

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

В.П. Середина

ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВ

Учебное пособие

*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»*

Томск
Издательский Дом Томского государственного университета
2015

УДК 631.4
ББК 40.3
С32

Середина В.П.

С32 Загрязнение почв : учебное пособие. – Томск :
Издательский Дом Томского государственного
университета, 2015. – 346 с.

ISBN 978-5-94621-489-6

В данном пособии изложены теоретические основы и практические аспекты химического загрязнения почв. Обсуждены источники загрязнения, общие закономерности распределения химических загрязняющих веществ в почвах. Рассмотрены важнейшие группы химических соединений и элементов, представляющих экологическую опасность – тяжелые металлы, нефть и нефтепродукты, соединения серы и азота, радионуклиды, биоциды, удобрения. Обсуждены пути их миграции, трансформации и аккумуляции в основных типах почв. Отдельное внимание уделено закономерностям, механизмам и последствиям влияния загрязняющих веществ на комплекс почвенных свойств и процессов, определяющих экологическое состояние и экологические функции почв, и их устойчивость к техногенным потокам. Даны общие представления о нормировании содержания загрязнителей и системе мониторинга загрязненных почв.

Учебное пособие предназначено для аспирантов, магистрантов и студентов вузов, обучающихся по специальностям почвоведение, экология, биология, география, природопользование, и всех, кто интересуется современными проблемами химического загрязнения почв.

УДК 631.4
ББК 40.3

Рецензенты:

доктор географических наук *А.Г. Дюкарев*,
доктор биологических наук *Н.Н. Терещенко*

ISBN 978-5-94621-489-6 © Середина В.П., 2015
© Томский государственный университет, 2015

ПРЕДИСЛОВИЕ

Состояние окружающей природной среды является одной из наиболее острых социально-экономических проблем, прямо или косвенно затрагивающих интересы каждого человека. Экологические проблемы по своим масштабам и значению относят к ряду глобальных проблем современности, которые не имеют государственных границ.

Для объективной оценки экологических последствий антропогенных изменений почв необходимо четко представлять экологическую роль почвы в биосфере. В настоящее время разработана новая концепция роли педосферы как геомембраны планеты. Согласно этим представлениям почва рассматривается как полупроницаемая земная оболочка, функционально в какой-то степени аналогичная биомембранам, способная избирательно отражать, поглощать либо пропускать и трансформировать энергетические и вещественные потоки между внутренними и внешними оболочками Земли.

Совершенно очевидно, что, несмотря на исключительную роль почвы как основного средства производства в земледелии, ее значение в жизни человека еще до конца не раскрыто. Прежде всего, почва все в большей мере предстает перед нами в качестве основной среды обитания всего органического мира на Земле. Почва – это особая полифункциональная система взаимодействия между наземными организмами и поверхностными горными породами в различных условиях климата, рельефа местности и хозяйственной деятельности человека (Добровольский, Никитин, 1990; 2000).

В настоящее время почва приобретает еще большее значение в жизни общества и природы как особая полифункциональная система взаимодействия природных и антропогенных факторов.

Загрязнение почв – один из наиболее опасных видов деградации земель. Это связано с рядом причин. Многие загрязняющие вещества способны к дальнему переносу от локальных источников загрязнения и к глобальному рассеянию. Концентрация их в различных природных средах регионов, удаленных от крупных промышленных центров, имеет тенденцию роста, и это не может не настораживать. Загрязняющие вещества способны непосредственно отрицательно влиять на живые организмы, в том числе на человека. Последствия воздействия многих из химических веществ полностью не изучены.

В предлагаемом учебном пособии на основе литературных источников и на материале собственных исследований изложены современные представления о специфике загрязняющих веществ в почвах и представлены результаты обширных и многоплановых исследований источников, форм и групп химических соединений и элементов, представляющих экологическую опасность. Детально рассматривается влияние на почву основных видов загрязнителей – тяжелых металлов, нефти и нефтепродуктов, кислых осадков, радионуклидов. Обсуждаются пути миграции, трансформации и аккумуляции загрязнителей в отдельных компонентах природной среды, в частности, почвах. Автор использовал довольно обширный опыт собственных научных многолетних исследований по изучению нефтяного загрязнения почв Западной Сибири и кислотного загрязнения почв.

Материалы, изложенные в пособии, направлены на формирование современного представления о химическом загрязнении почв, основных источниках, принципах и подходах к его изучению, что позволяет оценить общие закономерности поведения поллютантов в почвах различного генезиса и осветить вопросы их устойчивости. Особое внимание уделяется выявлению изменений в почвенных процессах и свойствах почв при различных видах химического загрязнения, оценке характера, степени и последствий нарушения почв в результате воздей-

ствия загрязнителей и организации почвенно-экологического мониторинга.

При изложении материала автор ставил своей целью не только дать необходимые знания о важнейших группах химических соединений и элементов, представляющих экологическую опасность, путях миграции, закономерностях трансформации и аккумуляции загрязнителей, но и обеспечить правильное понимание экономических и социальных проблем, обусловленных химическим загрязнением почв.

Учебное пособие «Загрязнение почв» не охватывает все аспекты этого важнейшего вопроса, однако будет полезным для студентов, магистрантов и аспирантов, готовящих себя к научной и производственной деятельности в области почвоведения, агрохимии, экологии, геоэкологии, природопользования, а также для широкого круга специалистов в области естественных наук.

1. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ЗАГРЯЗНЕНИИ ПОЧВ. КЛАССИФИКАЦИЯ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

В условиях растущей антропогенной деградации окружающей среды знания как об общих и специфических закономерностях распространения и аккумуляции различных загрязняющих веществ в природных средах разных регионов, так и о путях решения этих проблем необходимы для специалистов в области охраны биосферы.

Концентрация людских ресурсов на ограниченных площадях ведет к росту производства, в том числе производства продуктов питания, к увеличению количества отходов различных производств, как следствие – к усилению всех видов деградации экосистемы, особенно к ее загрязнению. Человеческое общество в условиях социально-экономического развития все более уверенно становится активным фактором формирования структуры и функционирования биосферы.

Растет интенсивность эксплуатации окружающей среды в интересах человека, все активнее используются природные богатства – атмосфера, водные пространства, новые земли. Эти акции, обеспечивая выполнение обществом множества разнообразных хозяйственных задач, на определенном этапе неизбежно сопровождаются негативными побочными экологическими явлениями. К ним относятся: 1) истощение природных ресурсов; 2) изменение природных ландшафтов; 3) загрязнение природной среды за счет рассеяния вещества в ходе различных производств и использования различных изделий; 4) изменение климата и нарушение теплового баланса планеты в связи с ростом потребления энергии (Мотузова, Карпова, 2013).

Человек и окружающая среда, так же как и любые живые организмы и окружающая их внешняя среда, – это компоненты экосистемы. В любой экосистеме они находятся в тесной взаимосвязи.

Связь эта создается и поддерживается постоянно действующими потоками вещества и энергии. Стабильность противоположно направленных потоков веществ и энергии в экосистеме – основа существования живых организмов. Почва, являясь центральным звеном экосистемы, испытывает, прежде всего, техногенные нагрузки. Центральное положение почвы в экосистеме и возможные пути поступления в нее химических загрязняющих веществ представлены на рис. 1.1.

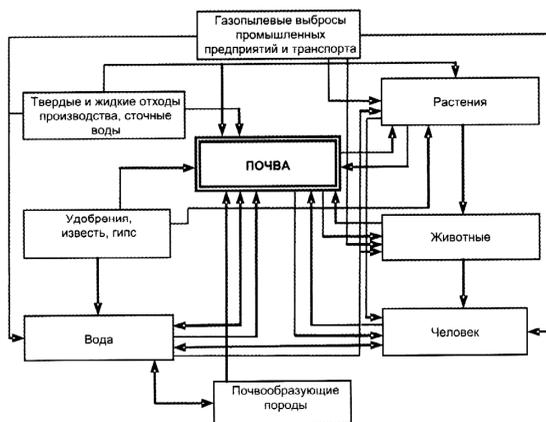


Рис. 1.1. Центральное положение почвы в экосистеме и возможные пути поступления в нее химических загрязняющих веществ (Панин, 2008)

Характер и степень влияния химических загрязняющих веществ на общую экологическую обстановку, отдельные биогеоценозы и компоненты биосферы неодинаковы в различных природных зонах и даже по отношению к отдельным видам животных и растений (Садовникова, 2008). Вследствие этого наряду с общими и закономерно обусловленными проявлениями опасных токсико-экологических ситуаций нередко возникают частные и локальные нарушения природной среды.

В последние два десятилетия резко возросла опасность химического загрязнения почв. Как указывает М.С. Панин (2008), загрязнением в узком смысле считается привнесение в какую-либо среду

новых, не характерных для нее физических, химических и биологических агентов или превышение естественного среднесуточного уровня содержания этих агентов в среде.

В толковом словаре по охране природы дается такое определение: «Загрязнение – все то, что находится не в том месте, не в то время и не в том количестве, какое естественно для природы, что выводит ее системы из состояния равновесия и отличается от обычно наблюдаемой нормы. Загрязнение может быть вызвано любым агентом (загрязняющим веществом), в том числе самым чистым. Загрязнение может возникать как в результате естественных причин (природное), так и под влиянием деятельности человека (антропогенное)».

С экологических позиций загрязнение означает не просто привнесение чуждых компонентов. В любом случае объектом загрязнения является элементарная структурная единица биосферы – биогеоценоз. Наличие чужеродных веществ обуславливает изменение эволюционно сложившихся режимов экологических факторов, что приводит к нарушению обменных и продукционных процессов, а следовательно, и к падению продуктивности биогеоценозов в целом. Загрязнение представляет собой комплекс «помех» в экологических системах, приводящий к их деградации.

С экологической точки зрения сущность загрязняющих воздействий более точно отражает определение, сформулированное Г.В. Стадницким и А.И. Родионовым (цит. по: Панин, 2008): «Загрязнение окружающей среды есть любое внесение в ту или иную экологическую систему (биогеоценоз) не свойственных ей живых или неживых компонентов или структурных изменений, прерывающих круговорот веществ, их ассимиляцию, поток энергии, вследствие чего снижается продуктивность данной экосистемы или она разрушается».

Загрязнение окружающей среды (Мотузова, Карпова, 2013) – это антропогенное привнесение в экосистему агентов различной природы, воздействие которых на живые организмы превышает природный уровень. В числе этих агентов могут быть как свойственные экосистеме, так и чуждые ей.

В соответствии с данным определением загрязнения классифицируют по виду воздействия, способу поступления действующих

агентов в окружающую среду и по характеру воздействия на нее. Выделяют следующие виды загрязнения окружающей среды:

1) механическое – загрязнение окружающей среды агентами, которые оказывают механическое воздействие (например, захламление мусором разных видов);

2) химическое – загрязнение химическими веществами, оказывающими токсическое действие на живые организмы или вызывающими ухудшение химических свойств объектов окружающей среды;

3) физическое – антропогенное воздействие, вызывающее негативные изменения физических свойств окружающей среды (тепловых, световых, шумовых, электромагнитных и др.);

4) радиационное – антропогенное воздействие ионизирующего излучения радиоактивных веществ, превышающее природный уровень радиоактивности;

5) биологическое загрязнение отличается большим разнообразием и включает: а) привнесение в экосистему чуждых ей живых организмов (животных, растений, микроорганизмов); б) поступление биогенных веществ; в) привнесение организмов, вызывающих нарушение баланса популяций; г) антропогенное нарушение исходного состояния присущих экосистеме живых организмов (например, массовое размножение микроорганизмов или негативное изменение их свойств).

Химическое загрязнение представляется наиболее опасным, его негативное действие на живые организмы закрепляется на генетическом уровне, загрязняющие вещества вызывают глобальный эффект.

Среди химических загрязняющих веществ различают минеральные и органические соединения. Все они поступают с различными бытовыми и производственными отходами: с продуктами сгорания ископаемого топлива и продуктами внутреннего сгорания транспортных средств, отходами металлургии, химических производств, пищевой промышленности и животноводства, с шахтными отвалами и терриконами, с продуктами нефтедобычи и нефтепереработки, с пестицидами и удобрениями, аварийными сбросами в акватории, с бытовыми стоками и мусором и пр.

Среди загрязняющих веществ выделяются вещества, встречающиеся в природе и чуждые ей. К опасным для живых организмов или загрязняющим их относят только в том случае, когда они поступают в окружающую среду в количествах, превышающих их региональные фоновые уровни.

Все загрязняющие вещества можно классифицировать по следующим основным признакам: 1) химическая природа вещества (органические, минеральные, естественного или искусственного происхождения); 2) токсичность для живых организмов; 3) технофильность; 4) характер воздействия на почву; 5) источники поступления в окружающую среду; 6) режим поступления в окружающую среду; 7) фазовое состояние; 8) дальность распространения.

Количество поступающих в экосистему химических веществ из антропогенных источников зависит от степени вовлечения их человеком в производственный процесс. Высокоинформативным показателем потребления химических элементов человеком является технофильность (Перельман, 1975). Коэффициент технофильности определяется как отношение средней ежегодной мировой добычи элемента (в тоннах) к кларку этого элемента в литосфере. Чем интенсивнее элемент вовлечен в использование человеком, тем выше уровень этого показателя (табл. 1.1).

Таблица 1.1

Коэффициенты технофильности различных химических элементов (Перельман, 1975)

Элемент	Коэффициент технофильности	Элемент	Коэффициент технофильности
C (уголь, нефть)	10^{11}	I, W, U, Ni, F, Ba, Mn, Fe, P	10^8
Bi, Hg, Sb, Cu, Cl	10^{10}	Pt, Na, K, B, Co, Zr	10^7
Ca, Se, Ag, As, Mo, Sn, Cr, Zn, S	10^9	Al, Mg, Ge, Be, Li, V, Sr	10^6

При равных объемах потребления химических элементов коэффициент технофильности тем выше, чем ниже его содержание в литосфере. Показатель технофильности динамичен, его изменение со временем связано с развитием производства, науки и техники.

Наибольший уровень технофильности установлен для углерода, основного компонента органических веществ. Углеродсодержащие природные органические вещества составляют основу различных видов топлива. Уголь, нефть, газ, будучи аккумуляторами солнечной энергии, во все времена активно использовались как топливо. Высокий показатель технофильности у многих элементов, которые содержатся в горных породах в низких количествах, но широко применяются в различных производствах (Bi, Sb, Pb, Mo, W, Sn, N, Cr, Cu, S, Zn, P, Ca).

Особое внимание с экологической точки зрения привлекают ксенобиотики – вещества, не свойственные живой природе. По своей структуре они чужды природе и получены в результате химического синтеза. Среди них могут быть вещества, близкие к природным, например ароматические вещества, используемые в парфюмерии, или перетроиды, близкие к природным инсектицидам, а также вещества, не имеющие аналогов в природе. Особую группу составляют радиоактивные вещества. Опасность их для живых организмов связана не с химическим действием, а с действием ионизирующего излучения, возникающего при их распаде. Из большого числа разнообразных химических веществ, поступающих в окружающую среду из антропогенных источников (в настоящее время в мире производится около 80 тыс. видов химических продуктов), особое место занимают тяжелые металлы.

Химические вещества классифицированы по степени их опасности для экосистемы. Класс опасности химических веществ устанавливается по ряду показателей. В нашей стране эти показатели определены ГОСТ 17.4.1.02-83 (табл. 1.2).

Класс опасности устанавливается при его соответствии не менее чем трем показателям из шести, приведенных в табл. 1.2. Важнейшим является показатель токсичности ЛД₅₀. Он показывает летальную дозу препарата в мг действующего вещества на 1 кг живого веса, вызывающую гибель 50% подопытных животных.

На основании этих показателей выделено три класса загрязняющих веществ (табл. 1.3).

Перечни опасных химических веществ для различных природных сред сходны в разных странах. В Программе СКОПЕ (ООН)

наиболее опасными элементами названы Cd, Pb, Hg, As. В программе США по окружающей среде контролю в водах подлежат Sb, As, Ba, Be, Cd, Cr, Cu, Fe, Zn, Hg, Ni, Ag. В воздухе контролируется содержание As, Be, Cd, F, Pb, Hg. Эти же вещества контролируются в почве.

Таблица 1.2

**Показатели определения класса опасности химических веществ
(ГОСТ 17.4.1.02-83)**

Показатели	Норма для классов опасности		
	1	2	3
Токсичность (ЛД50)	200	200–1000	>1000
Устойчивость в почве, мес.	12	6–12	>6
Устойчивость в растениях, мес.	3	1–3	<1
ПДК в почве, мг/кг	0,2	0,2–0,5	>0,5
Влияние на пищевую ценность сельскохозяйственных продуктов	Сильное	Умеренное	Нет
Миграция	Сильная	Умеренная	нет

Таблица 1.3

Классы загрязняющих веществ (ГОСТ 17.4.1.02-83)

Класс	Степень опасности	Элемент, вещества
1	Высокоопасные	As, Cd, Hg, Pb, F, Zn, бенз(а)пирен
2	Умеренно опасные	B, Cu, Ni, Mo, Co, Sb, Cr
3	Малоопасные	Ba, Mn, V, W, Sr, ацетофенон

В соответствии с материалами Международной конвенции об оценке воздействия на окружающую среду в трансграничном контексте к экологически опасным отнесены следующие виды производств и объектов:

- атомная промышленность (установки, предназначенные для производства обогащенного ядерного топлива, регенерации отработанного ядерного топлива или сбора, удаления и переработки радиоактивных отходов);
- энергетика (атомные, гидравлические и тепловые электростанции, крупные установки для сжигания топлива);
- черная и цветная металлургия (установки для доменного, мартеновского производств, предприятия черной и цветной метал-

лургии, машиностроительные и металлообрабатывающие предприятия);

- нефтехимия, нефте- и газопереработка;
- химическая промышленность (химические комбинаты, производство асбеста, стекла, минеральных удобрений, пестицидов и др.);
- добыча полезных ископаемых;
- транспортировка нефти и газа, продуктов их переработки;
- производство целлюлозы, бумаги, картона;
- транспортировка, хранение, утилизация и захоронение токсичных и ядовитых отходов;
- производство, хранение, транспортировка и уничтожение боеприпасов, взрывчатых веществ и ракетного топлива;
- крупные склады для хранения нефтяных, нефтехимических, химических продуктов, пестицидов;
- строительство дорог, автострад, трасс для железных дорог дальнего сообщения, аэропортов с длиной посадочной полосы более 2 км;
- сельскохозяйственные объекты (животноводческие комплексы и птицефабрики, мелиоративные системы);
- крупные водозаборы поверхностных и подземных вод;
- крупные плотины и водохранилища, вырубка лесов на больших площадях;
- легкая промышленность (фабрики по очистке, отбеливанию шерсти, кожевенные заводы, красильные фабрики).

Кроме указанных стационарных источников возможных негативных воздействий на окружающую природную среду, несомненную экологическую опасность, особенно в больших городах, представляет автотранспорт, газовые выбросы которого, возрастая с каждым годом, составляют значительную долю поступающих загрязнений.

Для оценки меры экологической опасности различных химических воздействий (индивидуальных или комплексных) на основе экспертных оценок их классифицируют по стресс-индексам (табл. 1.4).

Таблица 1.4

Стресс-индексы некоторых загрязняющих веществ

Загрязняющие вещества	Стресс-индекс
Пестициды	140
Тяжелые металлы	135
Отходы АЭС	120
Твердые токсические отходы	120
Металлсодержащие аэрозоли	90
Вещества сточных вод	85
Диоксид серы	72
Нефть (разливы)	72
Сопутствующие вещества удобрений	63
Органические бытовые отходы	48
Оксиды азота	42
Радиоактивные отходы (в хранилищах)	40
Городской мусор	40
Фотохимические оксиданты	18
Летучие углеводороды	18
Оксид углерода	12

Руководитель токсикологической группы Программы МАБ Ф. Кorte в число наиболее опасных химических веществ (стресс-индикаторов) включил пестициды, тяжелые металлы, оксиды углерода и азота.

Знания о масштабах загрязнения почв и оценка влияния загрязняющих веществ на человека и на биосферу в целом необходимы для выработки в обществе навыков рационального природопользования.

2. ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ

В настоящее время одним из актуальных вопросов экологии и охраны природы является исследование последствий загрязнения объектов окружающей среды, в том числе почв, химическими веществами. Экологические и экономические ущербы от химического загрязнения почв и сельскохозяйственной продукции огромны. Однако и сейчас экологические последствия химического загрязнения почв изучены недостаточно. Знание особенностей воздействия химических веществ на биологические процессы в почве и механизмов устойчивости почв и растений к загрязнению должно стать основой для разработки методов предотвращения негативных последствий загрязнения.

Тяжелые металлы (ТМ), как отмечается в ряде работ (Садовникова, 2008; Водяницкий, 2013; Мотузова, Карпова, 2013), играют важную роль в обменных процессах, но в высоких концентрациях вызывают загрязнение почв, отрицательно воздействуют на экосистемы. Понятия «тяжелые металлы» и «микроэлементы» близки. Микроэлементы могут иметь природное и техногенное происхождение, но для экзогенных элементов термин «микроэлементы» не применяется. В таких случаях их называют тяжелыми металлами. В химии четко определено понятие «металлы», к ним отнесена большая часть известных элементов (82 из 107), описаны их специфические химические и физические свойства. Однако критерии отнесения химических элементов к тяжелым металлам используют разные. В одних определениях к тяжелым металлам относят более 40 химических элементов периодической таблицы Д.И. Менделеева, масса атомов которых выше 50 атомных единиц, другие называют тяжелыми металлами все металлы, за исключением щелочных (Na, K) и щелочно-земельных (Ca, Mg). Согласно одним определениям, к тяжелым металлам относят химические элементы с плотностью более $4,5 \text{ г/см}^3$, согласно другим – с плотностью более 8 г/см^3 .

Таким образом, в число тяжелых металлов попадают элементы V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Te,

W, Hg, Pb, Bi, включающие наряду с металлами и металлоиды (As, Se, Mo, Sb, Bi, Te, V). Так термин «тяжелые металлы» стал собирательным, утилитарным и утратил свою точность и строгость для широкого употребления. К очень токсичным отнесены Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Ag, Cd, Au, Hg, Pb, Sb, Pt.

2.1. Химия и источники тяжелых металлов в почве

По мнению Г.В. Мотузовой (1988), под химическим загрязнением почв следует понимать накопление в почве химических веществ антропогенного происхождения в таких количествах, которые представляют опасность для живых организмов. Опасная ситуация создается тогда, когда химические вещества в почве накапливаются в составе подвижных соединений, которые могут непосредственно усваиваться растениями на месте загрязнения, либо переходить в состав атмосферы или гидросферы, а затем поступать в живые организмы, отравляя их, либо переноситься водными потоками в зоны аккумуляции, оказывая прямое или косвенное вредное воздействие на организмы.

Источники поступления тяжелых металлов в почву делятся на природные и техногенные (Колесников, 2006). Природными источниками являются выветривание горных пород и минералов, эрозионные процессы, вулканическая деятельность. Основные техногенные источники опасных тяжелых элементов (Водяницкий, 2013) представлены: 1) аэральными выпадениями из стационарных источников и средств передвижения; 2) гидрогенным загрязнением от поступающих в водоемы промышленных сточных вод; 3) осадками сточных вод; 4) органическими и минеральными удобрениями и средствами защиты растений; 5) отвалами золы, шлаков, руд, шламов и др.

Как утверждают В.В. Ковальский (1970) и В.Б. Ильин (1991), источниками тяжелых металлов являются горные породы, на продуктах выветривания которых сформировались почвы. Насыщенность горных пород разного происхождения тяжелыми металлами существенно различается (табл. 2.1).

Таблица 2.1

**Содержание тяжелых металлов в кислых
и основных породах, мг/кг (Ильин, 1991)**

Элемент	Средний гранит	Средний базальт	Элемент	Средний гранит	Средний базальт
Ti	2 400	6 700	Ni	4	150
Mn	400	1 500	Sn	3	1
Sr	285	465	Co	2	48
Zr	140	110	Mo	2	1
V	40	250	As	1,5	2
Pb	30	5	Tl	1	0,1
Cr	10	200	Cd	0,2	0,2
Cu	10	100	Ag	0,04	0,1

Таблица 2.2

**Оценки средних содержаний (кларки)
тяжелых металлов, мг/кг (Ильин, 1991)**

Элемент	В гранитном слое (Беус и др., 1976)	В земной коре в целом	
		По А.П. Виноградову (1962)	По Тэйлору (1964)
Hg	0,033	0,08	0,08
Se	0,14	0,05	0,05
Cd	0,16	0,13	0,2
Sb	0,20	0,5	0,2
Mo	1,3	1,1	1,5
Tl	1,8	1,0	0,43
As	1,9	1,7	1,8
Sn	2,7	2,5	2,0
Co	7,3	18	25
Pb	16	16	12,5
Cu	22	47	55
Ni	26	58	75
Zn	51	83	70
V	76	90	135
Sr	230	340	375
Cr	340	83	100
Mn	700	1000	950
Ti	3300	4500	5700

Граниты по сравнению с базальтами обеднены большинством тяжелых металлов. Исключение составляют свинец, молибден, сурьма и теллур.

Разные авторы приводят неодинаковые оценки средних содержаний (кларков) одних и тех же элементов (табл. 2.2), что вполне естественно, поскольку является следствием различий в объеме и составе выборки.

Кроме горных пород, микроэлементы в почву могут поступать с метеоритной и космической пылью, морскими брызгами, из океана (Якушевская, 1973). Как отмечает В.И. Титова с соавторами (2001), в составе почв микроэлементы частично закрепляются в форме устойчивых в конкретных условиях первичных минералов. Для почв характерно присутствие наряду с остаточными первичными минералами продуктов их трансформации – вторичных силикатов и несиликатных (свободных) соединений железа, алюминия, марганца, представленных преимущественно их оксидами, гидроксидами.

Возможно присутствие карбонатов в условиях, способствующих их образованию. Также обязательны для почв органические, в том числе гумусовые вещества. Все эти минеральные и органические вещества удерживают ионы микроэлементов с различной прочностью связи. С экологической точки зрения важно, как прочно удерживаются микроэлементы. Прочная связь их с силикатными и несиликатными минералами, с органическими веществами (в структуре названных компонентов) способствует ограничению как водной, так и биогенной миграции микроэлементов. Непрочная связь с этими же компонентами (в обменной, сорбированной, комплексной форме), напротив, обеспечивает их переход в миграционно-способное состояние. Непрочно связанные с почвенными компонентами соединения тяжелых металлов по этой причине называют «подвижными соединениями».

Как и другие химические элементы, микроэлементы присутствуют в почвенном растворе. Находятся они в растворе в форме свободных ионов, аквакомплексов, комплексов с минеральными и органическими лигандами. В составе почвенного воздуха присутствуют соединения ряда микроэлементов (ртуть, мышьяк, селен), образующиеся под влиянием микроорганизмов.

К техногенным источникам относятся добыча и переработка полезных ископаемых, сжигание топлива, влияние автотранспорта, сельского хозяйства и т.д. (табл. 2.3).

Основные источники загрязнения почвы (Орлов, Васильевская, 1994)

Промышленность и энергетика	Твердые промышленные отходы; сточные воды; выбросы в атмосферу; радиоактивные отходы
Добыча полезных ископаемых	Пустая порода в отвалах и хвостохранилищах; запыление атмосферы; сточные воды (включая шахтные); запыление окружающих территорий
Транспорт	Выхлопные газы в атмосфере; потери при транспортировке руд, горючего, химикатов; остатки смазочных масел и других нефтепродуктов
Сельское хозяйство	Минеральные удобрения; мелиоранты; оросительные воды; стоки и твердые отходы животноводческих комплексов; биоциды разных видов; структурообразователи; соленые грунтовые воды
Коммунальное хозяйство	Дымовые газы; бытовые твердые отходы; бытовые химикаты

Основными источниками тяжелых металлов являются преимущественно отходы промышленности, энергетики, транспорта (Садовникова и др., 2008; Андрианова, 2010).

Промышленность представлена следующими основными отраслями: черная и цветная металлургия, химическая, целлюлозно-бумажная, строительная, машиностроительная, легкая и пищевая, энергетическая, нефтехимическая и нефтеперерабатывающая. Предприятия каждой отрасли производят отходы, для которых характерен специфический набор загрязняющих веществ.

Отходы поступают в форме твердых (терриконы, отвалы), жидких (отстойники), газообразных (аэрозоли) выбросов. Аэрозольное загрязнение наиболее мощное. С аэрозольным переносом химических веществ связано формирование потоков этих веществ и соответственно уровни загрязнения окружающей среды: локальный, региональный, глобальный. Загрязняющие вещества в атмосфере под влиянием антропогенных факторов перемещаются более активно, чем под влиянием естественных условий.

Вклад антропогенных источников поступления тяжелых металлов становится сопоставимым с природными источниками. Вещественный состав пылевой фракции аэрозолей неоднородный. Это обусловлено разнообразием источников формирования пыле-

ватой фракции аэрозолей в природных и техногенных условиях. Источники формирования состава пылеватой фракции атмосферы:

а) пылеватые частицы почвы, поднятые с ее поверхности воздушными потоками, состав их близок к составу почв региона;

б) аэрозольные выбросы отходов промышленной и коммунально-бытовой деятельности локального и регионального уровней, состав их определяется видом и технологией производства;

в) продукты глобального переноса веществ.

В пылеватых фракциях природных ландшафтов преобладают литофильные элементы. В промышленных центрах запыленность воздуха возрастает в 5–10 раз и более. Техногенная пыль содержит Hg, Zn, Sn, Cd, As в количествах, на порядки превышающих природный уровень. Загрязнение меняет природное соотношение элементов в атмосфере. Возможно формирование потока пыли с преобладанием техногенных элементов над литофильными на порядок и более.

Техногенное поступление тяжелых металлов с промышленными отходами. Наблюдения в загрязненных регионах свидетельствуют, что предприятия по выплавке цветных металлов (алюминиевые, медно-цинковые, свинцово-плавильные, никелевые, титано-магниевого, ртутные и др. заводы) являются самыми мощными поставщиками отходов, обогащенных металлами, а нередко и неметаллами. Загрязнены ими также отходы предприятий по переработке цветных металлов: радиотехнические, электротехнические, приборостроительные, гальванические и пр.

В пыли металлургических производств, заводов по переработке руд концентрация Pb, Zn, Bi, Sn может быть повышена по сравнению с литосферой на несколько порядков, концентрация Cd, V, Sb – в десятки тысяч раз, Cd, Mo, Pb, Sn, Zn, Bi, Ag – в сотни раз. Отходы предприятий цветной металлургии, заводов лакокрасочной промышленности и железобетонных конструкций обогащены ртутью. В пыли машиностроительных заводов повышена концентрация W, Cd, Pb. Так формируются техногенные ассоциации химических элементов.

Отвалы золы, шлаков, руд, шламов служат причиной загрязнения почв и почвенно-грунтовых вод. Содержание тяжелых метал-

лов / металлоидов здесь может быть очень высоким. Так, Cr поступает в почву и воды из рудных отвалов, феррохромового шлака, металлического лома. В осадках очистных сооружений гальванических производств содержание Cr может достигать 150 000 (Пахненко, 2010), Ni – до 6 000, Cu – 11 000 и Cd – до 1 600 мг/кг (Алтухова, 2010). Почвы вблизи таких отвалов сильно загрязнены. Ni, Cu, As, V, Cr, Se попадают в почву из золотоотвалов.

Техногенное поступление тяжелых металлов с отходами энергетики. Производство энергии связано с работой угольных и мазутных электростанций. Отходы поступают в разном фазовом состоянии. Загрязнение происходит при газообразном рассеянии отходов и золы уноса тепловых ТЭЦ, при выбросах мазутных ТЭЦ, а также за счет твердых отходов (зола, шлаки) и сточных вод угольных ТЭЦ. Предприятия энергетики производят самые большие массы отходов. В крупных промышленных городах отходы от сжигания топлива по объему приближаются к сумме отходов от бытовых и промышленных источников.

В городскую канализацию поступает огромное количество переработанного органического вещества, которое собирают на очистных сооружениях в виде осадков сточных вод. Объем этих городских отходов растет по мере развития урбанизации, их складирование и хранение представляет все обостряющуюся проблему. 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, 2008; Чемерис, 2007). При бесконтрольном длительном внесении осадков сточных вод в одном из пригородов в Китае содержание в почвах Cu возросло в 3–4 раза, Cr, Ni, As – в 2 раза, Cd – в 10 раз, Hg – в 125 раз.

Состав отходов предприятий энергетики отличается преобладанием анионогенных элементов и их более низкими коэффициентами концентрирования по сравнению с отходами предприятий черной и цветной металлургии. Велика в них доля сернистых соединений. Одна крупная ТЭЦ выбрасывает в атмосферу до 500 т сернистых веществ и пыли, 10% которых обнаруживается в радиусе 5 км от источника.

Зола углей по сравнению с литосферой обогащена В (в 16–20 раз более), F, Mo, As (в 5–10 раз). Аккумулируются и металлы (Pb, W, Ba, Zn, Cu, Cr, Sn), но в значительно меньшей степени (1,5–3), чем в отходах металлургических заводов.

Поступление тяжелых металлов в окружающую среду с отходами транспорта. Выхлопные газы автомобилей загрязняют окружающую среду свинцом. Свинец долгое время добавляли в бензин в форме тетраэтилсвинца в качестве антидетонатора. При использовании его каждая машина в год выделяет около 1 кг свинца.

С выхлопными газами автотранспорта на поверхность земли выбрасывалось 260 тыс. т свинца ежегодно, что почти в три раза превышает его количество, поступающее с отходами металлургических предприятий. В настоящее время во многих развитых странах этилированный бензин не используется. В России применение этилированного бензина запрещено с 2003 г.

Аэрозольные выбросы – доминирующая форма загрязняющих веществ, поступающих из различных источников. Соотношение в них пылевой и газовой составляющих обуславливает, как правило, реакцию осадков и состав выпадений. Имеется опыт классификации аэрозольных выпадений. По анионному составу выпадений выделяют классы выпадений, по катионному – виды выпадений. Принадлежность выпадений к определенному роду устанавливается по доминирующим в выпадениях металлам. Поступившие в атмосферу из техногенных источников загрязняющие вещества распределяются в ландшафте под влиянием природных факторов. Основные факторы, обуславливающие локальное загрязнение любой из природных сред: состав отходов, состояние отходов, способ поступления отходов в окружающую среду, высота труб предприятий, расстояние от источника загрязнения, роза ветров, рельеф, свойства почв. Соотношение влияющих факторов различное.

Аэральные загрязненные почвы распространены не только в России, но и в Европе, США, Канаде, Австралии, а в последние годы и в Китае (Pan, 1984). Аэральным выбросам в России уделяется основное внимание, в связи с чем в настоящее время очистка воздушных выбросов от стационарных источников достигла заметных

успехов. Это связано как с заменой устаревшей пирометаллургической технологии, так и с установкой современных фильтров (Кайгородова, Смирнов, 2007).

Ю.Н. Водяницкий (2008), изучая закономерности распределения тяжелых металлов и их свойства в почвах, отмечает, что гидrogenное загрязнение может быть более опасным, чем аэротехногенное. Во-первых, хотя неочищенные сточные воды, попадающие в малые реки, загрязняют ограниченные массы почв, но с высокой концентрацией поллютантов, тогда как при аэрогенном загрязнении выбросы рассеиваются на большой территории. Во-вторых, аллювиальные почвы обогащаются природно-техногенными осадками за счет взвесей, загрязненных тяжелыми металлами и металлоидами (Варва, 2010; Водяницкий, 2010). Особенно актуальна эта проблема для сельскохозяйственных аллювиальных почв европейской части России (Можайский, 2008). Загрязненные наилки включают частицы угля, сажи, цветных металлов, руды, шлаков, магнитных сферул, стекла и т.п.

Неочищенные сточные воды, используемые для орошения в засушливых странах, сильно загрязняют почву (Al-Nakshabandi, 1997). Это загрязнение приобрело большие масштабы в ходе индустриализации Китая; тяжелые металлы (особенно Cd и Hg) загрязнили почвы во многих провинциях востока страны. В Китае особенно ухудшилось качество почв из-за бесконтрольности полива сточными рудничными водами.

Загрязнение почв в результате сельскохозяйственной деятельности. Сельскохозяйственные земли, помимо загрязнения через атмосферу, загрязняются тяжелыми металлами еще и специфически, при применении пестицидов, минеральных и органических удобрений (табл. 2.4).

Серьезным источником загрязнения служат фосфориты, в которых отмечено высокое содержание Cd. За счет внесения фосфатов почвы Китая получили 37 т Cd. 80% кадмия в пахотные почвы Австралии поступило от фосфорных удобрений. Внесение больших доз минеральных удобрений (в дозе 120 кг/га) привело в одном из хозяйств Тюменской области к превышению ПДК кадмия в 12 раз (Скипин, 2007).

Таблица 2.4

**Сельскохозяйственные источники загрязнения почв тяжелыми металлами
(Андрианова, 2010)**

Элемент	Поступление поллютантов при орошении сточными водами, мг/кг сухой массы					
	As	2–26	2–1 200	0,1–24,0	2,2–120	3–25
Cd	2–1 500	0,1–170	0,04–0,1	0,05–8,5	0,3–0,8	–
Co	2–260	1–12	0,4–3,0	5,4–12	0,3–24	–
Cr	20–40 600	66–245	10–15	3,2–19	5,2–55	–
Cu	50–3 300	1–300	2–125	1–15	2–60	12–50
Hg	0,1–55	0,01–1,2	0,05	0,3–2,9	0,09–0,2	0,8–42
Mn	60–3 900	40–2 000	40–1 200	–	30–550	–
Mo	1–40	0,1–60	0,1–15	1–7	0,05–3	–
Ni	16–5 300	7–38	10–20	7–34	7,8–30	–
Pb	50–3 000	7–225	20–1 250	2–27	6,6–15	60
Se	2–9	0,5–25	0,08–0,1	–	2,4	–
Sn	40–700	3–19	0,5–4,0	1,4–16,0	3,8	–
Zn	700–49 000	50–1 450	10–450	1–42	15–250	1,3–25

Дополнительным источником тяжелых металлов (в особенности меди) может быть навоз (McGrath, 2000).

В работе (Андрианова, 2010) приводятся некоторые наглядные примеры антропогенного влияния на круговорот элементов. Техногенное поступление в биосферу ряда металлов значительно превосходит природное. Глобальное выделение Pb из природных источников составляет 12 тыс. т в год, антропогенная эмиссия – 332 тыс. т в год. Вклад техногенного Cd составляет около 84–89%, Cu – 56–87%, Ni – 66–75%, Hg – 58% от количества металла, выделяемого природными источниками. Из мирового антропогенного потока этих элементов 26–44% приходится на Европу, а на долю европейской территории бывшего СССР – 28–42% от всех выбросов в Европе.

Основное количество тяжелых металлов поступает в окружающую среду в результате высокотемпературных процессов: черная и цветная металлургия, обжиг цементного сырья, сжигание минерального топлива и др. Наиболее мощные ореолы рассеяния тяжелых металлов возникают вокруг металлургических предприятий в результате выбросов в атмосферу. Максимальное загрязнение поч-

вы наблюдается в зоне до 5 км от предприятия, 10–30% от общего количества металла в выбросе распространяется на расстояние более 10 км. В составе выбросов преобладают оксиды.

При сжигании угля, нефти, сланцев вместе с дымом в атмосферу поступают элементы, содержащиеся в этих видах топлива. Каменный уголь содержит Ce, Cr, Pb, Hg, Ag, Sn, Ti, U, Ra и другие металлы. Ежегодно только при сжигании угля в атмосферу выбрасывается урана в 60 раз больше, чем может быть включено в естественный биогеохимический цикл, кадмия – в 40 раз, иттрия и циркония – в 10, олова – в 3–4, ртути – в 8 700 раз больше (54% эмиссии Hg поступает в результате сжигания угля). На эти выбросы приходится около 90% эмиссии Cd, Hg, Sn, Ti, Zn в атмосферу.

Пары металлической ртути в тропосфере существуют около 0,5–2 лет (их содержание в континентальной атмосфере составляет 1–4 нг/м³). Они могут частично переходить в водную фазу атмосферных аэрозолей, где могут происходить процессы окисления или восстановления ртути. Соединения двухвалентной ртути находятся в атмосфере всего несколько суток, поскольку они легко растворяются и вымываются осадками.

Среди наиболее активных источников поступления ТМ выделяются крупные индустриально развитые города. Металлы сравнительно быстро накапливаются в почвах городов и крайне медленно из них выводятся при выщелачивании, потреблении растениями, эрозии. Период полуудаления (удаления половины от начальной концентрации) варьирует от десятилетий до тысячелетий: для Zn он составляет 70–510 лет, Cd – 13–1 100 лет, Cu – до 310–1 500 лет, Pb – 770–5 900 лет.

Отмечаются следующие этапы трансформации антропогенных выбросов тяжелых металлов в почве (Андрианова, 2010). Первым этапом трансформации оксидов тяжелых металлов в почвах является взаимодействие их с почвенным раствором. Находясь в такой простой системе, как вода в равновесии с CO₂ атмосферного воздуха, оксиды тяжелых металлов подвергаются изменениям и существенно различаются по своей устойчивости. Так, оксид цинка (ZnO) наиболее стабилен и менее растворим по сравнению с оксидами свинца и кадмия (PbO и CdO). Его растворимость при pH 4–8

более чем в 100 раз ниже, чем растворимость PbO, и почти в 10^4 раз ниже, чем CdO. В отличие от оксида цинка, оксиды свинца и кадмия неустойчивы в воде и преобразуются в гидроксиды, карбонаты и гидрокарбонаты свинца, карбонат кадмия.

Из малорастворимых соединений в почве помимо карбонатов возможно и образование фосфатов металлов.

После растворения неустойчивых оксидов может происходить адсорбция ионов металлов на присутствующих в почве органических веществах, глинистых частицах, гидроксидах железа (рис. 2.1).

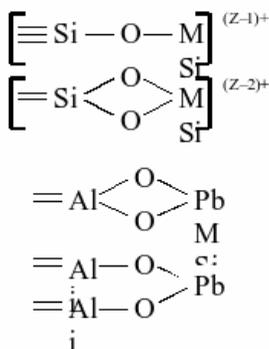


Рис. 2.1. Примеры соединений металлов с поверхностными OH группами (Андрианова, 2010)

В этих процессах тяжелые металлы проявляют различную способность к поглощению, зависящую как от свойств металла, так и от свойств функциональных групп компонентов почвы, связывающихся с ним. При взаимодействии ионов с нерастворимыми компонентами почвенного гумуса возможно образование как относительно непрочных связей, допускающих катионный обмен, так и прочных внутрикомплексных связей, обеспечивающих выход металлов из миграционных потоков.

Для черноземов содержание металлов, связанных с органическим веществом, составляет 25% (Zn) и 30% (Cu) от общего количества цинка и меди в этом почвенном горизонте. В других типах почв содержание подобных форм металлов значительно меньше.

Еще большие массы тяжелых металлов (около 50% от общего содержания) аккумулированы на гидроксидах железа в виде более прочных комплексов, образующихся по механизму хемосорбции. Часть металлов связывается с глинистыми минералами (гидроксидами алюминия, алюмосиликатами и др.) (см. рис. 2.1). В этом случае имеют место как прочные хемосорбционные связи, так и связи, допускающие катионный обмен.

Обменные формы тяжелых металлов, связанные как с минеральным, так и с органическим веществом, составляют незначительную часть от общей массы металлов, находящихся в почве.

2.2. Химические соединения и формы нахождения металлов в почвах

Систему соединений химических элементов в почвах делят на три взаимосвязанные группы (Мотузова, 1999):

1) соединения почвенного раствора (свободные ионы, гидрооксо- и аквакомплексы, комплексы с органическими и неорганическими лигандами, ионные пары, ассоциаты, конденсированные формы);

2) подвижные соединения твердых фаз (гидроксиды, легкорастворимые соли, сорбированные и обменные формы);

3) прочносвязанные соединения (труднорастворимые соли – силикаты, фосфаты и др.), оксиды, окклюдируемые и неосажденные формы.

Для большинства микроэлементов наиболее распространенной формой является нахождение в твердой фазе, решетках алюмосиликатов, силикатов и др. обычных минералов почв в виде изоморфной смеси. Например, в калиевых слюдах – Rb, Cs, Sr, Ba, в карбонатах – Ca и Mg, Tg и F и т.п. По мере разрушения кристаллических решеток минералов при выветривании эти элементы частично переходят в растворы, частично сорбируются глинистыми минералами, находящимися в почвах (Виноградов, 1956). Г.В. Мотузова (1999) обращает внимание на влияние пород на микроэлементный состав почв. Механизм такого влияния выявили благода-

ря анализу закономерностей изменения прочносвязанных соединений. Степень связи микроэлементного состава почв и пород обусловлена как исходным минералогическим составом пород, так и свойствами самих элементов и почвенно-химическими условиями.

Важное значение имеет длительность выветривания и почвообразования, глубина трансформации исходного материала. Чем моложе почва, тем сильнее связь ее состава с породой.

Иными словами, как указывает А.П. Виноградов (1956), характер материнских пород определенным образом влияет на содержание микроэлементов в почвах, развитых на этих породах. Почвы, формирующиеся на кислых породах, обогащены Li, Rb, Cs, Sr, Ra и другими элементами и относительно бедны Ni, Co, Cu и т.д. Почвы, развитые на основных породах, обычно обогащаются Ni, Cu, Co и тому подобными элементами, характерными для пород основной магмы, и содержат в меньших количествах Li, Rb, Ra.

Ведущие почвообразовательные процессы оказывают непосредственное влияние на содержание и распределение микроэлементов по почвенному профилю (табл. 2.5).

Таблица 2.5

Главные типы почвообразовательных процессов и тенденции поведения в них микроэлементов (А. Кабата-Пендиас, Х. Пендиас, 1989)

Процесс	Поведение микроэлементов в поверхностном слое почв	
	Накопление	Миграция
Оподзоливание	Co, Cu, Mn, Ti, V, Zr (в иллювиальном горизонте)	B, Ba, Br, Cd, Cr, I, Li, Mn, Rb, Se, Sr, V, Zr
Аллитизация	Co, Mn, Mo, V (в глеевом горизонте)	B, Ba, Br, Cu, I, Se, Sr
Сиаллитизация	B, Ba, Cu, Mn, Se, Sr	—
Латеритизация	B, Ba, Cu, Co, Cr, Ni, Sr, Ti, V	—
Осолонцевание	B, Bo, Cr, Cu, Mo, Ni, Se, Zn, V	—
Гидроморфные образования	B, Ba, Co, Cu, I, Mn, Mo, Se, Sr, U (в органическом горизонте)	B, Br, Co, Cu, Mn, Ni, U, V

Важную роль в накоплении тяжелых металлов играют комплексы вторичных минералов с органическим веществом и гидроксидами Fe и Al. Например, адсорбционные возможности монтморил-

лонита по отношению к кадмию резко возрастают, когда его частицы покрыты пленкой гуминовой кислоты и гидроксидов Fe и Al. Опытным путем авторами выяснено, что кадмий удерживается комплексом гидрокси-монтмориллонита более прочно, чем органо-минеральными.

На содержание тяжелых металлов оказывает большое влияние органическое вещество почв. А. Кабата-Пендиас (1989) отмечает, что благодаря относительно плохой растворимости комплексов гуминовых кислот с тяжелыми металлами, особенно в кислой среде, эти комплексы можно рассматривать как органический запас тяжелых металлов в почве. Органическое вещество может действовать как важный регулятор подвижности микроэлементов в почвах. Симптомы дефицита в растениях, произрастающих на осушенных верховых и низовых торфяниках (гистосолях), могут быть результатом сильного удержания Cu, Zn, Mo и Mn нерастворимыми гуминовыми кислотами. Сильная фиксация Cu в почвах, богатых гумусом, – обычное явление; внесение органических веществ в почву повышает количество микроорганизмов, которые способны восстанавливать некоторые катионы, особенно Fe и Mn, и таким путем повышать их доступность. Повышение содержания органического вещества на загрязненных свинцом участках вызвано повышенной сохранностью гумуса благодаря новообразованным Pb-органическим комплексам с гуминовыми и фульвокислотами, защищенным от действия микроорганизмов. Помимо естественных факторов, влияющих на содержание того или иного элемента в почве, большое значение имеют и техногенные нагрузки.

В.Б. Ильин (1991) отмечает, что в почве тяжелые металлы присутствуют в двух фазах – твердой и жидкой (почвенном растворе). В твердой фазе они находятся в обменном и фиксированном состоянии: входят в состав тонкодисперсных минеральных частиц и гумусового вещества, поглощаются гелями полуторных оксидов, являются составной частью нерастворимых солей. В почвенном растворе тяжелые металлы присутствуют в форме растворимых минеральных и органо-минеральных солей. Их источник – твердая фаза почвы и разлагающийся растительный опад. Подвижные формы микроэлементов характеризуются высокой динамичностью

как во времени, так и в пространстве (во времени – в течение вегетационного периода; в пространстве – как в пределах почвенного профиля, так и в зональном аспекте) (Якушевская, 1973).

Закрепление Zn в естественной почве происходит за счет образования легкообменных форм, связанных с органическим веществом (преимущественно с фульвокислотами), труднообменных форм с соединениями Fe. Большая часть Zn находится в обменной форме, которая представлена подвижными трудно обменными соединениями с фульвокислотами. В почвах селитебного ландшафта доля обменных форм уменьшается, а в почвах промышленного, наоборот, увеличивается. Содержание форм Zn, связанных с несиликатными соединениями Fe, Mn, Al, в обоих ландшафтах уменьшается, но увеличивается доля специфически сорбированных форм и форм Zn, связанных с органическим веществом почвы.

Накопление Cu в естественной почве происходит в виде легкообменных форм меди с соединениями Mn и Ca, труднообменных с соединениями Fe. Соединения Mn и Ca, а также органическое вещество почвы участвуют в образовании подвижных форм меди, мигрирующих в сопредельные среды. В почвах селитебного ландшафта Cu в большей степени связана с органическим веществом почвы, а в почвах промышленного ландшафта она представлена обменными формами. В целом, в городских почвах появляются специфически сорбированные формы Cu. Накопление металла происходит за счет легкообменных форм меди с ФК, соединениями Ca, Fe и Al. Для данных почв, в отличие от естественных, характерно снижение доли остаточных форм меди. На формы и характер закрепления металлов в почве оказывают влияние степень антропогенной нагрузки, гранулометрический состав почв и их агрохимические показатели.

При установлении ПДК необходимо использовать не валовое количество тяжелых металлов, а содержание их подвижных соединений, зависящее от типа почв, поскольку содержание подвижных соединений тяжелых металлов зависит от свойств почв.

Предельно допустимым уровнем состояния почв называют тот уровень, при котором начинают изменяться количество и качество создаваемого вновь живого вещества, т.е. биологическая продукция (Глазовская, 1976).

В 2008 г. Госкомсанэпиднадзором России выпущены Гигиенические нормативы ГН 2.1.7.2041-06 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве» с учетом некоторых физико-химических свойств почв, что значительно облегчает решение вопроса нормирования тяжелых металлов в почвах.

Принципы нормирования химических загрязнений почвы несколько отличаются от принятых для атмосферного воздуха и природных вод, поскольку поступление вредных веществ в организм человека и животных непосредственно из почвы происходит в исключительных случаях и в незначительных количествах. В основном химические соединения, находящиеся в почве, поступают в организм через другие субстраты, контактирующие с почвой, – воду, воздух, растения. Поэтому при определении ПДК загрязняющих веществ в почве особое внимание уделяется тем соединениям, которые могут мигрировать в атмосферу, грунтовые или поверхностные воды или накапливаться в растениях, снижая качество сельскохозяйственной продукции (Беспамятнов, Кротов, 1985).

2.3. Содержание и распределение тяжелых металлов в почвах

Тяжелые металлы, в зависимости от их свойств и свойств почвы, имеют разную тенденцию к распределению и закреплению в почвенном профиле и в почвах в целом. Ниже приводится диаграмма содержания микроэлементов в различных гранулометрических фракциях гумусового горизонта черноземов Южного Урала (рис. 2.2).

В бурых лесных почвах Приморья, бурых лесных и красноземных почвах Западной Грузии в состоянии прочной связи с органическим веществом содержатся доли процентов микроэлементов от их общего количества в почве. Лишь в перегнойно-карбонатных почвах количество это несколько больше. Выше содержание Cu, Zn, Mn в составе органического вещества подзолистых почв, подбуров и бурых лесных почв Среднего Сихотэ-Алиня.

Исходя из данных, представленных в табл. 2.6, можно проследить распределение подвижного марганца в профиле дерново-глубокоподзоленной почвы.

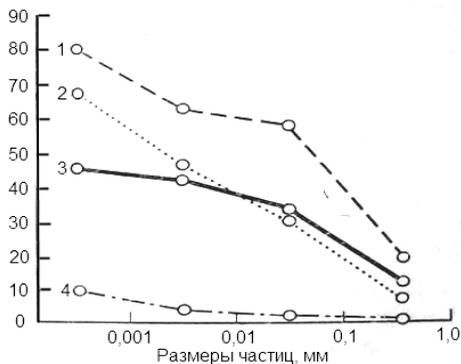


Рис. 2.2. Изменение концентрации микроэлементов по гранулометрическим фракциям гумусового горизонта черноземов Южного Урала (Добровольский, 1983): 1 – ванадий; 2 – никель; 3 – медь; 4 – молибден (по вертикальной шкале – концентрация микроэлементов, $1 \cdot 10^{-4}$)

Таблица 2.6

Содержание подвижного марганца в дерново-глубокоподзоленной почве Салаирского края (Ильин, 1973)

Генетический горизонт	Глубина взятия образца, см	Среднее содержание, мг/кг
A ₀	0–2	484
A ₁	2–10	53
A ₂	35–45	8
B ₁	56–66	6
B ₂	120–130	9
C	200–210	19

В последние годы получило широкое распространение изучение закономерностей накопления микроэлементов конкреционными новообразованиями.

Так, при изучении накопления и закрепления микроэлементов ортштейнами ученые выяснили, что они активно взаимодействуют с почвенными компонентами и, накапливая различные микроэлементы, образуют в почвенном профиле микрозоны с их повышенной концентрацией. Формирование микроэлементной составляющей ортштейнов происходит путем сложного сочетания различ-

ных физико-химических процессов при участии специфических групп почвенной микрофлоры. В целом, эффект накопления микроэлементов во многих случаях имеет определяющее значение для их распределения в почвенной среде, поскольку ортштейны могут оказаться эффективными естественными «ловушками» на пути их миграции (Тимофеева, Голов, 2010).

В настоящее время имеется ряд публикаций, в которых рассматривается микроэлементный состав различных типов почв и закономерности их распределения. И.В. Якушевская (1973) приводит данные по содержанию некоторых микроэлементов в почвах (табл. 2.7).

Таблица 2.7

Среднее содержание микроэлементов в почвах, мг/кг (Якушевская, 1973)

Почвы	Cu	Zn	Co	Mn	V	Cr	Mo	B	J
Средние данные для всех почв	20	50	10	850	90	70	2	10	5
Подзолистые	13	40	6	920	60	50	1,4	8	1,9
Черноземы	29	56	9,5	800	100	90	2,5	13	3
Каштановые	35	60	9	700	70	60	3,1	50	4

В.В. Добровольский (1983), исследуя содержание и закономерности распределения микроэлементов в почвах некоторых природных зон, отмечает, что для всех типов почв лесных ландшафтов характерна аккумуляция микроэлементов в лесной подстилке, под которой расположена зона их выноса. По особенностям распределения ТМ в профиле почв выделяются две подгруппы элементов. Представители первой подгруппы активно поглощаются лесной растительностью и в то же время относительно прочно связаны в мертвом органическом веществе. К первой группе относятся марганец, цинк, медь, свинец, никель и некоторые другие. Их концентрации в горизонте A_0 больше, чем почвообразующей породе. У представителей второй группы концентрация в горизонте A_0 хотя и повышается по сравнению с зоной выноса, но все же не достигает уровня исходной породы. Ко второй группе относятся титан, цирконий, ванадий, хром. Типичные кривые распределения

микроэлементов по профилю почв бореальных лесов представлены на рис. 2.3.

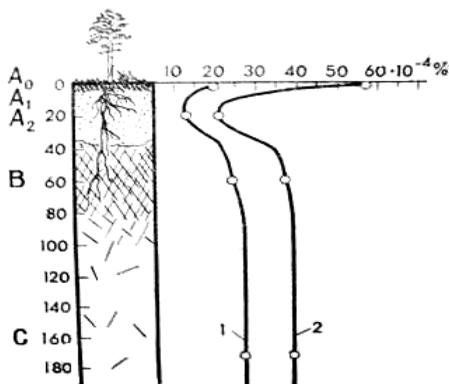


Рис. 2.3. Кривые распределения ванадия (1) и меди (2) по профилю подзолистых почв европейской части СССР (Добровольский, 1983)

Неодинаковая дифференцированность микроэлементов между исходной породой и лесной подстилкой проявляется также в почвах таежно-мерзлотных ландшафтов Восточной Сибири. Дифференциация микроэлементов между исходной почвообразующей породой и самой верхней частью почвы карельской и восточносибирской тайги однотипна (табл. 2.8).

Таблица 2.8
Средняя концентрация микроэлементов в почвообразующей породе и лесной подстилке в почвах бореальных лесов, $1 \cdot 10^{-4}\%$ (Добровольский, 1983)

Элементы	Почвы карельской тайги		Почвы восточносибирской тайги	
	Порода	Подстилка	Порода	Подстилка
Mn	400	4 600	—	—
Zn	39	211	31,6	200,4
Cu	38	57	15,5	56,1
Pb	43	161	—	—
Ni	24	23	—	—
Co	13	11	5,5	27,9
V	27	20	34,5	14,9
Cr	24	14	25,8	11,9
B	—	—	23,2	53,4

В то же время валовое содержание микроэлементов в тропических почвах сезонного атмосферного увлажнения выше, чем в почвах бореального и суббореального пояса. Только единичные элементы имеют кларк концентрации меньше 1 (табл. 2.9). Содержание легкоподвижных форм элементов, доступных для растений, весьма незначительно.

Таблица 2.9

Концентрация и дифференциация микроэлементов в почвах саванн и светлых лесов Восточной Африки (Добровольский, 1983)

Элементы	Концентрация в горизонте A_1 , $1 \cdot 10^{-4}\%$		Кларк концентрации		Отношение концентрации A_1 : C	
	Уганда	Танзания	Уганда	Танзания	Уганда	Танзания
Ti	5 820	14 900	1,8	4,5	0,6	0,7
Mn	1 520	2 140	2,2	3,1	1,5	0,9
V	153	271	2	3,6	0,8	0,9
Cr	234	160	6,9	4,7	1,6	1,7
Ni	75	93	2,9	3,6	1,1	1,8
Co	48	70	6,6	9,6	1,5	2,1
Cu	104	72	4,7	3,3	1,9	1,2
Pb	52	35	3,2	2,2	2,2	1,4
Zn	125	190	2,5	3,7	1,3	0,9
Mo	5	8	3,8	6,2	0,6	0,9

Возможно, этим объясняется невысокая интенсивность биологического поглощения большей части микроэлементов травянистой растительностью саванн и тропических лесов. В засоленных почвах наибольшее накопление микроэлементов свойственно солевым горизонтам, причем зона аккумуляции растянута из-за различной растворимости отдельных солей (Якушевская, 1973).

Описанные А.И. Сысо (2007) особенности формирования почвообразующих пород и почв разных природно-геоморфологических районов Западной Сибири нашли отражение в среднем содержании микроэлементов в верхнем слое (0–20 см) основных типов почв, формирующихся на разных формах рельефа (табл. 2.10). На водоразделах – это зональные типы почв, в межгрядных пониженных равнинах (в межгрядьях) – интразональные типы (солонцы).

Таблица 2.10

Среднее содержание микроэлементов в слое 0–20 см основных типов почв на разных формах рельефа Западной Сибири (Сысо, 2007)

Природно-геоморфологический район	Местоположение	Содержание микроэлементов, мг/кг					
		As	B	Cr	I	V	Zn
Сибирские Увалы	Водоразделы	4	18	15	0,5	6	10
Среднеобская низменность	>	10	40	80	1	80	48
Васюганская равнина: средняя часть	>	12	54	100	–	100	70
	>	13	59	89	2	92	74
Пурская низменность	>	9	40	60	1	50	30
Бараба: северная лесостепь	>	17	60	87	4	100	70
	Межгривье Гривы	19	86	63	8	70	70
		18	50	56	5,5	60	49
Кулунда: северная часть	Межгривье	17	91	62	4	67	66
	Гривы	13	44	44	6	64	46
	Водоразделы	13	39	41	1	54	39
Алтай: лесостепь предгорий	>	20	59	70	–	90	90
	>	20	61	86	6	110	98
Ишимская равнина	Межгривье	19	55	92	4	95	77
	Гривы	14	50	76	4	78	53
Приобское плато	Водоразделы	17	61	90	5,5	100	85
Кузнецкая котловина	>	32	60	100	4	98	98
Салаир: лесостепь предгорий	>	15	59	98	1,5	86	59
	>	20	56	104	2	102	84

Ниже приводятся показатели средневзвешенного содержания некоторых элементов и их запасов в слое 0–20 см почв различных природных районов юга Обь-Иртышского междуречья (табл. 2.11).

Изучение содержания и закономерностей распределения микроэлементов в почвах Новосибирской области, расположенной на юго-востоке Западной Сибири, показали, что валовое содержание микроэлементов может колебаться в очень широких пределах: от крайне низкого до чрезмерно высокого (табл. 2.12).

Таблица 2.11

**Среднее и средневзвешенное содержание В, Мо, Р, Рb, Sr
в почвенном покрове юга Обь-Иртышского междуречья (Сысо, 2007)**

Место	Элемент					
	В	Мо	Р	Pb	Sr	
Васюганье	1	53	4,2	612	17	153
	2	34	2,8	468	12	101
	3	62	4,9	771	21	179
Приобье	1	60	4,4	754	19	156
	2	67	4,4	722	18	185
	3	69	4,4	751	18	201
Бараба	1	56	4,1	564	16	187
	2	72	4	667	14	245
	3	91	5,2	735	19	315
Кулунда	1	49	3,3	351	15	200
	2	70	4,1	555	18	307
	3	74	4,2	584	18	333

Примечание. 1 – среднее содержание в зональной почве, мг/кг; 2–3 – средневзвешенное содержание элементов в слое 0–20 см почв, во всем почвенном покрове в целом и сельскохозяйственных землях соответственно, мг/дм³.

Таблица 2.12

**Валовое содержание микроэлементов в почвах
Новосибирской области, мг/кг (Сысо, Ильин, 2001)**

Элемент	Минеральные почвы			Болотные низинные торфяные почвы		
	мин.	макс.	среднее	мин.	макс.	среднее
As	–	–	–	1	18	4,3
B	22	170	60,2	22,5	82,4	44,9
Ba	240	932	431	24	700	114
Be	0,7	5,5	2	–	–	–
Cd	–	–	–	0,06	0,75	0,32
Co	0,5	26	10,5	0,9	7,6	2,8
Cr	13	110	59,9	1,8	14,8	4,9
Cu	9	85	32	2,3	20	3,5
Fe	3 800	45 000	17 000	450	12 250	2477
Mn	205	1 600	657	100	700	237
Mo	1,5	9	3,9	1,1	14,5	3,9
Ni	15	65	36,1	4,5	17,3	7,6
Pb	5,8	23,8	18,2	2,4	17	5,2
Sn	1,3	5,1	4,3	–	–	–
Sr	15	750	202	47	356	145
V	22	190	73	4	95	25,4
Zn	25	135	63	8,6	45,8	19,3

По среднему валовому содержанию микроэлементов почвы Новосибирской области заметно отличаются от почв других районов Сибири и России в целом. В них обнаружено повышенное содержание В, Мо, Ве, Аs, Сr, Ni, Вr.

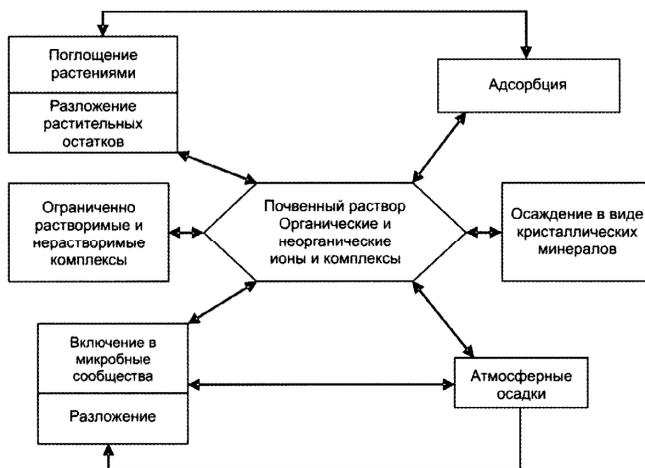


Рис. 2.4. Круговорот тяжелых металлов в почве (Панин, 2008)

Таким образом, тяжелые металлы в почвах претерпевают химические превращения (рис. 2.4), в ходе которых их токсичность изменяется в очень широких пределах.

2.4. Подвижность металлов в почвах и роль биогеохимических барьеров

Подвижные соединения химических элементов – важнейшая группа химических веществ в почве. Известно, что образование подвижных соединений химических элементов – суть процессов почвообразования. Подвижные химические вещества обуславливают возможность выполнения почвой ее основных экологических функций и как естественноисторического тела, и как источника плодородия и защиты от загрязнения природных сред (Мотузова,

1999). С этой группой соединений связаны малый биологический круговорот и, в значительной мере, большой геологический круговорот химических веществ. Образование и перераспределение в почвенном профиле подвижных соединений типоморфных элементов составляют основное содержание почвообразовательных процессов, миграция в почвенном профиле обеспечивает его дифференциацию и природное разнообразие почв. Биогенные элементы в составе подвижных соединений обеспечивают питание растений и тем самым – плодородие почв. В загрязненных почвах значительная часть поллютантов находится в составе подвижных соединений. Они обуславливают способность загрязненных почв влиять на сопредельные среды. Формы миграции в природных водах, в частности почвенных, многообразны (рис. 2.5).

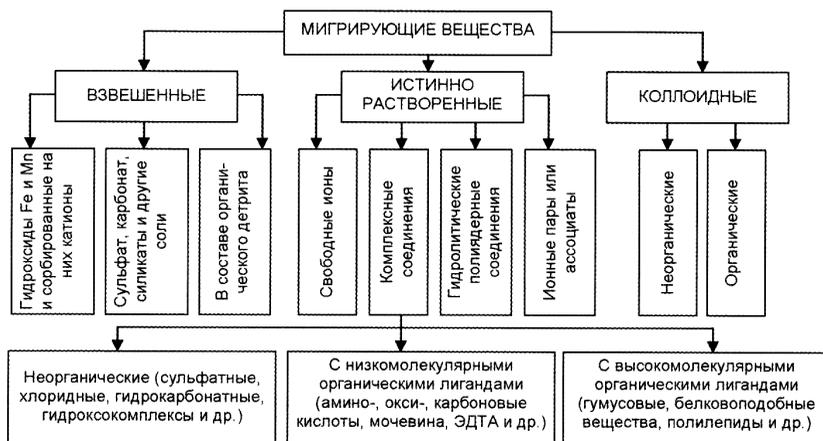


Рис. 2.5. Формы миграции тяжелых металлов в природных и почвенных водах (Линник, Набиванец, 1986)

Взвешенные и коллоидные формы соединений входят в состав почвенных гранулометрических фракций, а истинно растворенные извлекаются в составе водных вытяжек из почв. Процессы поступления и трансформации тяжелых металлов в почвах представлены на рис. 2.6.



Рис. 2.6. Источники и трансформация тяжелых металлов в почве (Панин, 2008)

В зависимости от химической природы элементов, свойства почв оказывают разное влияние на их подвижность – в одних случаях повышают ее, в других – понижают (Сысо, 2007). Об этом свидетельствуют положительные и отрицательные коэффициенты корреляции между формами микроэлементов и свойствами почв.

Степень подвижности тяжелых металлов в почвах определяется рядом почвенных характеристик (Титова, 2001): гранулометрическим составом, составом глинистых минералов, наличием полуторных оксидов, количеством и групповым составом органического вещества, окислительно-восстановительным потенциалом, биологической активностью, а также температурным и водным режимом. Каждое из этих свойств находится в определенных отношениях с содержанием различных форм тяжелых металлов в почве, однако изучение вклада отдельно взятого параметра связано со значительными сложностями, поскольку изменение любого из них окажет воздействие и на остальные. Поэтому данные, полученные

исследователями, зачастую противоречивы и неоднозначны. Тем не менее получен ряд данных о механизме и степени воздействия некоторых почвенных параметров на подвижность тяжелых металлов в почве.

Минералогический и гранулометрический состав почвы. Состав минеральной части в значительной мере определяет буферную способность почв по отношению к тяжелым металлам. Наибольшим содержанием металлов отличаются илистые и предъилистые фракции верхних горизонтов почвенного профиля. Практически во всех типах почв максимальная концентрация металлов наблюдается в более тяжелых по гранулометрическому составу горизонтах. Повышенное содержание токсических элементов может отмечаться в пылеватых и песчаных фракциях, что связано с присутствием металлов в первичных минералах в качестве изоморфных примесей, а также с поступлением техногенной пыли вблизи предприятий (Ковальский, Макарова, 1978; Зырин, Садовникова, 1985).

Глинистые минералы, такие как монтмориллонит, иллит, вермикулит, обладают большой поглотительной способностью. Емкость катионного обмена на 100 г составляет для каолинита 3–15 мг-экв, для иллита и хлорита 10–40 мг-экв, 80–150 мг-экв для монтмориллонита и 100–150 мг-экв для вермикулита (Алексеев, 1987). Поглощение тяжелых металлов обычно связывают с наличием гидроксильных групп на сколах глинистых минералов, однако рентгендифрактометрический анализ монтмориллонита, насыщенного ионами свинца, показал наличие ионов также и в межпакетном пространстве, что говорит о возможном поглощении элемента не только внешней, но и внутренней поверхностью.

Металлы, адсорбированные глинистыми минералами, находятся в основном в обменной форме. Монтмориллонит, имеющий высокую емкость поглощения, только 10% металлов содержит в прочносвязанной форме (Каплунова, 1983).

Полуторные оксиды при небольшой емкости отличаются высокой селективностью по отношению к тяжелым металлам, а также значительно большей прочностью.

Таким образом, почвы, тяжелые по гранулометрическому составу, а также содержащие глинистые минералы с большой внут-

ренной поверхностью, способны связывать тяжелые металлы. Тем не менее большая их часть находится в обменной форме. Из всех глинистых минералов только полуторные оксиды склонны образовывать более прочные связи (в основном за счет соосаждения), однако их емкость невелика.

Органическое вещество почв. Ионы тяжелых металлов образуют соединения с рядом органических веществ: цитратами, оксалатами, гуминовыми и фульвокислотами, что в значительной степени влияет на их подвижность в почве, а следовательно и на доступность растениям. Необходимо, однако, брать в расчет неоднородность органического вещества почвы, отдельные компоненты которого совершенно по-разному влияют на поведение токсичных элементов.

Связь тяжелых металлов с гумусом осуществляется путем ионного обмена, комплексообразования и адсорбции. При этом образуются три типа соединений:

- 1) гетерополярные соли – гуматы и фульваты металлов,
- 2) комплексные соединения,
- 3) адсорбционные и хемосорбционные комплексы на поверхности твердых частиц. Второй и третий тип соединений обладают наибольшей устойчивостью.

Органическое вещество значительно сильнее фиксирует тяжелые металлы, чем минеральные компоненты почвы. Тем не менее все металлы различаются по характеру взаимодействия с органическим веществом и по прочности образующихся органоминеральных связей. Для сравнения можно взять два металла, существенно различающиеся по сродству к почвенной органике – свинец и кадмий.

Результаты исследований свидетельствуют о том, что содержание и состав органического вещества почв не влияет или влияет в очень малой степени на подвижность кадмия. Ряд авторов считает, что органическое вещество может не снизить, а даже увеличить его подвижность.

Свинец, напротив, активно поглощается органическим веществом. Емкость катионного обмена гуминовой кислоты по свинцу достигает 400 мг-экв на 100 г, причем только около 60% от валового содержания представлено подвижными формами. Таким об-

разом, гуминовые кислоты способствуют аккумуляции металлов в верхней части почвенного профиля.

Растворимые гумусовые кислоты, напротив, могут стать главным фактором миграции тяжелых металлов по профилю, вызывая их перераспределение между горизонтами. На кислых почвах при промывном водном режиме свинец образует соединения с высокомолекулярными фульвокислотами и, опускаясь с гравитационной влагой, осаждается в иллювиальном горизонте. Кадмий преимущественно связывается со средне- и низкомолекулярными фульвокислотами и мигрирует в более глубоко залегающие горизонты.

Реакция среды. Увеличение значения рН в почвах сопровождается снижением подвижности ионов тяжелых металлов. В лабораторных опытах установлено равномерное возрастание адсорбции почвами кадмия при увеличении рН почвенного раствора от 2 до 7 (Elliott, 1983). В интервале рН от 4 до 7,7 сорбционная способность почв увеличивается в 2–3 раза на каждую единицу рН. Ф.Т. Бингам и др. (1993) сообщают о целой серии опытов, поставленных с целью изучения влияния рН на поступление в растения кадмия. В опытах с пшеницей и салатом было установлено, что при изменении рН с 5,2 до 6,7 содержание кадмия в растениях уменьшилось на 50%. В большинстве литературных источников указывается, что увеличение значения рН увеличивает прочность связи тяжелых металлов с органическими и минеральными компонентами почвы.

Влияние реакции среды связано с изменением ряда почвенных характеристик с ростом рН:

- увеличивается отрицательный заряд почвы в целом, так как в условиях дефицита ионов водорода в почвенном растворе: а) возрастает ионизация функциональных групп гумусовых кислот за счет диссоциации дополнительных ионов H^+ ; б) увеличивается отрицательный заряд глинистых минералов; в) положительный заряд амфотерных коллоидов (амфолитоидов) меняется на отрицательный. Все это ведет к усилению процесса неспецифической адсорбции катионов тяжелых металлов в почвенном поглощающем комплексе;

- снижается конкуренция за адсорбционные места со стороны ионов H^+ и эти места занимают ионы тяжелых металлов;

- при недостатке в растворе ионов водорода усиливается процесс гидролиза: $TM^{2+} + H_2O = TMOH^+ + H^+$, а поскольку гидроксокомплексы имеют меньшую гидратную оболочку, они адсорбируются более прочно, чем негидратированные катионы;

- стимулируются процессы специфической адсорбции, поскольку они идут с выделением иона H^+ .

Емкость катионного обмена. Емкость катионного обмена является одним из обобщающих показателей, характеризующих буферную способность почв. Поскольку она зависит от сорбционной способности органических и минеральных коллоидов, по ее величине можно судить об устойчивости почвы к загрязнению тяжелыми металлами. Данный показатель используется Агентством по охране окружающей среды США при составлении рекомендаций по внесению органических отходов. При этом почвы разделяются на три класса: с ЕКО ниже 5 мг-экв/100 г, 5–15 и выше 15 мг-экв/100 г почвы (Бингам и др., 1993).

Биологическая активность почв. Влияние биологического фактора на состояние тяжелых металлов в почве заключается в уменьшении их подвижности, связанном с переходом металлов в живое вещество организмов всех уровней, обитающих в почве.

Элементы поступают в наземные части растений через их корневые системы, проникают в клетки, вступают в различные биохимические реакции, аккумулируются в тканях. Если тяжелые металлы поступают в сельскохозяйственные растения, они могут отчуждаться с урожаем. На незагрязненных почвах вынос свинца с урожаем невелик и составляет 3–4 г/га для зерновых культур и 6–10 г/га для корнеплодов. Техногенное воздействие на почву и растения значительно увеличивает эти цифры (Свинец... 1987).

Некоторое количество тяжелых металлов способны иммобилизовать микроорганизмы – бактерии, грибы, водоросли. Существуют бактерии и грибы, вырабатывающие вещества, облегчающие поступление элементов в клетку. В случаях, когда на загрязненных почвах развиваются устойчивые к повышенным концентрациям тяжелых металлов микроорганизмы, они способны удерживать

живать в составе своей биомассы значительное количество токсических элементов (Алексеев, 1987).

Особенно интенсивен этот процесс в ризосферной зоне растений. В ходе жизнедеятельности в ризосфере поступает большое количество органического вещества, которое: а) вступает в реакции с ионами металлов, образуя разнообразные металлоорганические комплексы с разной степенью подвижности (в том числе и малоподвижные); б) является резервом пополнения запаса гумуса в почве (о роли гумусовых веществ в детоксикации тяжелых металлов говорилось выше); в) становится питательной энергетической средой для ризосферных микроорганизмов, способствуя увеличению микробной биомассы и, следовательно, закреплению в ее составе некоторого количества токсичных металлов.

Состав почвенного раствора. Определенное влияние на подвижность тяжелых металлов оказывает состав почвенного раствора. При этом активность металлов уменьшается при увеличении концентрации солей в растворе (изменении ионной силы) и при увеличении концентрации анионов, с которыми тяжелые металлы образуют нерастворимые соединения. Так, например, фосфаты большинства тяжелых металлов являются труднорастворимыми соединениями, и повышенное количество ионов ортофосфорной кислоты в почвенном растворе способствует связыванию тяжелых металлов. То же самое характерно и для некоторых других анионов (гидроксид-, сульфат-, сульфид- и др.). Например, поступление в растения кадмия снижается при повышенной концентрации в растворе кальция, железа, магния, цинка; поступление свинца – в присутствии кальция, меди, железа, цинка (Черных, 1988).

Определенную роль играет конкуренция за адсорбционные места в почвенном поглощающем комплексе. Так, за счет данного явления ионы кальция снижают адсорбцию кадмия. То же наблюдается в присутствии ионов водорода и цинка (Christensen, 1984). Однако, несмотря на проведенные исследования, количественно выразить данную закономерность и использовать ее в практических целях крайне сложно.

В то же время необходимо иметь в виду, что на поведение микроэлементов, в том числе и тяжелых металлов, большое влияние

оказывает не только реакция среды, но и окислительно-восстановительная обстановка, складывающаяся в почвах и ландшафтах. От значения реакции среды и ОВП почв и внутрипочвенных вод во многом зависят формы нахождения элементов и их валентность в почвах, способность мигрировать в почвенном профиле и в ландшафтах, усваиваться растениями и выноситься с природными водами (табл. 2.13).

Таблица 2.13

**Геохимические ассоциации элементов
в разных типах ландшафтов (Сысо, 2007)**

Тип ландшафта	Подвижность элементов в разных растворах		
	Неподвижные	Слабоподвижные	Подвижные
Элювиальные ландшафты (среда окислительная, Fe ³⁺)			
1	2	3	4
Таяжно-лесной, растворы слабоминерализованные (рН 5,5–7,5)	Mo ⁴⁺	Fe ³⁺ , Mn ⁴⁺ , Pb, V, As, Se, Ni, Cr ³⁺ , P	Sr, Ba, Cu, Zn, Cd
Лесостепной, растворы слабоминерализованные (рН 5,5–7,5)	Mn ⁴⁺ , Pb	Fe ³⁺ , Sr, Ba, Mn ⁴⁺ , Pb, Cu, Cd, Cr ³⁺ , Ni, Co, Mo ⁴⁺	Zn, V ⁵⁺ , As ⁵⁺
Степной, растворы минерализованные (рН 7,5–9,5)	Fe ³⁺ , Ba, Mn ⁴⁺ , Pb, Co	Zn, Pb, Cu, Sr	Mo ⁴⁺ , Ni, V ⁵⁺ , As ⁵⁺ , Cr ⁶⁺ , Se
Гидроморфные ландшафты (среда восстановительная, Fe ²⁺)			
Болота с кислыми, очень слабоминерализованными водами, богатыми органическими веществами	P, As, Se, V, Mo	Cu, Zn, Pb, Co, Ni	Fe ²⁺ , Mn ²⁺ , Sr, Ba, Pb
Болота с нейтральными или слабощелочными, слабоминерализованными водами	Fe ²⁺ , Ba, Pb, Mo	Mn ²⁺ , Cu, Zn, Pb, Co, Ni, P, As, Se, V, Mo	Sr
Солончаковые болота и солончаковые с щелочными минерализованными водами (сероводородная среда)	Fe ²⁺ , Mn ²⁺ , Ba, Pb, Cu, Zn, Co	Mo, P, Sr, As, Se, V	Ni

Таким образом, содержание и поведение тяжелых металлов в почве контролируется различными показателями. В кислой среде наиболее подвижны будут такие микроэлементы, как свинец, кадмий, медь, цинк, марганец, никель, кобальт, железо, хром; в ще-

лочной – мышьяк, селен, уран, молибден; подвижные в широком интервале – литий, рубидий, цезий, фтор, бром, бор. Подвижность также зависит от гранулометрического и минералогического состава минерального субстрата и степени его гумусированности. Легкие и слабогумусированные почвы обычно обеднены тяжелыми металлами по сравнению с богатыми илом и органическим веществом, так как минералы глины и гумус имеют большую поглонительную способность.

Микроэлементы участвуют во всех процессах, протекающих в зоне гипергенеза. Направленность этих процессов различна: часть из них способствует закреплению и поглощению микроэлементов в почвах, породах, организмах; часть, наоборот, обуславливает увеличение подвижности микроэлементов, их рассеяние и частичную «потерю» педосферой. В значительных количествах выносятся из элювиальных областей континентов В, Br, Sr, F. Большой интерес представляют микроэлементы, резко меняющие свою подвижность в зависимости от внешних условий, так называемые элементы с высокой контрастностью миграции (Fe, Mn, Co, Ni, Zn, Cu, Pb). При смене условий миграции микроэлементы могут накапливаться в осадках в больших количествах вплоть до образования промышленных месторождений. В результате этого возникают геохимические барьеры.

В пределах большинства барьеров происходит довольно резкое изменение типа миграции химических элементов, а затем связанные с ним изменения интенсивности миграции и осаждения (концентрации) определенных химических элементов или их соединений.

Геохимические барьеры разделяются на два основных типа – природные и техногенные. И те, и другие располагаются на участках изменения факторов миграции. В первом случае смена факторов, а соответственно, и смена геохимической обстановки обуславливаются природными особенностями конкретного участка биосферы. Во втором – такая смена геохимических обстановок происходит в результате антропогенной деятельности.

Данные типы делятся на классы: физико-химические, биогеохимические и механические. Физико-химические барьеры связаны с изменением физико-химической обстановки. Механические ба-

рьеры представляют собой участки резкого уменьшения интенсивности механической миграции. Биогеохимические барьеры, в отличие от многих других, связаны в основном с биогенным типом миграции химических элементов. По своей сути они представляют собой накопление химических элементов растительными и животными организмами. Эти геохимические барьеры относятся к наиболее распространенным в биосфере.

Накопление химических элементов на геохимических барьерах часто приводит к их аномальным концентрациям. При определенных условиях концентрация и общее содержание элементов на барьере резко возрастают, образуются месторождения полезных ископаемых. Геохимические барьеры отличаются друг от друга не только концентрациями элементов, но и величиной самих барьеров. По этому критерию А.И. Перельман (1975) выделил макробарьеры (шириной первых км и длиной тысячи км), мезобарьеры (протяженность до десятков км и шириной до сотен м), микробарьеры (несколько мм до первых метров) (Алексеев, 2000).

Выделяются следующие классы физико-химических барьеров:

1) кислородные – возникают на участках резкого повышения окислительно-восстановительного потенциала среды и связанного с этим осаждения химических элементов, окисленные формы которых в условиях барьера обладают меньшей миграционной способностью. Обычно повышение окислительно-восстановительного потенциала связано с увеличением содержания кислорода (Fe, Mn, Co, As, Ni, Mo, Cu, Pb);

2) щелочные – возникают на путях миграции химических элементов, на участках резкого повышения pH среды в нейтральной, кислой или щелочной обстановках. Происходит накопление преимущественно катионогенных химических элементов, более хорошо мигрирующих в кислой и слабокислой среде (Sr, V, Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd);

3) кислые – возникают на путях миграции химических элементов при резком снижении pH среды в условиях нейтральной, кислой или щелочной обстановок. Происходит накопление анионогенных химических элементов, более активно мигрирующих в условиях щелочной среды (Mo, Be, Ga, Sc, Y, Ge, Zr);

4) испарительные – представляют собой участки зоны гипергенеза, на которых накопление химических элементов обусловлено процессами испарения (Li, F, Zn, Sr, Rb, Mo, I, Cl, Cu, B);

5) сорбционные – возникают в результате резкого снижения миграционной способности химических элементов при фильтрации содержащих их водных ионно-молекулярных растворов или газовых смесей через среды, обладающие повышенной сорбционной способностью (U, Be, Mo, Ge, Cu, Pb, Zn, U, Ni, Co, V, As);

6) термодинамические – возникают на участках резкого снижения миграционной способности химических элементов в результате изменения температуры или давления как ее факторов (Pb, Sr, Zn, Co, Ni, Ba, Cu) (Летувнинкас, 2005).

Перераспределение микроэлементов в биосфере обусловлено водной, биогенной и воздушной миграцией. Миграционная способность зависит как от свойств самого микроэлемента, так и от условий, в которых происходит миграция: температура, реакция среды, наличие органического вещества, минеральных компонентов и др. Особенностью биогенной миграции является вовлечение микроэлементов в малый биологический круговорот веществ. Прохождение микроэлементов через геохимические барьеры ведет к резкому снижению миграционной способности.

2.5. Почвенные свойства, влияющие на поведение соединений металлов при техногенном загрязнении

2.5.1. Изменение свойств почв при их загрязнении соединениями металлов

В загрязненных металлами почвах существенно меняются важнейшие микробиологические и химические свойства, ухудшается состояние микробоценоза. На загрязненных почвах происходит отбор более выносливых видов, а менее устойчивые виды микроорганизмов выбывают. При этом могут появиться новые виды микроорганизмов, обычно отсутствующие на незагрязненных почвах.

Следствием этих процессов является снижение биохимической активности почв. Установлено, что в загрязненных металлами почвах снижается нитрифицирующая активность, в результате чего активно развивается грибной мицелий и уменьшается количество сапрофитных бактерий. В загрязненных почвах падает минерализация органического азота. Выявлено влияние загрязнения металлами на ферментативную активность почв: снижение в них уреазной и дегидрогеназной, фосфатазной, аммонифицирующей активности.

Загрязнение металлами влияет на фауну и микрофауну почвы. При повреждении лесного покрова в лесной подстилке падает численность насекомых (клещей, бескрылых насекомых), при этом количество пауков и многоножек может оставаться стабильным. Страдают и почвенные беспозвоночные, часто наблюдается гибель дождевых червей. Ухудшаются физические свойства почв. Почвы теряют свойственную им структуру, в них уменьшается общая порозность, снижается водопроницаемость.

Изменяются химические свойства почв под влиянием загрязнения. Эти изменения оцениваются с помощью двух групп показателей: биохимических и педохимических (Глазовская, 1976). Называют эти показатели также прямыми и косвенными, специфическими и неспецифическими.

Биохимические показатели отражают прямое специфическое действие загрязняющих веществ на живые организмы. Оно обусловлено влиянием химических веществ на биохимические процессы в растениях, микроорганизмах, позвоночных и беспозвоночных обитателях почвы. Результатом загрязнения являются снижение биомассы, урожая и его качества, возможна гибель растений. Происходит подавление почвенных микроорганизмов, снижение их численности, разнообразия, биологической активности. Биохимическими показателями состояния загрязненных почв служат показатели общего содержания в них загрязняющих веществ (в данном случае тяжелых металлов), показатели содержания подвижных соединений металлов, с которыми непосредственно связано токсическое действие металлов на живые организмы.

Педохимическое (косвенное, неспецифическое) действие загрязняющих веществ (в данном случае металлов) обусловлено их влиянием на почвенно-химические условия, которые, в свою очередь, влияют на условия обитания в почвах живых организмов и на их состояние. Важнейшее значение имеют кислотно-основные, окислительно-восстановительные условия, гумусное состояние почв, ионо-обменные свойства почв. Например, газообразные выбросы, содержащие оксиды серы и азота, поступая в почву в форме азотной и серной кислот, вызывают снижение рН почв на 1–2 единицы. В меньшей степени способствуют понижению рН почв гидролитически кислые удобрения. Подкисление почв, в свою очередь, ведет к повышению подвижности различных химических элементов в почвах, например, марганца, алюминия. Подкисление почвенного раствора способствует изменению соотношения различных форм химических элементов в пользу увеличения доли более токсичных соединений (например, свободных форм алюминия). Отмечено снижение подвижности фосфора в почве при избыточном количестве в ней цинка. Снижение подвижности соединений азота является результатом нарушения при загрязнении почв их биохимической активности.

Изменение кислотно-основных условий и ферментативной активности сопровождается ухудшением гумусного состояния загрязненных почв, в них отмечено уменьшение содержания гумуса, изменение его фракционного состава. Результатом является изменение ионообменных свойств почв. Например, отмечено, что в черноземах, загрязненных выбросами медного комбината, снизилось содержание обменных форм кальция и магния, изменилась степень насыщенности почв основаниями.

Очевидна условность подобного разделения эффектов влияния загрязняющих веществ на почвы. Хлориды, сульфаты, нитраты оказывают не только педохимическое действие на почвы. Они могут отрицательно влиять на живые организмы и непосредственно, нарушая ход биохимических процессов в них. Например, сульфаты, поступившие в почву в количестве 300 кг/га и больше, могут накапливаться в растениях в количествах, превышающих их допустимый уровень. Загрязнение почв фторидами натрия ведет к по-

ражению растений – как под влиянием их токсического воздействия, так и под влиянием вызванной ими сильнощелочной реакции.

2.5.2. Механизмы связи ионов металлов с почвой

Тяжелые металлы переходят в недоступное для организмов состояние за счет:

- образования трудно растворимых и нерастворимых соединений;
- сорбции минеральными коллоидами;
- сорбции органическими коллоидами;
- удаления из почвы путем выщелачивания, а также выноса с поверхностным стоком и ветром в виде паров и пыли (Титова, 2001).

Процесс осаждения-растворения труднорастворимых соединений является одним из основных, контролирующих концентрацию ионов большинства металлов в почвенном растворе.

Данный процесс является обратимым, поскольку может идти как в ту, так и в другую сторону. При этом при определенном наборе условий между составляющими это уравнение величинами устанавливается динамическое равновесие. Равновесие определяется прежде всего концентрацией металлов и анионов, присутствующих в растворе. Фактически произведение растворимости – это концентрация соединения в его насыщенном растворе. Его превышение ведет к увеличению выпадения соединения в осадок, а если оно ниже – происходит растворение осадка. Таким образом, переход металлов в осадок происходит при увеличении концентрации катиона и / или аниона, при котором произведение их активностей превышает величину произведения растворимости, которая является константой при определенных стандартных условиях. В почвенном растворе это может происходить при увеличении степени загрязнения почв определенным металлом или при увеличении концентрации анионов (что более предпочтительно). Кроме этого, переход ионов тяжелых металлов в твердую фазу и обратно зависит от целого комплекса условий, имеющих в поч-

венной экосистеме: ионного состава почвенного раствора, температуры, влажности, реакции среды, биохимических процессов, протекающих в почве. Любое изменение, произошедшее в экосистеме, отразится на состоянии тяжелых металлов в системе «твердая фаза – почвенный раствор».

Процесс осаждения-растворения имеет важное значение для защиты почв от загрязнения, поскольку в почве имеется значительное количество гидроксид-, карбонат-, ортофосфат- и других ионов, которые образуют с тяжелыми металлами труднорастворимые соли.

Так, произведения растворимости соединений свинца имеют очень малые значения – 10^{13} – 10^{76} , поэтому насыщенность раствора ионами свинца достигается при довольно низких концентрациях элемента. В основном уровень концентрации свинца в некарбонатных почвах контролируется растворимостью $Pb(OH)_2$, $Pb_3(PO_4)_2$, $Pb_5(PO_4)_3OH$. В карбонатных почвах преобладает $PbCO_3$. Аналогичные процессы характерны и для других малоподвижных элементов: меди, никеля, цинка.

Меньшее значение этот процесс имеет для более подвижных элементов: кадмия и в некоторой степени цинка. Наиболее устойчивым соединением кадмия в почве является $CdCO_3$. В восстановительных условиях растворимость кадмия контролируется растворимостью его сульфида. В литературе отмечается, что условия, необходимые для образования нерастворимых соединений кадмия, встречаются очень редко. Образование осадка происходит при концентрации ионов кадмия в равновесном растворе выше, чем 10^{-5} моль/л (около 0,3–0,4 мг/кг почвы), однако в естественных условиях такая концентрация водорастворимой формы кадмия наблюдается не часто. При значении pH равновесного раствора менее 5 образования осадка нерастворимых солей кадмия не происходит при любой концентрации элемента. Таким образом, процесс осаждения-растворения труднорастворимых соединений не является доминирующим в контроле концентрации кадмия в почвенном растворе.

Рассматривая процессы сорбции тяжелых металлов минеральной и органической частью почвы, выделяют катионы, сорбиру-

ванные неспецифически и специфически. Термин «неспецифическая адсорбция» означает, что данный процесс не зависит от индивидуальных свойств элемента, а только от его заряда. Считается, что неспецифически адсорбированные катионы связываются с поглощающим комплексом почвы под действием электростатических сил и располагаются в диффузной части двойного электрического слоя коллоидов. Возникающая связь не отличается прочностью, и с катионами ТМ за адсорбционные места конкурируют катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ и другие.

Специфически адсорбированные катионы находятся в плотной части двойного электрического слоя. Прочность связи в данном случае обуславливается индивидуальными особенностями катионов: ионным радиусом (в том числе и гидратированных ионов), поляризуемостью, сродством к электрону, электроотрицательностью, способностью образовывать координационные связи и др. Возможность специфической адсорбции обуславливается наличием функциональных групп в почвенном поглощающем комплексе, способных образовывать координационную или ковалентную связь с катионами тяжелых металлов. Способность глинистых минералов к поглощению элементов определяется наличием гидроксид-ионов на сколах тетраэдрических и октаэдрических слоев алюмосиликатов. Однако большее значение для специфической адсорбции имеют органическое вещество почв, оксиды и гидроксиды железа, алюминия и марганца.

Удаление тяжелых металлов из почвы путем выщелачивания является малозначительным процессом. Как правило, металлы обладают крайне малой миграционной способностью, поэтому естественное самоочищение почв от их избыточных количеств происходит в течение сотен и даже тысяч лет. Быстрее всего этот процесс может идти в кислых, легких по гранулометрическому составу, малогумусных почвах с промывным водным режимом. Если же загрязнению подвергалась почва с тяжелым гранулометрическим составом, нейтральной реакцией среды и высоким содержанием гумуса (черноземного типа), можно считать, что в обозримом будущем общее содержание металлов в почве за счет только естественных процессов ни при каких обстоятельствах не уменьшится.

Дефляционный вынос металлов в виде пыли вряд ли можно считать процессом, ограничивающим их доступность для организмов, поскольку пыль в конце концов вновь окажется на поверхности почвы (в лучшем случае) или станет фактором загрязнения других природных компонентов (поверхностные воды, сельскохозяйственная продукция и др.). В виде паров из почвы выносятся только метилированная ртуть. Это единственный элемент, испарение которого является существенной статьей в общем балансе элемента и в процессе естественного самоочищения почвы. Однако при этом данный элемент становится еще более опасным для окружающей среды, загрязняя приземную атмосферу.

В последние годы все более остро встает вопрос о загрязнении почв тяжелыми металлами и другими загрязняющими веществами. Из-за потребности почв в очистке от загрязнителей проводятся интенсивные исследования в области оценки и мониторинга загрязненных почв.

2.5.3. Форма химического соединения металла

Важным фактором, от которого зависят последствия загрязнения, является форма нахождения химического соединения металла-загрязнителя. С.И. Колесников с соавторами (2006) указывает на то, что свободные ионы металлов являются более токсичными, чем их недиссоциированные соли или практически нерастворимые оксиды.

Помимо того, в какой форме металл поступает в почву, следует учитывать его возможное дальнейшее геохимическое поведение. Например, действие тяжелых металлов зависит от того, образует ли данный элемент органические или неорганические комплексные соединения, так как образование металлом хелатных комплексов снижает его токсичность.

Оксиды как практически нерастворимые соединения тяжелых металлов оказывают меньшее токсическое действие, чем водорастворимые соли металлов. Среди растворимых форм наименьшее действие проявляют нитраты, что, видимо, связано с некоторым

положительным действием на почвенную биоту нитрат-ионов как источника минерального питания для растений. В общем виде можно выделить следующий ряд токсичности форм химических соединений тяжелых металлов: хлорид > сульфат > ацетат > нитрат > оксид.

2.6. Исследование почв, загрязненных соединениями тяжелых металлов

2.6.1. Методы исследования

Методы исследования загрязнения почв соединениями металлов вокруг промышленных предприятий и в крупных промышленных городах не имеют четких различий и заключаются в количественном определении валовых и подвижных форм тяжелых металлов.

В настоящее время загрязнение почвенного покрова городов тяжелыми металлами является одной из важнейших экологических проблем, особенно актуальных для крупных промышленных центров, городов-заводов. Мониторинг содержания в почве загрязняющих веществ необходим как для гигиенической оценки качества почвы населенных мест, так и для определения пригодности земель для выращивания растений.

В ходе проведения количественного химического анализа почв извлечение валовых форм ТМ может производиться несколькими способами: 5М HNO_3 , последовательной обработкой почвы концентрированными HNO_3 , HF , HClO_4 и др. (Стожко и др., 2003). Агрессивное воздействие окислителей приводит к практически полному извлечению элементов, входящих в состав почвенных минералов и труднорастворимых органических веществ, в природных условиях находящиеся в стабильно нерастворимом состоянии. Почва, содержащая значительное количество валовых форм металлов-загрязнителей при нейтральном рН, может и не быть столь опасной, как почва, содержащая ТМ в растворимой, подвижной форме. Для извлечения подвижных кислоторастворимых

форм ТМ часто используют 1n. растворы HNO_3 и HCl , экстрагирующие из почвы как доступные растениям металлы, так и потенциально доступные (растворяющиеся в почвенном растворе при изменении pH, солевого состава и при изменении других факторов) (Ладонина, Ладонин, 1997). В эти вытяжки переходит большее количество металла, поступающего в почву из атмосферы. Процедура приготовления кислотных вытяжек более проста в отличие от экстрагирования валовых форм.

Количественное определение ТМ в вытяжке может проводиться различными методами атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС), атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС), фотометрическим (Cu с использованием диэтилдитиокарбамата свинца), а также вольтамперометрическими методами. Приборы инверсионной вольтамперометрии являются наиболее дешевыми по сравнению с ААС и АЭС. Инверсионный вольтамперометрический анализ (ИВА) имеет более высокую чувствительность, чем ААС с использованием пропана, которая не позволяет определять низкие концентрации Pb, Cd, Cu в почве (Глушко, 2005).

Все перечисленные методы относятся к лабораторным исследованиям, которые проводятся наряду со специализированным геоэкологическим картированием на основе полевых наблюдений (эколого-геохимическое опробование почв, грунтов, воды, воздуха), обработкой и систематизацией материалов для выявления техногенных и геохимических аномалий, обработкой результатов с привлечением математических методов.

2.6.2. Особенности отбора почвенных проб

Резюмируя предложенную нормативными документами (ГОСТ 17.4.3.01-83, ГОСТ 17.4.4.02-84) схему отбора почвенных проб, можно выделить общие требования, необходимые при отборе образцов почв. Отбор проб проводится с учетом вертикальной структуры, неоднородности покрова почвы, рельефа и климата местности, а также с учетом особенностей загрязняющих веществ или

организмов на пробных площадках, закладываемых так, чтобы исключить искажение результатов анализов под влиянием окружающей среды. Отбор точечных проб рекомендуется проводить по методу конверта: четыре точки в углах площадки и одна – в центре, вокруг каждой из пяти точек делается еще по четыре прикопки. Для контроля загрязнений поверхностно распределяющимися веществами (нефть, нефтепродукты, тяжелые металлы и др.) точечные пробы отбирают послойно с глубины 0–5 и 5–20 см массой не более 200 г каждая.

Необходимым условием при отборе проб является предохранение их от вторичных загрязнений на всех этапах подготовки. Инструменты, используемые для отбора проб почвы, должны быть изготовлены из материала, не содержащего определяемых элементов (твердая пластмасса или другие полимеры, титан, углеродистая сталь). При отборе проб почвы не следует употреблять оцинкованные ведра, медные изделия, эмалированные тары, окрашенные инструменты и детали, содержащие цветные металлы или определяемые элементы. Точечные пробы, предназначенные для определения тяжелых металлов, отбирают инструментом, не содержащим металлов.

Таким образом, методика отбора почвенных проб, загрязненных тяжелыми металлами и другими загрязнителями, в зоне воздействия промышленных предприятий и в крупных городах не различается и является унифицированной.

2.6.3. Методы оценки фонового содержания металлов в почве при техногенном загрязнении

Фоновый мониторинг – обязательный вид мониторинга. Цель его – контроль состояния почв территорий, которые могут служить эталонами окружающей среды, своего рода «нулевыми точками отсчета» при проведении локального и регионального мониторинга. Фоновое содержание химических элементов в почвах характеризуют разными способами (Мотузова, 1988):

1) как содержание химических элементов в датированных погребенных почвах, проанализированных в настоящее время (при этом нужно принимать во внимание изменение природных условий, прежде всего климатических, с которыми могли быть связаны выявленные отличия современного состояния от прежнего, например, содержания углеводов);

2) как содержание химических элементов в музейных почвенных образцах с известными датами их отбора и анализа (при этом необходимо сопоставить использованные в настоящем и в прошлом методы анализа);

3) на основе обобщения данных в литературе о прежнем составе почв (учитывая возможности методов их анализа);

4) по составу глубоких почвенных горизонтов (принимая во внимание, что аккумуляция в верхних горизонтах контролируемых веществ может быть связана как с их биогенным накоплением, так и с поступлением из атмосферы).

Более надежная характеристика фонового содержания контролируемых химических веществ в почвах может быть получена при проведении специального обследования фоновых почв. Объектами наблюдения для фонового мониторинга служат почвы, характерные для региона исследования, в минимальной степени подверженные антропогенному воздействию, например почвы в заповедниках или памятниках природы. Однако антропогенное влияние сказывается и на фоновом уровне.

В работе (Просьянников, 2012) предлагаются методы и способы, которые позволят решить проблему определения фонового содержания микроэлементов в почвах. Автор подробно описывает технологию расчета показателей фонового уровня металлов в почве. Результаты исследования ученый представляет в таблицах, демонстрирующих показатели их движения в различных сельскохозяйственных районах на примере Кемеровской области. Итогом исследования стало определение наиболее точного метода вычисления необходимых результатов, а также цифровых показателей в конкретном регионе. Наглядно подтверждена целесообразность использования критерия Пирсона и критерия Колмогорова–Смирнова для оценки фонового содержания микроэлементов в почвах.

2.7. Критерии, показатели и методы оценки степени загрязнения почв соединениями металлов

Нормирование содержания тяжелых металлов в почвах и растениях является очень сложным из-за невозможности учета всех факторов природной среды. Так, изменение только агрохимических свойств (реакция среды, гумус, насыщенность основаниями, гранулометрический состав) может в несколько раз уменьшить или увеличить содержание ТМ в растениях. Имеются даже противоречивые данные о фоновом содержании некоторых металлов. Проводимые исследователями результаты различаются иногда в 5–10 раз.

Предложено множество шкал экологического нормирования ТМ. В некоторых случаях за ПДК принято самое высокое содержание ТМ, наблюдаемое в обычных антропогенных почвах, в других – содержание, являющееся предельным по фитотоксичности. Зачастую для ТМ приняты ПДК, превышающие верхнюю норму в несколько раз.

Для характеристики техногенного загрязнения ТМ используют коэффициент концентрации, равный отношению концентрации элемента в загрязненной почве к его фоновой концентрации. При загрязнении несколькими элементами степень загрязнения оценивается по величине суммарного показателя концентрации Z_c . Предложенная шкала загрязнения почв химическими веществами представлена в табл. 2.14.

В табл. 2.15 приведены официально утвержденные ПДК и допустимые уровни их содержания по показателям вредности. В соответствии с принятой медиками-гигиенистами схеме нормирования ТМ в почвах показатели вредности подразделяются на транслокационные (переход элемента в растения), миграционные водные, общесанитарные (влияние на самоочищающую способность почв и почвенный микробиоценоз).

Наряду с ПДК в 1995 г. разработаны ОДК для валового содержания шести тяжелых металлов и мышьяка, которые позволяют получить более полную характеристику о загрязнении почвы ТМ, так как учитывают уровень реакции среды и гранулометрический состав почвы (табл. 2.16).

Таблица 2.14

**Схема оценки почв сельскохозяйственного использования по степени
загрязнения химическими веществами (Госкомгидромет СССР,
№ 02-10 51-233 от 10.12.1990)**

Категория почв по степени загрязнения	Zc	Загрязненность относительно ПДК	Возможное использование почв	Необходимые мероприятия
Допустимое	Менее 16,0	Превышает фоновое, но не выше ПДК	Использование под любые культуры	Снижение уровня воздействия источников загрязнения почв, снижение доступности токсикантов для растений
Умеренно опасное	16,1 – 32,0	Превышает ПДК при лимитирующем общесанитарном и миграционном водном показателе вредности, но ниже ПДК по транслокационному показателю	Использование под любые культуры при условии контроля качества продукции растениеводства	Аналогично категории 1. При наличии веществ с лимитирующим миграционным водным показателем производится контроль за содержанием этих веществ в поверхностных и подземных водах
Высоко опасное	32,1 – 128	Превышает ПДК при лимитирующем транлокационном показателе вредности	Использовать под технические культуры без получения из них продуктов питания и кормов. Исключить растения – концентраторы химических веществ	Аналогично категории 1. Обязательный контроль за содержанием токсикантов в растениях, используемых в качестве питания и кормов. Ограничение использования зеленой массы на корм скоту, особенно растений-концентраторов
Чрезвычайно опасное	Более 128,0	Превышает ПДК по всем показателям	Исключить из с/х использования	Снижение уровня загрязнения и связывания токсикантов в атмосфере, почвах и водах

Таблица 2.15

ПДК химических веществ в почвах и допустимые уровни их содержания по показателям вредности (по состоянию на 01.01.91. Госкомприрода СССР, № 02-2333 от 10.12.90)

Наименование веществ	ПДК, мг/кг почвы с учетом фона	Показатели вредности		
		Транслокационный	Водный	Общесанитарный
1	2	3	4	5
Водорастворимые формы				
Фтор	10,0	10,0	10,0	10,0
Подвижные формы				
1	2	3	4	5
Медь	3,0	3,5	72,0	3,0
Никель	4,0	6,7	14,0	4,0
Цинк	23,0	23,0	200,0	37,0
Кобальт	5,0	25,0	Более 1 000	5,0
Фтор	2,8	2,8	–	–
Хром	6,0	–	–	6,0
Валовые формы				
Сурьма	4,5	4,5	4,5	50,0
Марганец	1500,0	3500,0	1500,0	1500,0
Ванадий	150,0	170,0	350,0	150,0
Свинец**	30,0	35,0	260,0	30,0
Мышьяк**	2,0	2,0	15,0	10,0
Ртуть	2,1	2,1	33,3	5,0
Свинец+ртуть	20,0+1	20,0+1	30,0+2	30,0+2
Медь*	55	–	–	–
Никель*	85	–	–	–
Цинк*	1100	–	–	–

* Валовое содержание – ориентировочное; ** противоречие; для мышьяка среднее фоновое содержание 6 мг/кг, фоновое содержание свинца обычно тоже превышает нормы ПДК.

Таблица 2.16

ОДК ТМ и мышьяка в почвах с различными физико-химическими свойствами (ГН 2.1.7.020-94)

Наименование вещества (элемента)	Группа почв	Величина ОДК с учетом фона	Агрегатное состояние вещества в почвах	Классы опасности	Особенности действия на организм
Никель	а) песчаные и супесчаные	20	Твердое: в виде солей, в сорбированном виде, в составе минералов	2	Для теплокровных и человека малотоксичен. Ингибитор оксидаз. Обладает мутагенным действием
	б) кислые (суглинистые и глинистые), pH КС1 < 5,5	40			
	в) близкие к нейтральным, нейтральные (суглинистые и глинистые), pH КС1 > 5,5	80			
Медь	а) песчаные и супесчаные	33	Твердое: в виде солей, органоминеральных соединений, в сорбированном виде, в составе минералов	2	Повышает клеточную проницаемость, ингибирует глутатионредуктазу, нарушает метаболизм, взаимодействуя с -SH, -NH ₂ и COOH-группами
	б) кислые (суглинистые и глинистые), pH КС1 < 5,5	66			
	в) близкие к нейтральным, нейтральные (суглинистые и глинистые), pH КС1 > 5,5	132			

Наименование вещества (элемента)	Группа почв	Величина ОДК с учетом фона	Агрегатное состояние вещества в почвах	Классы опасности	Особенности действия на организм
Цинк	а) песчаные и супесчаные	55	Твердое: в виде солей, органоминеральных соединений, в сорбированном виде, в составе минералов	1	Недостаток или избыток вызывают отклонения в развитии. Отравления при нарушении технологии внесения цинксодержащих пестицидов
	б) кислые (суглинистые и глинистые), рН КС1 < 5,5	110			
	в) близкие к нейтральным, нейтральные (суглинистые и глинистые), рН КС1 > 5,5	220			
Мышьяк	а) песчаные и супесчаные	2	Твердые: в виде солей, органоминеральных соединений, в сорбированном виде, в составе минералов	1	Ядовитое вещество, ингибирующее различные ферменты, отрицательное действие на метаболизм
	б) кислые (суглинистые и глинистые), рН КС1 < 5,5	5	Твердые: в виде солей, органоминеральных соединений, в сорбированном виде, в составе минералов		
	в) близкие к нейтральным, нейтральные (суглинистые и глинистые), рН КС1 > 5,5	10	Твердое: в виде солей, органоминеральных соединений, в сорбированном виде, в составе минералов		

Наименование вещества (элемента)	Группа почв	Величина ОДК с учетом фона	Агрегатное состояние вещества в почвах	Классы опасности	Особенности действия на организм
Кадмий	а) песчаные и супесчаные	0,5	Твердое: в виде солей, органоминеральных соединений, в сорбированном виде, в составе минералов	1	Сильно ядовитое вещество, блокирует сульфгидрильные группы ферментов, нарушает обмен железа и кальция, нарушает синтез ДНК
	б) кислые (суглинистые и глинистые), рН КСl < 5,5	1,0			Сильно ядовитое вещество, блокирует сульфгидрильные группы ферментов, нарушает обмен железа и кальция, нарушает синтез ДНК
	в) близкие к нейтральным, нейтральные (суглинистые и глинистые), рН КСl > 5,5	2,0			
Свинец	а) песчаные и супесчаные	32	Твердое: в виде солей, органоминеральных соединений, в сорбированном виде, в составе минералов	1	Разностороннее негативное действие
	б) кислые (суглинистые и глинистые), рН КСl < 5,5	65	Твердое: в виде солей, органоминеральных соединений, в сорбированном виде, в составе минералов		Блокирует -SH группы белков, ингибирует ферменты, вызывает отравления, поражения нервной системы
	в) близкие к нейтральным, нейтральные (суглинистые и глинистые), рН КСl > 5,5	130			

Валовое содержание ТМ является фактором емкости, отражающим в первую очередь потенциальную опасность загрязнения растительной продукции, инфильтрационных и поверхностных вод, и характеризует общую загрязненность почвы, но не отражает степени доступности элементов для растения. Для характеристики состояния почвенного питания растений используют только их подвижные формы. Их определяют, используя различные экстрагенты. Общее количество подвижной формы металла определяют, применяя кислотные вытяжки. В ацетатно-аммонийный буфер переходит наиболее мобильная часть запасов подвижных ТМ в почве. Концентрация металлов в водной вытяжке показывает степень подвижности элементов в почве, являясь самой опасной и агрессивной фракцией. В настоящее время предложено несколько ориентировочно нормативных шкал для подвижных форм тяжелых металлов, одна из них приводится в табл. 2.17.

Таблица 2.17

Предельно допустимое содержание подвижной формы ТМ в почве, мг/кг, экстрагент 1 н. НСI (Чулджиян, Кирвета, 1988)

Элемент	Содержание	Элемент	Содержание	Элемент	Содержание
Hg	0,1	Sb	15	Pb	60
Cd	1,0	As	15	Zn	60
Co	12	Ni	36	V	80
Cr	15	Cu	50	Mn	600

2.8. Токсичное влияние тяжелых металлов на живые организмы и здоровье человека и последствия загрязнения почв

Воздействие тяжелых металлов на биогеоценозы проявляется на локальном, региональном и глобальном уровнях. В то же время отдельные компоненты биоценозов неоднозначно реагируют на техногенные загрязнения.

Исследования распределения ТМ в растительном покрове показали много общего с характером распределения зольности. Мак-

симум их накопления отмечен в листве и других зеленых частях растений, менее – в ветвях и корнях и минимум в древесине деревьев. Уровни накопления отдельных ТМ зависят от вида растения, характера среды обитания, интенсивности и качества техногенного воздействия. Например, в листьях древесных растений накапливаются свинец, кадмий, цинк, мышьяк, сурьма, медь, ртуть, селен и редкоземельные элементы.

Тяжелые металлы являются протоплазматическими ядами, токсичность которых возрастает по мере увеличения атомной массы. Токсичность тяжелых металлов проявляется по-разному. Многие металлы при токсичных уровнях концентрации ингибируют деятельность ферментов (медь, ртуть). Некоторые тяжелые металлы образуют хелатоподобные комплексы с обычными метаболитами, нарушая нормальный обмен веществ (железо). Другие металлы, такие как кадмий, медь, железо, взаимодействуют с клеточными мембранами, изменяя их проницаемость и другие свойства. Некоторые тяжелые металлы конкурируют с необходимыми растениям элементами, нарушая их функциональные роли. Например, кадмий замещает цинк, что приводит к цинковой недостаточности, вызывает угнетение и гибель растений. Токсичность ртути зависит от вида ее химических соединений. Наиболее токсичны органические соединения: метил-, диметил- и этилртуть. Высокое содержание свинца может подавлять рост растений, вызывать хлороз, обусловленный нарушением поступления железа (Садовникова, 2008).

Почвенная биота первой реагирует на появление токсикантов и служит интегральным показателем состояния почв. Изменяя свой видовой состав, уровень биомассы и интенсивность процессов метаболизма, почвенная биота замедляет процесс деструкции опада и подстилки и синтеза гумусовых веществ почв. Поэтому такие показатели, как скорость разложения опада или отдельных его компонентов, запасы и мощность подстилки, степень ее морфологической выраженности также могут служить показателем состояния экосистемы, степени воздействия на нее тяжелых металлов. Так же как и растения, беспозвоночные животные могут накапливать тяжелые металлы в своем организме до определенного предела и передавать их по цепям питания. На примере марганца и свинца

можно проследить распределение тяжелых металлов в представителях разного трофического уровня. Содержание марганца в бактериях составляет 30–75 мг/кг сухой массы, в дождевых червях до 600 мг/кг, в млекопитающих 8–30 мг/кг, в организме человека – 2,7 мг/кг. Содержание свинца в дождевых червях 20–100 мг/кг, в растениях до 75 мг/кг, в млекопитающих 9–12 мг/кг. Также имеются различия в содержании тяжелых металлов в зависимости от возраста и пола особи. Многие виды беспозвоночных могут адаптироваться к загрязнению тяжелыми металлами, но до определенных концентраций, уменьшая видовой состав и численность.

В зоне загрязнения происходят изменения с почвенными организмами. На загрязненных почвах идет отбор наиболее выносливых видов, а также уменьшение их численности. При этом могут появиться новые виды организмов, которые на незагрязненных почвах обычно отсутствуют. Отражением этих химических процессов является снижение биохимической активности почв. Например может снижаться нитрифицирующая активность почв, в результате чего активно развивается грибной мицелий и уменьшается количество сапрофитных бактерий. На загрязненных почвах замедляется минерализация азота. Выявлено влияние загрязненных почв тяжелыми металлами на ферментативную активность: снижение уреазной и дегидрогеназной активности и др.

Тяжелые металлы способны воздействовать и на организм человека, нанося порой непоправимый вред здоровью. От химического состава почвы зависит химический состав продуктов растительного и животного происхождения. В зависимости от геохимических условий производства пища человека может удовлетворять потребности человека в минеральных элементах, быть дефицитной или содержать превышающее их количество, становясь более токсичной, вызывая заболевания или даже смерть (табл. 2.18, 2.19).

В результате техногенного загрязнения биосферы тяжелыми металлами часто происходит приближение концентрации элементов в различных объектах биосферы к верхнему пороговому уровню, а иногда и превышение его. Быстрое в эволюционном отношении изменение окружающей среды не позволяет человеку адапти-

роваться к новому составу пищи, воды и воздуха, приводит к нарушениям в физиологических процессах, ставит под угрозу его здоровье. Разные тяжелые металлы представляют опасность для здоровья человека в различной степени. Наиболее опасными считаются Hg, Cd, Pb (табл. 2.20).

Таблица 2.18

Действие тяжелых металлов на организм человека (Жолесников и др., 2006)

Элемент	Физиологические отклонения	
	При недостатке	При избытке
As		Нарушение тканевого дыхания и снижение энергетических ресурсов клетки в результате метаболического разобщения окислительного фосфорилирования. Общий ацидоз. Нарушение гемодинамики из-за паралича капилляров. Расстройство сердечной деятельности, обезвоживание организма. Потеря солей. Гемолиз и анемия, нарушение транспорта кислорода. Дегенеративное и некротическое поражение тканей в местах контакта с мышьяком. Канцерогенез. Эмбриотоксический, гонадотоксический, тератогенный эффекты
B		Обладает выраженным гепатотоксическим и гонадотропным действием, легко преодолевая плацентарный барьер, обладает значительным эмбриотоксическим эффектом
Cd		Гастро-интестинальные расстройства, нарушения органов дыхания, анемия, повышение кровяного давления, поражение почек, болезнь итаи-итаи, остеопороз, мутагенное и канцерогенное действие
Co	Эндемический зоб	
Cr		Дерматиты, канцерогенность
Cu	Слабость, анемия, белокровие, заболевание костной системы, нарушение координации движений	Профессиональные заболевания, гепатит, болезнь Вильсона. Поражает печень, почки, мозг, глаза

Элемент	Физиологические отклонения	
	При недостатке	При избытке
F		Флюороз. Кальцификация мягких тканей, особенно кровеносных сосудов, связок сухожилий. Мертворождение, высокая детская смертность. Нарушение миокарда, нервной системы, печени, слухового и зрительного анализаторов, дистрофические изменения в позвоночнике
Hg		Поражение ЦНС и периферических нервов, инфантилизм, нарушение репродуктивных функций, стоматит, болезнь Минамата, преждевременное старение
Mn	Заболевание костной системы	Лихорадка, пневмания, поражение ЦНС (марганцевый паркинсонизм), эндемическая подагра, нарушение кровообращения, желудочно-кишечных функций, бесплодие
Ni		Дерматиты, нарушение кроветворения, канцерогенность, эмбриотоксикоз
Pb		Свинцовая энцефало-нейропатия, нарушение обмена веществ, ингибирование ферментативных реакций, авитаминоз, малокровие, рассеянный склероз. Входит в состав костной системы вместо кальция
Se		Сердечные и почечные заболевания, потеря волос и ногтей, поражение кожи и нервной системы, воспалительная реакция дыхательных путей, отек легких, дерматиты, сыпи, полнокровие, гемморагии в ЖКТ
V		Заболевания CCC
Zn	Ухудшение аппетита, деформация костей, карликовый рост, долгое заживание ран и ожогов, слабое зрение, близорукость	Уменьшение канцероустойчивости, анемия, угнетение окислительных процессов, дерматиты

Таблица 2.19

**Тяжелые металлы в пище человека (в расчете на массу 70 кг)
(Колесников и др., 2006)**

Элемент	Поступление в организм			
	Дефицитное	Нормальное	Токсичное	Летальное
Cd		0,07–0,3	30 330	1,5–9
Co	0,0002	0,005–1,8	500	
Cr	0,005	0,01–1,2	200	3–8
Cu	0,3	0,5–6		0,175–
Hg		0,004–0,02	0,4	0,25
Mn		0,4–10		0,15–0,3
Mo		0,05–0,35		
Ni	0,0006	0,3–0,5		
Pb		0,06–0,5		
Sn		0,2–3,5	2 000	10
V		0,14	18	
W	0,001–0,015			
Zn	5	5–40	150–600	6

Таблица 2.20

Классы загрязняющих веществ по степени их опасности (Панин, 2008)

I класс – особо токсичные	II класс – токсичные	III класс – слабо токсичные
Кадмий (Cd)	Бор (B)	Барий (Ba)
Мышьяк (As)	Кобальт (Co)	Ванадий (V)
Ртуть (Hg)	Медь (Cu)	Вольфрам (W)
Свинец (Pb)	Молибден (Mo)	Марганец (Mn)
Селен (Se)	Никель (Ni)	Стронций (Sr)
Цинк (Zn)	Сурьма (Sb)	Хром (Cr)

Помимо воздействия тяжелых металлов на живые организмы вообще и на человека в частности существенно изменяются химические и физические свойства почв. Загрязненные почвы теряют структуру, общая порозность их уменьшается, снижается водопроницаемость (Мотузова, 1988). Заметное ухудшение свойств почв происходит лишь при высоком уровне содержания тяжелых металлов, однако и меньшие концентрации поллютантов оказывают неблагоприятное воздействие – при переходе в сопредельные среды (растения, воду, воздух) они загрязняют их до нежелательного уровня. При обычном

сложном характере загрязнения влияние тяжелых элементов может усиливаться за счет других поллютантов, например, сульфатов при подкислении почв, когда деструктивное влияние на гумус тяжелых металлов усиливается (Водяницкий, 2013).

Влияние тяжелых металлов на почву прежде всего проявляется в изменении ее биологической активности. Наибольшей чувствительностью к этим токсикантам отличаются микроскопические грибы, бактерии аммонификаторы и азотобактеры, ферменты, контролирующие каталазную, инвертазную и целлюлозолитическую активность. Наиболее общая характеристика биологической активности почвы – почвенное дыхание (Колесников, 2010). При невысоком загрязнении, когда почва еще сохраняет растительность, тяжелые металлы (в первую очередь хром), стимулируя микробиологическую активность, усиливают дыхание почвы и выделение CO_2 . В результате черноземы теряют гумус (Девятова, 2004).

Между гумусом и тяжелыми металлами образуется сложное взаимное влияние. При небольшом загрязнении гумусовые кислоты способны инактивировать тяжелые металлы, закрепляя их; при этом стабилизируется органическое вещество и уменьшается его подвижность (Караванова, Шапиро, 2010). Но с усилением загрязнения почвы начинается обратное влияние: изменяется состав гумуса, а затем его содержание уменьшается. При этом разные металлы влияют на содержание гумуса по-разному. В черноземе содержание гумуса уменьшается при содержании никеля более 40 мг/кг; хром начинает влиять на содержание гумуса свыше 100 мг/кг. В то же время присутствие цинка в изученном количестве (до 65 мг/кг) отрицательно на гумус не повлияло. При очень высоком загрязнении, когда растительности нет, а территория представляет собой «индустриальную пустошь», микробиологическая ситуация меняется. Под влиянием аномально высокого содержания меди и, вероятно, никеля количество микробной массы уменьшается, почвенное дыхание ослабевает (Пампура, 2007).

В загрязненных почвах образуются устойчивые фосфаты тяжелых металлов. Это имеет положительную сторону, так как тяжелые металлы надежно закрепляются. Но есть и отрицательная сторона процесса – уменьшение количества подвижного фосфора.

2.9. Проблема нормирования содержания тяжелых металлов в почвах и система мониторинга загрязненных почв

2.9.1. Нормирование содержания тяжелых металлов в почвах

Проблема нормирования загрязняющих веществ вообще и тяжелых металлов в частности в течение последних нескольких десятилетий выдвинулась в число основных общемировых проблем. Это связано с широким распространением токсичных концентраций тяжелых металлов в объектах окружающей среды, а также с широким спектром оказываемых ими неблагоприятных эффектов.

Нормирование тяжелых металлов в почве принципиально отличается от нормирования загрязняющих веществ в воздухе и природных водах. Это связано с тем, что непосредственно из почвы загрязняющие вещества в организм человека практически не поступают. Однако металлы могут поступать в организм через контактирующие с почвой среды: воду, воздух, сельскохозяйственную продукцию. В связи с этим при нормировании металлов особое внимание уделяется тем элементам, которые отличаются высокой миграционной способностью. Приоритетными почвенными процессами, которые исследуются в процессе нормирования, являются процессы перехода токсикантов из почвы в растения, воздух, воду. Нормирование тяжелых металлов в почве основано на следующих принципах (Титова, 2001):

1. *Установление норматива основывается на данных, полученных в экстремальных почвенно-климатических условиях, при которых миграция металлов в контактирующих с почвой средах максимальна.* Данный принцип реализуется путем проведения эксперимента в песчаной культуре, которая моделирует условия, когда почва обладает минимальной буферной способностью, а металлы обладают наибольшей подвижностью. Значение норматива, получаемого в данном эксперименте, получается довольно жестким и отличающимся от результатов, полученных в опытах с естественными почвами. Так, например, по результатам исследований с песчаными культурами были предложены ПДК свинца в почве

30 мг/кг. В то же время в опытах с почвенными культурами содержание металла в тест-растениях не превышало допустимого значения при содержании свинца в почве 100–200 мг/кг и выше. Такое различие между условиями эксперимента в песчаной культуре и в реальной почве предложено считать запасом прочности норматива.

2. Гигиенические нормативы устанавливаются с учетом лимитирующих показателей вредности:

– общесанитарного (влияние токсикантов на процессы самоочищения в почве и почвенный микробоценоз);

– миграционного водного (концентрация вредного вещества в почве, при которой в контактирующей с почвой воде его содержание достигает ПДК);

– миграционного воздушного (концентрация вредного вещества в почве, при которой его содержание в приземной атмосфере достигает ПДК);

– органолептического (влияние на изменение запаха, привкуса, пищевой ценности фитотест-растений, а также запаха атмосферного воздуха, вкуса, цвета и запаха воды);

– фитоаккумуляционного (переход и накопление в растениях);

– санитарно-токсикологического (учет возможности поступления веществ, содержащихся в почве, в организм человека одновременно несколькими путями: с пылью, воздухом, питьевой водой, продуктами питания и т.д.).

Как и в случае с нормированием токсикантов в водных объектах, в качестве норматива берется лимитирующий показатель вредности. Так, например, ПДК мышьяка и ртути в почве определено по фитоаккумуляционному (транслокационному) показателю вредности; свинца, кобальта, меди – по общесанитарному показателю.

3. Установление норматива производится с учетом миграционной способности металлов: отдельные нормативы устанавливаются для валового содержания металлов в почве и для их подвижных форм.

4. При принятой норме загрязнения почв токсичные вещества, передвигающиеся по пищевым цепочкам, не должны отрицательно влиять на здоровье человека.

Таким образом, ПДК экзогенного химического вещества в почве – это максимальное его количество (в мг/кг пахотного слоя абсолютно сухой почвы), установленное в экстремальных почвенно-климатических условиях, которое гарантирует отсутствие отрицательного прямого или опосредованного через контактирующие с почвой среды воздействия на здоровье человека, его потомство и санитарные условия жизни.

При оценке экологического состояния почв превышение значения ПДК может рассматриваться в качестве показателя степени их химической деградации (табл. 2.21). При этом степень загрязнения почвы определяется как отношение содержания загрязняющего вещества в почве к величине его ПДК.

Таблица 2.21

Критерии для оценки степени химической деградации почвы по степени загрязнения ее тяжелыми металлами (Снакин и др., 1992)

Показатель	Степень деградации				
	0	1	2	3	4
Степень загрязнения (превышение величины ПДК, кратность)					
I группа токсичности	< 1	1–2,0	2,1–3,0	3,1–5	> 5
II группа токсичности	< 1	1–3,0	3,0–5,0	5,1–10	> 20
III группа токсичности	< 1	1–5,0	5,1–20	21–100	> 100

Как следует из табл. 2.21, показатель степени загрязнения почвы дифференцирован в соответствии со степенью токсичности анализируемого вещества. Например, для недеградированных почв показатель степени загрязнения меньше 1,0 независимо от группы токсичности. Однако для крайней степени деградации он должен быть превышен в 5 раз по веществам 1-й группы, в 20 раз – для 2-й группы и в 100 – для 3-й группы токсичности. Однако в методике определения ПДК имеется ряд существенных недостатков.

1. ПДК в почвах разрабатываются главным образом с гигиенических позиций; они не учитывают многообразия почв, в частности, их буферные свойства. При этом может сложиться парадоксальная ситуация, когда фоновое содержание токсичных элементов в черноземах (наиболее устойчивых к загрязнению почвах) может превышать установленные значения ПДК. При этом выра-

чиваемая на них продукция в полной мере соответствует принятым нормативам. Данный недостаток в некоторой степени сглаживается принятыми нормативами ОДК (ориентировочно допустимые количества), полученными расчетным путем и учитывающими гранулометрический состав и реакцию среды почвы.

2. Использование ПДК проблематично при наличии почв, загрязненных двумя и более элементами, что особенно актуально для сельскохозяйственных угодий, находящихся в городской черте. Именно эти почвы, расположенные в непосредственной близости к промышленным предприятиям, имеют в своем составе повышенные концентрации таких элементов, как Pb, Cd, Zn, Hg, Cu, Ni, Cr и др. Набор этих элементов, даже если их концентрации близки к уровню ПДК, но не превышают его, может отрицательно действовать на здоровье человека.

3. Использование в экологических исследованиях только значений ПДК не позволяет реально оценить степень загрязнения территории. Для этого, помимо ПДК, необходимо принимать во внимание фоновое (т.е. характерное для данного типа почв в условиях отсутствия антропогенного привноса вещества) содержание элемента в почвах.

Для оценки степени загрязнения почв рассчитывается *коэффициент техногенной концентрации элемента* (K_c). Кроме того, при загрязнении почвы двумя и более элементами производится расчет *суммарного показателя загрязнения* (Z_c) (Титова, 2001).

При этом уровень загрязнения считается низким, если Z_c находится в пределах 0–16; средним (умеренно опасным), если $Z_c = 16–32$; высоким (опасным), если $Z_c = 32–128$; очень высоким (чрезвычайно опасным), если $Z_c > 128$.

Использование суммарного показателя загрязнения, как и система ПДК, также имеет некоторые ограничения:

1. При расчете данного показателя не учитывается различная степень токсичности элементов, что может привести или к недооценке степени экологической напряженности (если почва загрязнена элементами с очень высокой токсичностью), или к переоценке (если в составе загрязнения преобладают менее токсичные элементы).

2. В случае если территория загрязнена преимущественно одним или двумя элементами, суммарный показатель загрязнения не отражает реальной напряженности экологической ситуации. Так, например, согласно вышеприведенной шкале, при наличии в почве избыточной концентрации кадмия (и содержании остальных элементов на уровне, близком к фоновому) уровень загрязнения будет считаться низким даже в том случае, если фоновое содержание элемента превышено в 15 раз и достигнет значения 5–10 мг/кг почвы, что значительно превышает уровень ПДК и представляет опасность для здоровья населения.

Для более полной оценки степени загрязнения почв рекомендуется применять оба показателя (ПДК и суммарный показатель загрязнения) и принимать в расчет тот, который окажется более жестким.

2.9.2. Система мониторинга загрязненных почв

Нормирование содержания тяжелых металлов в почвах – чрезвычайно сложный процесс из-за невозможности учета всех факторов природной среды. Так, изменение только агрохимических свойств почвы (реакции среды, содержания гумуса, гранулометрического состава) может в несколько раз уменьшить или увеличить содержание тяжелых металлов в растениях. В связи с этим в последние годы актуальным стало проводить почвенно-экологический мониторинг на региональном уровне.

Мониторинг – система повторных наблюдений одного и более элементов окружающей природной среды в пространстве и во времени с определенными целями в соответствии с заранее подготовленной программой. Мониторинг относится к системе, которая синтезируется для выявления антропогенных эффектов в окружающей среде с использованием информации и некоторых элементов существующих геофизических служб. Для обеспечения функционирования системы наблюдений и контроля состояния окружающей природной среды, позволяющей выделить изменения, вызванные антропогенными причинами, необходима детальная информация о естественных колебаниях и изменениях состояния окружающей среды (Израэль и др., 1984).

Мониторинг включает следующие основные направления деятельности (Мотузова, 1999):

- 1) наблюдение за факторами, воздействующими на окружающую природную среду, и за состоянием среды;
- 2) оценку фактического состояния природной среды;
- 3) прогноз состояния окружающей природной среды и оценку этого состояния.

Система мониторинга может охватывать как локальные районы, так и земной шар в целом (глобальный мониторинг). Основной особенностью системы глобального мониторинга является возможность на основании данных этой системы оценки состояния биосферы в глобальном масштабе. Национальным мониторингом обычно называют систему мониторинга в рамках одного государства; такая система отличается от глобального мониторинга не только масштабом, но и тем, что основной задачей национального мониторинга является получение информации и оценка состояния окружающей среды в национальных интересах. Иногда применяют термин «трансграничный», или «международный», мониторинг. Этот термин используется для систем мониторинга, используемых в интересах нескольких государств (для рассмотрения вопросов трансграничного переноса загрязнений между государствами) (Израэль и др., 1984).

Значимость почвенного мониторинга представляет собой важную составляющую в системе экологического мониторинга в целом. Особая роль почвенного мониторинга обусловлена тем, что все изменения состава и свойств почв отражаются на выполнении почвами их экологических функций, следовательно, на состоянии биосферы.

Почвенный экологический мониторинг – система регулярного неограниченного в пространстве и времени контроля почв, который дает информацию об их состоянии с целью оценки прошлого, настоящего и прогноза его изменения в будущем (Мотузова, Безуглова, 2007).

Цели почвенного мониторинга определены коренными изменениями, которые возникают при длительном антропогенном воздействии на них: эрозионными процессами, накоплением токсичных элементов, прогрессирующим засолением, дефицитным балансом гумуса и азота, нарастанием кислотности почв.

Задачи почвенного мониторинга как системы регулярных наблюдений определены действующим ГОСТом:

- 1) наблюдения за фактическими уровнями загрязненности;
- 2) определение прогностических уровней загрязненности;
- 3) оценка последствий фактического и прогностического уровней загрязненности.

Для репрезентативности и эффективности почвенного мониторинга наблюдения необходимо реализовать на трех уровнях: мониторинг состояния почвенного покрова, мониторинг состояния почв, мониторинг загрязнения почв.

На основе различий механизмов и масштабов проявления деградации почв существует две группы видов мониторинга: *глобальный почвенный мониторинг* – составная часть глобального мониторинга биосферы, он необходим для оценки отражения в состоянии почв экологических последствий дальнего атмосферного переноса веществ в связи с опасностью общепланетарного загрязнения биосферы и сопровождающих его уровня; *локальный и региональный мониторинг* – выявление влияния деградации почв на экосистемы локального и регионального уровней и непосредственно на условия жизни человека в сфере его природопользования (Мотузова, 1999).

Для характеристики локального и регионального загрязнения почв необходимо сопоставлять содержание загрязняющих веществ в почвах изучаемого района с почвами фоновых территорий и оценивать изменения этого содержания в пространстве, а для характеристики глобального загрязнения целесообразны регулярные наблюдения за состоянием загрязняющих веществ в почвах фоновых территорий и оценка изменения его во времени.

Для осуществления работ по фоновому (под фоновым чаще всего понимают содержание химических веществ в почвах, удаленных от источников загрязнения) почвенному мониторингу необходимо решить не только вопрос «что изучать?», т.е. обоснованно выбрать группу (группы) соединений химических элементов, контроль за содержанием которых строго необходим, – не менее важно знать, «где изучать?», как должны выбираться объекты исследования. Для оценки загрязнения основными факторами,

определяющими выбор тестовых участков, являются свойства почв (физические и химические) и их геоморфологическое положение.

Тестовые участки на фоновых территориях выбирают в две стадии. На первой местоположение тестовых участков определяют в зависимости от ландшафтных особенностей района. Выделяют довольно большие зоны, в пределах которых собственно тестовые участки выбирают в зависимости от свойств почв и контролируемых веществ.

Научно обоснованный контроль состояния почв, испытывающих загрязнение, предполагает существование некоторой модели поведения загрязняющих веществ в почвах. Для разработки такой модели необходимы следующие сведения: 1) поток химических элементов (загрязняющих веществ) из атмосферы в почву; 2) химический состав соединений элементов в осадках; 3) общий запас элементов в верхних горизонтах почвы; 4) предположения о соединениях элементов в почвах, запас которых пополняют соединения элементов, поступившие с осадками; 5) запас этих соединений в верхних слоях почвы; 6) предположения о скорости трансформации в почве поступивших соединений элементов в другие химические соединения; 7) сведения о скорости миграции элементов в ландшафте; 8) сведения о вовлечении их в биологический круговорот; 9) сведения о пространственном и временном варьировании содержания контролируемых элементов и их соединений (Мотузова, 1989).

Показатели почвенного мониторинга должны нести в себе информативность, отражая состояние почв как компонента экосистемы, чувствительность к смене экологической обстановки, доступность методов аналитического определения, правильность и воспроизводимость результатов их аналитического определения, обеспечивающие сопоставимость данных.

Среди контролируемых показателей состояния почв выделяют две группы: биохимические и педохимические, прямые и косвенные, специфические и неспецифические. Биохимические, прямые, специфические показатели отражают общее содержание загрязняющих веществ и их соединений, с прямым токсическим действием которых связано отрицательное влияние загрязняющих веществ на

живые организмы. Педохимические, косвенные, неспецифические показатели содержат оценку химических свойств почв, изменение которых вызвано поступлением загрязняющих веществ: кислотно-основных, ионообменных, сорбционных, показателей гумусного состояния почв. Эти показатели информативны при выявлении химической деградации почв (Мотузова, 1999).

В программе исследований СКОПЕ наиболее опасными элементами названы свинец, кадмий, ртуть, в рекомендациях ЮНЕП – кадмий, фтор, мышьяк. Согласно действующему на территории РФ ГОСТу «Классификация химических веществ для контроля загрязнения» выделено три класса по степени их опасности. Класс опасности – это градация химических веществ по степени возможного отрицательного воздействия на почву, растения, животных, человека (табл. 2.22).

Т а б л и ц а 2.22

Отнесение химических веществ, попадающих в почву из выбросов, сбросов, отходов, к классам опасности (ГОСТ 174.1.02–83)

Класс опасности	Химическое вещество
I (высокоопасные)	Мышьяк, кадмий, ртуть, селен, свинец, фтор, бензопирен, цинк
II (умеренно опасные)	Бор, кобальт, никель, молибден, медь, сурьма, хром
III (мало опасные)	Барий, ванадий, вольфрам, марганец, стронций, ацетофенон

В целях повышения эффективности почвенного мониторинга обращаются к возможностям современных методов исследования в числе которых, например, дистанционные методы аэрокосмического мониторинга. Для его проведения используют самолеты-лаборатории, спутники, космические корабли. Дистанционная регистрация проводится визуальным, фотографическим, телевизионным, спектрофотометрическим методами. С их помощью можно выявить места особенно сильного загрязнения, ареалы загрязненных территорий, дать оценку представительности измерений на местах. Аэрокосмический мониторинг включает сопоставление повторных аэрокосмических снимков территории через определенные интервалы времени, при этом возможно определение автоматического сравнения.

3. ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВ НЕФТЬЮ И НЕФТЕПРОДУКТАМИ

В XXI в. – веке расцвета топливно-энергетической индустрии и современных технологий – все большую актуальность приобретает поиск всевозможных источников энергии. Ни для кого не секрет, что самым распространенным и, следовательно, самым востребованным сырьем на рынке полезных ископаемых в настоящее время является нефть и ее производные. В связи с этим ведется постоянный поиск и борьба за месторождения углеводородного сырья. Это дает основания полагать, что техногенное воздействие на окружающую среду возрастает и будет возрастать пропорционально потребности человечества в черном золоте, которая, в свою очередь, будет расти с развитием индустрии и всей техносферы в целом.

Нефтедобывающая промышленность – одна из самых землеемких и загрязняющих отраслей. По имеющейся классификации стелени воздействия на окружающую среду она входит в десятку наиболее экологически опасных (Цифры..., 1998). Техногенное загрязнение углеводородами (УВ) широко распространено в мире и связано в основном с нефтью и нефтепродуктами.

Негативное влияние нефтяного загрязнения характеризуется:

- нарушением естественных ландшафтов местности и потерей сельскохозяйственных земель;
- нарушением важнейших генетических показателей (меняется их естественный морфологический профиль, химические и биологические свойства, формируются плотные битумные корки, непроницаемые для корней растений и микроорганизмов);
- загрязнением воздушного бассейна вследствие испарения углеводородов вокруг нефтепромыслов;
- загрязнением промышленной зоны нефтепромыслов сероводородом, меркаптанами, аммиаком, сернистым ангидридом и другими токсичными веществами, вызывающими у людей серьезные заболевания;

- повышением уровня подземных вод и, как следствие, образованием мелких засоленных озер;
- изменением плотности, уменьшением прозрачности воды, гибелью рыбы, водоплавающих птиц и мелких животных.

Загрязнение почв нефтепродуктами отмечено на территории всех нефтегазовых промыслов и на всех стадиях разработки месторождения, начиная с поискового бурения, строительства нефтегазодобывающих скважин, эксплуатации и транспортировки сырья и кончая их хранением.

Нефтяное загрязнение отличается от других антропогенных воздействий тем, что оно дает не постоянную, а «залповую» нагрузку на среду, вызывая быструю ответную реакцию. При оценке последствий такого загрязнения не всегда можно однозначно судить о возможности возврата экосистем к их устойчивому состоянию. Процесс самовосстановления среды, загрязненной нефтепродуктами, по мнению большинства исследователей, идет более 10–15 лет.

3.1. Эколого-геохимическая характеристика состава нефтей

Вопрос о происхождении нефти является достаточно спорным. Некоторые ученые считают, что нефть и газ образуются на больших глубинах из неорганических соединений, а затем по расколам в земной коре поднимаются в места современного их нахождения. Большинство же геологов полагают, что нефть и газ образуются из растительных и животных остатков, захороненных в осадочных породах.

Нефтегазоносность Земли – это феноменальное следствие развития ее геосфер, а нефтегазообразование – частный случай дефлюидизации осадочных пород. Нефтеобразование – фундаментальная проблема естествознания, тесно связанная с происхождением и эволюцией жизни на Земле и с развитием ее оболочек. Нефть рассматривается в разных аспектах: 1) как горючее полезное ископаемое; 2) как природный углеводородный раствор –

единственный неводный раствор на Земле; 3) как жидкий гидрофобный продукт фоссилизации органического вещества, несущий информацию о биосферах прошлых геологических эпох.

В недрах земли нефть сопровождается газами и водой и залегает в коллекторах – горных породах, обладающих способностью вмещать флюиды (нефть, газ и воду). Как правило, это осадочные породы – пески, алевриты, песчаники, алевролиты, некоторые глины, известняки, доломиты и т.п., характеризующиеся определенной емкостью (пористостью) и проницаемостью. Нефтеобразование – сложный автоколебательный процесс, сопровождающий осадочное породообразование. Этот процесс саморазвивающийся, он обеспечен энергией, заложенной в самом органическом веществе, и внутренним теплом Земли.

3.1.1. Технология переработки нефти

Процесс переработки нефти можно разделить на три основных этапа:

1. Разделение нефтяного сырья на фракции, различающиеся по интервалам температур кипения (первичная переработка).

2. Переработка полученных фракций путем химических превращений содержащихся в них углеводородов и выработка компонентов товарных нефтепродуктов (вторичная переработка).

3. Смещение компонентов с вовлечением, при необходимости, различных присадок, с получением товарных нефтепродуктов с заданными показателями качества (товарное производство).

Продукцией НПЗ являются моторные и котельные топлива, сжиженные газы, различные виды сырья для нефтехимических производств, а также – в зависимости от технологической схемы предприятия – смазочные, гидравлические и иные масла, битумы, нефтяные коксы, парафины. Исходя из набора технологических процессов, на НПЗ может быть получено от 5 до более чем 40 позиций товарных нефтепродуктов. Нефтепереработка – непрерывное производство, период работы производств между капитальными ремонтами на современных заводах составляет до трех лет.

Функциональной единицей НПЗ является технологическая установка – производственный объект с набором оборудования, позволяющего осуществить полный цикл того или иного технологического процесса.

В России основные объёмы сырой нефти, поставляемой на переработку, поступают на НПЗ от добывающих объединений по магистральным нефтепроводам. Небольшие количества нефти, а также газовый конденсат поставляются по железной дороге. В государствах – импортёрах нефти, имеющих выход к морю, поставка на припортовые НПЗ осуществляется водным транспортом. Принятое на завод сырьё поступает в соответствующие емкости товарно-сырьевой базы, связанной трубопроводами со всеми технологическими установками НПЗ.

3.1.2. Химия нефти и нефтепродуктов

Нефть является комплексным загрязнителем, воздействие которого на почвы и другие компоненты ландшафта определяется количеством, составом и свойствами как органических, так и неорганических соединений (Солнцева, Пиковский, 1980; Середина, 1988, 1995; Гольдберг и др., 2001). Нефти в своём составе несут признаки, указывающие на связь с гидротермальными минералообразующими растворами. К их числу относится, например, наличие в нефтях многих металлов и других элементов: S, O, P, V, K, Na, Ni, Si, Ca, Fe, Mg, Al, Mn, Pb, Ag, Au, Cu, Ti, U, Su, As. В подавляющем большинстве нефтяных месторождений в нефтеносных пластах воды имеют повышенную минерализацию – это или соленая вода (10–50 г/л), или рассолы (свыше 100 г/л). Все нефтяные воды исключительно хлоридные. Преобладающими катионами являются Na или Ca (Пиковский, 1993).

По современным представлениям, нефть состоит из низко- и высокомолекулярных углеводородных и неуглеводородных компонентов. Это дисперсная система, характеризующаяся сложной внутренней организацией, способной изменяться под воздействием внешних факторов (Паренаго, Давыдова, 1999). Нефть – это

жидкий природный раствор, состоящий из большого числа углеводородов разного строения и высокомолекулярных асфальтеновых веществ. В нем растворено некоторое количество воды, солей микроэлементов (Пиковский, 1988). Нефти всех месторождений отличает, с одной стороны, огромное разнообразие видов, с другой – единство ее состава и структуры. Элементный состав десятков тысяч разнообразных индивидуальных представителей нефти во всем мире изменяется в пределах 3–4% по каждому элементу. Главные нефтеобразующие элементы: углерод (83–87%), водород (12–14%), азот, сера, кислород (1–2%, реже 3–6% за счет серы). Десятые и сотые доли процента нефти составляют многочисленные микроэлементы, набор которых в любой нефти примерно одинаков.

За основу классификации принят структурно-групповой состав нефти. В зависимости от числа атомов углерода, приходящегося на алифатические радикалы, нафтеновые и ароматические циклы в усредненной молекуле, нефти разделены на семь групп, а по содержанию серы, смол и асфальтенов, твердого парафина, легких фракций – на 12 подгрупп (Химия нефти, 1990). Важное место в классификациях отведено показателю плотности нефтей и содержанию серы: по плотности нефти разделены на легкие, средние, тяжелые и очень тяжелые; по содержанию серы – на малосернистые, сернистые и высокосернистые. Для характеристики углеводородного состава приняты отношения алканов к циклоалканам и аренов к циклоалканам (Фухрутдинов, Батуева, 1984).

Низкая концентрация фенолов в нефти и нефтепродуктах не исключает их из списка фенольных загрязнителей вследствие больших потерь при транспортировке и добыче. При оценке потерь добытой в Тюменской области нефти в 2% эта величина составит 132 млн т. Количество фенолов, попавших в природную среду с пролитой нефтью, составит ориентировочно от 1,32 тыс. до 13,2 тыс. т при расчете от минимального их содержания 0,001% до максимального – 0,01% (Елин, 2001).

Основную массу нефти составляют углеводороды трех гомологических рядов – алканы, циклоалканы и арены; однако наиболее широко представлены углеводороды смешанного (гибридного)

строения. Алкены и алкадиены, как правило, в нефтях не содержатся, хотя в крайне редких случаях присутствие их было обнаружено. Состав каждой нефти складывается из нескольких серий гомологических рядов. Каждый гомологический ряд представлен в данной нефти несколькими (но не всеми теоретически возможными) группами изомеров. В зависимости от залежи и возраста нефтей звено гомологов варьирует в определенных пределах. По данным И.В. Гончарова и др. (2003), в группе залежей нефти на территории Томской области из всех нефтей преобладает С_n-гомологи.

В качестве эколого-геохимических характеристик основного состава нефти приняты: содержание легкой фракции (начало кипения 200°C), метановых углеводородов (включая твердые парафины), циклических углеводородов, смол и асфальтенов, сернистых соединений.

Легкая фракция нефти, куда входят наиболее простые по строению низкомолекулярные метановые (алканы), нафтеновые (циклопарафиновые) и ароматические углеводороды, – наиболее подвижная часть нефти. Большую часть легкой фракции составляют метановые углеводороды (алканы) с числом углеродных атомов С₅–С₁₁. Нормальные неразветвленные алканы в этой фракции составляют 50–70%.

Метановые углеводороды легкой фракции, находясь в почвах, оказывают токсическое действие на живые организмы, в том числе на микробные сообщества, особенно быстро действуют нормальные алканы с короткой углеродной цепью. Большинство микроорганизмов нормальные алканы, содержащиеся в цепочке менее 9 атомов углерода, не ассимилируют, хотя и могут быть окислены. Легкая фракция мигрирует по почвенному профилю. На поверхности эта фракция в первую очередь подвергается физико-химическим процессам разложения. Входящие в ее состав углеводороды наиболее быстро перерабатываются микроорганизмами. С уменьшением содержания легкой фракции ее токсичность снижается, но возрастает токсичность ароматических соединений, относительное содержание которых растет. Значительная часть легкой фракции нефти разлагается и улетучивается еще на поверхности почвы (от 20 до 40% легких фракций).

В нефтях существенную роль играют более высокомолекулярные метановые углеводороды ($C_{12}-C_{27}$), состоящие из *n*-алканов и изоалканов. Метановые углеводороды во фракции, кипящей выше $200^{\circ}C$, практически не растворимы в воде. Их токсичность выражена слабее, чем у более низкомолекулярных структур. Содержание твердых метановых углеводородов (парафина) в нефти (от очень малых величин до 15–20%) – важная характеристика при изучении нефтяных разливов на почвах. Твердый парафин не токсичен для живых организмов, но вследствие высоких температур застывания ($+18^{\circ}C$ и выше) и растворимости в нефти ($+40^{\circ}C$) в условиях земной поверхности переходит в твердое состояние. Твердый парафин с трудом окисляется на воздухе, он надолго может «запечатать» все поры почвенного покрова, лишив почву свободного влагообмена и дыхания.

В обзоре (Ratledge, 1978) приводятся основные особенности микробиологического окисления алифатических углеводородов: а) алканы ассимилируются многими микроорганизмами (дрожжи, грибы, бактерии), использующими их как единственный источник питания; б) алканы легких фракций нефти с короткой углеродной цепью (короче C_9) не ассимилируются вследствие их токсичности, но могут окисляться; в) насыщенные углеводороды (а именно ими представлены нефтяные алканы) деградируют легче, чем ненасыщенные; г) соединения с разветвленной цепью (изоалканы) окисляются менее быстро, чем *n*-алканы. Первоначальные реакции окисления *n*-алканов – это реакции гидроксирования с получением первичных *n*-спиртов. Окисление спиртов, полученных из алканов, происходит быстрее. Спирт через альдегид окисляется до монокарбоновой кислоты, которая в свою очередь деградирует с уменьшением углеродной цепи. Роль катализаторов в этих реакциях играют ферменты различных микроорганизмов.

К циклическим углеводородам в составе нефти относятся нафтеновые (циклоалканы) и ароматические (арены). Общее содержание нафтеновых углеводородов в нефти изменяется от 35 до 60%. Кольца нафтеновых молекул могут быть как 5-, так и 6-членными (10% всех нафтенов). На долю молекул с одним-двумя кольцами приходится 50–60% всех нафтенов. О токсичности нафтенов сведе-

ний нет. Циклические соединения с насыщенными связями окисляются очень трудно. Биodeградацию циклоалканов затрудняет их малая растворимость и отсутствие функциональных групп. Циклогексан и другие незамещенные циклоалканы могут окисляться микроорганизмами, растущими на другом субстрате, например, на Н-алканах (механизм соокисления). Первая ступень метаболизма циклоалканов – гидрокселирование до получения алициклического спирта и кетона. Дальнейшая деградация полярных циклоалканов идет гораздо легче, так как имеется много штаммов микроорганизмов, растущих на углеводородах с функциональными группами. Выделено много штаммов микроорганизмов, растущих на производных алкилзамещенных циклоалканов. Отмечено, что замещенные нафтеновые углеводороды окисляются быстрее и глубже, чем голаядерные, а циклоалканы с конденсированными ядрами окисляются еще глубже. Окисление происходит главным образом по месту присоединения боковой цепи, или по месту соединения циклов.

К классу ароматических углеводородов можно отнести как собственно ароматические структуры, так и «гибридные» структуры, состоящие из ароматических и нафтеновых колец. Содержание ароматических углеводородов в нефти изменяется от 5 до 55%. Основную массу ароматических структур составляют монаядерные углеводороды – гомологи бензола. Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), т.е. углеводороды, состоящие из двух и более ароматических колец, содержатся в нефти от 1 до 4%. В нефти наиболее распространены гомологи нафталина (два кольца), всегда имеются гомологи фенантронов, 3,4-бензпирена и др. Незамещенные (голаядерные) ароматические углеводороды в сырой нефти встречаются редко и в незначительных количествах. Среди голаядерных ПАУ большое внимание уделяется 3,4-бензпирену как наиболее распространенному представителю канцерогенных веществ.

Ароматические углеводороды – наиболее токсичные компоненты нефти. Монаядерные углеводороды – бензол и его гомологи – оказывают более быстрое токсическое действие на организмы, чем ПАУ. ПАУ медленнее проникают через мембраны, действуют более длительное время. Ароматические углеводороды трудно под-

даются разрушению. Наиболее устойчивы к окислению голаядерные структуры, при обычной температуре они практически не окисляются. В литературе имеются данные об окислении бензола, толуола, этилбензола бактериями *Pseudomonas putiga*, выделенными из почвы (Норпер, 1978). Бензол окисляется ферментами (диоксигеназа) в катехол, который подвергается затем дальнейшему окислению с распадом кольца.

Алкилзамещенные ароматические углеводороды, которые составляют основную часть ароматических углеводородов нефти, легче поддаются окислению, чем их голаядерные гомологи. В метаболизме алкилзамещенных моно- и диароматических углеводородов участвуют как бактерии рода *Pseudomonas*, так и дрожжи родов *Candida* и *Torulopsis*. Процесс окисления метильных групп катализируется тремя ферментами: гидролазой (образование спирта), спирт-дегидрогеназой (образование альдегида), альдегиддегидрогеназой (образование кислот). Ферментативное окисление ПАУ изучено пока только для 2- и 3-ядерных углеводородов: нафталина, антрацена и их гомологов (Исмаилов, Пиковский, 1988).

Таким образом, один из путей метаболизма ПАУ ферментами – постепенное расщепление колец и накопление кислых продуктов. Метаболизм ПАУ, содержащих более трех колец, не изучен. Высококонденсированные ПАУ практически не окисляются. Экспериментально показано, что главным фактором деградации ПАУ является фотолиз, инициированный ультрафиолетовым излучением. В почве этот процесс может проходить только на поверхности.

Содержание всех групп ПАУ при трансформации нефти в почве постепенно снижается. На этом фоне уменьшение малокольчатых структур происходит значительно быстрее, чем углеводородов с числом колец более 4.

Смолы и асфальтены относятся к высокомолекулярным углеводородным компонентам нефти. Структурный каркас смол и асфальтенов составляют высококонденсированные полициклические ароматические структуры, состоящие из десятков колец, соединенных между собой гетероатомными структурами. Смолы – вязкие мазеподобные вещества, асфальтены – твердые вещества, нерастворимые в низкомолекулярных углеводородах. Смолы и ас-

фальтены содержат основную часть микроэлементов нефти, в том числе почти все металлы. Токсическое влияние на окружающую среду могут оказывать некоторые металлы, входящие в состав смол и асфальтенов. Данных о токсичности органической части смол и асфальтенов не имеется. Вредное экологическое влияние смолисто-асфальтеновых компонентов на почвенные экосистемы заключается не в химической токсичности, а в значительном изменении физико-химических свойств почв. Если нефть просачивается сверху, ее смолисто-асфальтеновые компоненты сорбируются в основном в верхнем гумусовом горизонте, иногда прочно цементируя его. При этом уменьшается поровое пространство почв. Смолисто-асфальтеновые компоненты гидрофобны. Обволакивая корни растений, они резко ухудшают поступление к ним влаги.

Смолистые вещества очень чувствительны к элементарному кислороду и активно присоединяют его. Эти вещества малодоступны микроорганизмам, процесс их метаболизма идет очень медленно, иногда десятки лет. Механизм и конечные продукты трансформации высокомолекулярных соединений в остаточной деградированной нефти в почве еще не изучены.

В целом при окислительной деградации нефти в почве, независимо от того, происходит механическое вымывание загрязняющих веществ (как это имеет место в гумидной зоне) или нет, идет накопление смолисто-асфальтеновых веществ. Разрушение и вынос компонентов углеводородной фракции происходят гораздо быстрее (табл. 3.1).

Вероятно, часть высокомолекулярных компонентов дезинтегрируется, частично минерализуется, другая часть уплотняется и остается в почве в виде прочного органо-минерального комплекса. На самой поверхности почвы высокомолекулярные продукты деградации нефти образуют довольно устойчивые к разложению корочки, затрудняющие дыхание.

Из различных соединений серы в нефти наиболее часто обнаруживаются сероводород, меркаптаны, сульфиды, тиофены, свободная сера. В легких фракциях сернистой нефти (до 200°C) часто присутствуют меркаптаны. Тиофаны – циклические 5- или 6-членные нафтеносодержащие структуры с серой, входящей в цикл, найде-

ны в гудроне. Сернистые соединения оказывают вредное влияние на живые организмы. Особенно сильным токсическим действием обладают сероводород и меркаптан.

Таблица 3.1

Содержание нефти и ее компонентов в почвах через год после загрязнения в % к первоначальному содержанию (Пиковский, 1988)

Фракция нефти	Аридная зона, тяжелая нефть	Гумидная зона, средняя нефть
Остаточная нефть	35,0	7,5
Метанонафтеновая	15,1	0,35
Нафтено-ароматическая	12,5	6,8
Смоли	94,0	36,0
Асфальтены	50,0	12,5

Спутники нефти – воды и природные газы. В ходе первичной подготовки нефти на промыслах нефть очищают от воды, растворенных в ней солей и газов. Вода, залегающая в нефтеносных пластах, имеет повышенную минерализацию, хлоридная. Преобладающие катионы – Na или Ca. Своеобразный солевой или микроэлементный состав этих вод резко нарушает состояние экосистемы, приводит к деградации биогеоценозов.

Физико-химические свойства нефтей и их фракций являются функцией их химического состава и структуры отдельных компонентов, а также их сложного внутреннего строения, обусловленного силами межмолекулярного взаимодействия. Поскольку нефть и ее фракции состоят из большого числа разнообразных по химической природе веществ, различающихся количественно и качественно, свойства нефтепродуктов представляют собой усредненные характеристики, и показатели их непостоянны как для различных нефтей и фракций, так и для одинаковых фракций из разных нефтей. В последние годы была показана важность учета особенностей внутренней структуры нефтей и нефтяных фракций при их добыче, транспортировке, переработке и потреблении. Внутренняя структура нефтяных дисперсных систем влияет на их физико-химические свойства. Практические потребности привели к необходимости характеризовать нефтяные фракции значительным чис-

лом показателей, отражающих те или иные их свойства и различающихся уровнем информативности и степенью употребления (Химия нефти, 1990).

Плотность – это одна из важнейших и широко используемых характеристик нефтей и их фракций. Она связана с составом нефти. Из 1 000 нефтей бывшего СССР около 85% имеют плотность 0,81–0,90, хотя встречаются нефти легче и тяжелее указанных пределов. По мере увеличения геологического возраста плотность нефти в основном уменьшается, но встречаются нефти, имеющие обратный порядок изменения плотности с возрастом. Плотность нефтяных фракций зависит от их химического и фракционного состава. Аналогичные фракции из парафинистых нефтей имеют меньшую плотность, чем из нефтей со значительным содержанием аренов. С ростом температуры плотность фракций повышается, поэтому необходимо указывать температуру определения плотности.

Как и плотность, молекулярная масса является важной характеристикой, используемой для расчета ряда других показателей, для анализа группового состава нефтяных фракций. Нефть и нефтяные фракции состоят из соединений с разной молекулярной массой, поэтому о молекулярной массе можно говорить как об усредненной величине. Молекулярная масса сырых нефтей колеблется в довольно широких пределах, но чаще всего значение ее соответствует интервалу 220–300. Молекулярная масса нефтяных фракций увеличивается с повышением температуры кипения. Молекулярную массу нефтяных остатков и их составных частей с большой достоверностью определить трудно, так как они склонны к структурированию и образованию устойчивых надмолекулярных структур.

Как и другие характеристики, вязкость нефтей и нефтяных фракций связана с химическим составом и определяется силами межмолекулярного взаимодействия, с увеличением которых вязкость повышается. Наименьшей вязкостью обладают алканы, а наибольшей – циклоалканы. Однако с усложнением молекул углеводородов картина может измениться. Было найдено, что алкилзамещенные углеводороды одинаковой молекулярной массы, но различающиеся наличием метильной группы у ядра, имеют аномаль-

но высокую вязкость и плотность, а их гидрированные аналоги обладают более низкими значениями этих характеристик.

При использовании нефтяных фракций важное значение имеют их вязкостно-температурные свойства – изменение вязкости с изменением температуры. С повышением температуры вязкость фракций понижается, причем это изменение не является прямолинейным и носит индивидуальный характер для каждой фракции. Вязкостно-температурная зависимость масляных фракций оценивается при помощи условных показателей, получаемых на основе измерения вязкости нефтяных фракций при различных температурах. Хорошими вязкостно-температурными свойствами обладают алканы и циклоалкано-алканы. С увеличением числа циклов в молекуле вязкость и крутизна вязкостно-температурной кривой повышаются. Увеличение числа боковых цепей в молекулах ухудшает вязкостно-температурные свойства углеводородов. Вязкость нефтяных фракций зависит от давления, повышаясь с его увеличением. При очень высоких давлениях масла приобретают пластичные свойства. В зависимости от состава и температуры нефть и ее фракции могут образовывать дисперсные системы, в связи с чем изучению их реологических свойств (прочности и устойчивости против расслоения) придается большое значение.

Существует зависимость теплопроводности нефти и ее фракций от их химического состава, температуры, давления. Среди углеводородов различных классов при одинаковом числе углеродных атомов в молекуле наименьшей теплопроводностью обладают алканы, наибольшей – арены. В гомологическом ряду углеводородов теплопроводность может увеличиваться, уменьшаться или оставаться почти без изменений в зависимости от ряда. Для алканов характерно увеличение теплопроводности с ростом их молекулярной массы. Теплопроводность у нормальных алканов выше, чем у разветвленных, причем чем разветвленнее углеводород, тем ниже его теплопроводность. С увеличением температуры теплопроводность алканов уменьшается, но, по-видимому, до определенного предела. Влияние температуры тем резче, чем меньше молекулярная масса алканов. С увеличением давления теплопроводность нефтяных фракций повышается, причем относительно низкие давления влияют

больше, чем высокие. Теплопроводность нефтей зависит от их химического и фракционного состава. Она выше для высокопарафинистых и высокосмолистых нефтей и ниже для нефтей нафтенового основания. Температурный коэффициент теплопроводности уменьшается с увеличением плотности нефти и содержания в ней смол и полициклических аренов. Теплоемкость нефтяных фракций определяется количеством тепла, необходимым для нагрева единицы массы (объема, моля) продукта на один градус. С повышением температуры теплоемкость повышается, а с увеличением плотности и утяжелением фракционного состава продукта – понижается. Теплоемкость у алканов выше, чем у аренов. С разветвлением углеродной цепи теплоемкость уменьшается. Для жидких нефтяных фракций разность изобарной (при постоянном давлении) и изохорной (при постоянном объеме) теплоемкости незначительна, а для паров эта разность равна газовой постоянной (в случае идеальных газов).

Теплота испарения определяется усредненной температурой, поскольку нефтяные фракции представляют собой непрерывно кипящие жидкости. С утяжелением фракций теплота испарения падает. В гомологическом ряду с ростом молекулярной массы и с разветвлением углеродной цепи молекулы теплота испарения также уменьшается. Теплота испарения алканов меньше теплоты испарения аренов с той же молекулярной массой. Теплота испарения нефтяных фракций связана с энергией межмолекулярного взаимодействия, поэтому ее можно определить как энергию, которую необходимо сообщить молекулам продукта в единице его количества для преодоления сил межмолекулярного взаимодействия в объеме жидкости и переноса их в паровую фазу. Для алканов с ростом длины углеводородной цепи мольная энергия межмолекулярного взаимодействия в точке испарения увеличивается, а удельная массовая энергия в точке испарения уменьшается.

Температурные свойства нефти и ее фракций имеют важное эксплуатационное значение. Температура вспышки характеризует пожароопасные свойства нефтепродуктов и зависит от давления паров, понижаясь с его повышением. Температура самовоспламенения всегда выше, чем температура вспышки и воспламенения. Наиболее низкую температуру самовоспламенения имеют нормальные алканы.

Разветвленные алканы и арены самовоспламеняются при более высокой температуре. Самовоспламенение зависит от условий определения: состава смеси, давления, материала, объема и формы реакционного сосуда. Низкотемпературные свойства нефтяных фракций имеют чрезвычайно важное значение при их использовании. При понижении температуры нефтепродукты теряют подвижность из-за выделения надмолекулярных структур (кристаллов) алканов и образования структурного каркаса, а также из-за повышения структурной вязкости. Кроме того, с понижением температуры растворенная в нефтяной фракции вода может выделяться в виде кристаллов льда. Температура помутнения и начала кристаллизации соответствует такой температуре, при которой из нефтяной фракции выделяются растворенная вода, парафины, бензол, видимые невооруженным глазом. Температура помутнения и начала кристаллизации определяется для некоторых видов топлив и реже – для дистиллятных масел.

Знание состава, строения, специфических свойств, определяющих типов процессов и химических превращений нефтяных компонентов в природных и техногенных условиях расширяет представление о нефти как специфической форме существования органической материи и способствует решению вопросов переработки нефти, методов анализа загрязнителей окружающей среды, их поведения в природных компонентах и экосистемах, оценки технологий добычи и экологических последствий пожаров на объектах нефтехимии), химических аспектов экологических проблем, диагностики уровней загрязнения.

3.1.3. Источники загрязнения почвы нефтью и нефтепродуктами

На территории промыслов функционируют комплексы производственных сооружений, разобщенных территориально, но связанных системами трубопроводов, энергопередачи, транспортными системами, организацией работ. Средняя плотность технических средств добычи составляет 10–20 объектов (скважины, компрессорные станции и др.) на 1 км², а плотность трубопровода – 11 км на 1 км². Кроме того, характер техногенных воздействий (их формы и

интенсивность) на территории промыслов меняются в соответствии с основными этапами функционирования производства. Каждый из этапов характеризуется своей технологической спецификой:

1) в период строительства объекта, когда большую роль играет тяжёлая техника;

2) непосредственно после завершения строительства: а) в период нормальной эксплуатации объектов; б) при их работе в аварийном режиме;

3) спустя определённый срок после начала эксплуатации (возможно и после ее завершения).

Каждому этапу эксплуатации месторождений соответствуют свои формы техногенных воздействий (табл. 3.2); специфика «взаимоотношений» технических объектов и вмещающих их природных комплексов; особые типы техногенных потоков, возникающих как при авариях на промыслах, так и при нормальном режиме их функционирования.

Как видно из табл. 3.2, на территориях нефтепромыслов различаются два основных направления техногенеза (как поверхностного, так и подземного): 1) механическое разрушение ландшафтов в связи с работой средств физического воздействия (транспорт, буровые установки, средства для перемещения грунта и др.); 2) геохимическая трансформация и последующее разрушение природных систем при сбросе в них чужеродных и, как правило, геохимически активных веществ.

Наиболее распространённые техногенные нагрузки связаны с многочисленными техническими объектами: скважинами (эксплуатационными, нагнетательными, наблюдательными); сборными и магистральными нефтепроводами; водоводами для закачивания воды в скважины; амбарами и отстойниками.

Любые технические сооружения на промыслах (скважины, трубопроводы, факелы и др.) являются потенциальными источниками ТГ потоков, различающихся по составу, концентрациям и объёмам выбрасываемых в природу веществ. По характеру локализации в природной среде эти потоки могут быть изолированы друг от друга либо пересекаться в пространстве, выходить или не выходить за пределы территорий нефтепромысла (Пиковский, 1993; Солнцева, 1998).

Таблица 3.2

Контрольный список агрегированных техногенных нагрузок, источники и виды взаимодействия (Солнцева Н.П., 1988)

Этапы воздействия	Виды производства, технические объекты и другие типы воздействия на окружающую среду
Обустройство промыслов	Строительство линий связи и электропередачи, дорог и мостов, жилья и производственных помещений, продуктопроводов, очистных сооружений и полигонов для складирования и захоронения отходов. Строительство карьеров по добыче песка и гравия, бурение скважин (включая подготовку площадок, амбаров и ёмкостей для буровых растворов, пластовых жидкостей и шламов)
Эксплуатация промыслов	
При нормальном режиме эксплуатации	Испытания и промысловые исследования скважин. Эксплуатация и ремонт скважин. Эксплуатация трубопроводов разного назначения. Кустовые насосные станции, дожимные и перекачивающие насосные станции. Центральные пункты сбора и подготовки нефти, газа и воды. Факельные устройства, факелы и запальные свечи. Компрессорные станции. Базы производственного обслуживания и материально-технического снабжения. Транспортное хозяйство. Складирование и захоронение отходов, сброс очищенных и неочищенных стоков. Нефтехранилища (резервуарные парки). Установки комплексной подготовки газа и газоперабатывающее оборудование
При аварийном режиме	Разливы нефти и нефтепродуктов разного состава. Разливы пластовых и сточных вод разного состава. Разливы буровых растворов и буферных жидкостей. Разливы химических реагентов. Выбросы нефти и газа через факельные устройства. Открытое фонтанирование скважин. Пожары на буровых и эксплуатационных скважинах. Перетоки нефти и минерализованных вод в подземные горизонты из-за порывов кондукторов, эксплуатационных колонн при некачественной цементации

Широкий спектр характерных для нефтепромыслов вариантов территориально рассредоточенных ТГ нагрузок вызывает разнообразные изменения в ландшафтах и составляющих их компонентах (почвах, грунтах, поверхностных и подземных водах, биоте), что создает мозаику геохимических и физических изменений в экосистемах.

В результате на значительных по площади территориях возникает множество разноплановых экологически неблагоприятных ситуаций, меняющихся не только в пространстве, но и во времени. Наиболее опасны и важны среди них: а) загрязнение природных сред ТГ потоками, разными по качественному составу и объемам; б) изменения режимов нормального функционирования природных систем; в) разрушение отдельных компонентов природных комплексов и ландшафтов в целом.

3.1.4. Поведение и трансформация нефти и нефтепродуктов в почве

Несмотря на значительное количество работ, закономерности поведения нефти и нефтепродуктов в почвах изучены недостаточно.

Как указывает Н.П. Солнцева (1998), почвы и грунты считаются загрязненными, если концентрации нефтепродуктов достигают величин, при которых в природных комплексах возникают негативные экологические сдвиги, и они не могут вообще (или достаточно длительный промежуток времени) сами справиться с загрязнением.

Свойства нефти как гетерогенной системы определяют характер ее фракционирования в почвах: частичная дифференциация вещества по плотности, вязкости, активности взаимодействия с почвенной массой и др. Почвы при этом играют роль хроматографической колонки, в которой происходит расслоение самого нефтяного потока: на нефтяные компоненты, задерживающиеся в верхних почвенных горизонтах, и минерализованные воды, которые, будучи более тяжелыми и менее вязкими, быстрее проникают в нижние горизонты (Пиковский, 1993). С течением времени диф-

ференциация вещества углубляется, в частности, при движении нефтяных компонентов по почвенному разрезу вниз происходит сорбция асфальтово-смолистых компонентов нефти. В нижних горизонтах почвенного профиля уменьшается как количество, так и молекулярный вес нефтяных компонентов.

Первоначальный сложный рисунок распределения нефтяных веществ в почвенном профиле зависит главным образом от механизма миграции нефти в почве и наличия в ней почвенно-геохимических барьеров. Как показали полевые наблюдения над морфологическими особенностями загрязненных почв разного типа, для верхних горизонтов характерно в основном фронтальное просачивание нефти, которая полностью насыщает массу этих горизонтов, не создавая существенных различий между отдельными почвенными блоками. Концентрация нефти в подстилке и горизонте А при сплошном потоке достигает 10–20% от массы почвы.

Основным механизмом проникновения нефти в более глубокие горизонты является гравитационное стекание по ослабленным зонам – каналам миграции, что сопровождается насыщением нефтью объемов магистральных каналов, активным всасыванием в межпедные плоскости и диффузией в межтрещинную массу.

Вертикальное продвижение нефти вдоль почвенного профиля создает хроматографический эффект, приводящий к дифференциации состава нефти: в верхнем гумусовом горизонте сорбируются высокомолекулярные компоненты нефти, содержащие много смолисто-асфальтеновых веществ и циклических соединений; в нижние горизонты проникают в основном низкомолекулярные соединения, имеющие более высокую растворимость в воде, более высокую диффузионную способность, чем высокомолекулярные компоненты. Легкие углеводороды, как правило, высокотоксичны и трудно усваиваются микроорганизмами, поэтому долго сохраняются в нижних частях почвенного профиля в анаэробной обстановке. В песчаных почвах создается сплошной фронт продвижения нефти. В тяжелых суглинках нефть проникает по трещинам, вдоль корневых систем растений, сорбируется в отдельных горизонтах, определяя мозаичную, пятнистую картину загрязнения почвенного профиля. Создаются своеобразные «нефтяные макро-

текстуры» почвенного профиля: равномерная, трещинно-корневая, селективно-насыщенная и др.

Анализ содержаний битуминозных веществ (БВ) в вертикальном профиле загрязненных почв свидетельствует о сложном перераспределении нефти (и нефтепродуктов) по генетическим горизонтам. При этом эмпирические и экспериментальные исследования свидетельствуют о неодинаковом характере распределения поллютантов в разных типах почв, что обусловлено своеобразием характерных соотношений гравитационно-капиллярных и диффузных сил, действующих во всех направлениях. Закономерности радиального накопления – выноса БВ тесно связаны с нефтеемкостью – нефтепроницаемостью почвенной массы, а также наличием и структурой внутрисочвенных геохимических барьеров (ГХБ), где происходит аккумуляция или временная задержка загрязнителей (Солнцева, 1998; Глазовская, 2012; Середина, Непотребный, 2013).

Миграция, накопление нефти и нефтепродуктов в почвах зависят от уровня их влажности. Чем сильнее увлажнена почва, тем меньше возможность внутрисочвенного закрепления нефти и тем выше активность ее радиального и латерального перемещения (включая поверхностный смыв).

Нефтепроницаемость почв обусловлена размерами и формой пор, расположением частиц грунта, а также наличием и размерами капилляров, трещин и корневых ходов. В верхних горизонтах почв из-за значительного объема свободного поровотрещинного пространства происходит главным образом фронтальное просачивание нефти, которая может почти полностью насыщать массу этих горизонтов (Солнцева, Никифорова, 1988). Для этой части профиля характерны наиболее высокие концентрации БВ и минимальные различия их между отдельными почвенными блоками (морфонами и (или) группами морфонов) (Пиковский, 1993).

Наличие в почвах геохимических барьеров с различной емкостью определяет сложный радиальный профиль распределения загрязнителя. С течением времени вторичные концентрации вещества на внутрисочвенных барьерах в ряде случаев могут превысить содержание загрязнителя на верхнем барьере. Содержание БВ в нижней части профиля почв может стать в 3–4 раза выше, чем в верх-

ней, что характерно для первично очень сильно загрязненных почв с однородными субстратами. Основным механизмом смещения загрязнителей из верхних горизонтов в нижние является вымывание («выдавливание») части БВ атмосферными осадками. Вторичное вымывание нефти из рыхлых горизонтов почв выше, чем из плотных, из-за увеличения уровня капиллярной защемленности остаточной нефти в более плотных субстратах и более высокой вероятности сохранения нефти в тупиковых порах, что обусловлено структурой (геометрией) внутрипорового пространства (рис. 3.1).

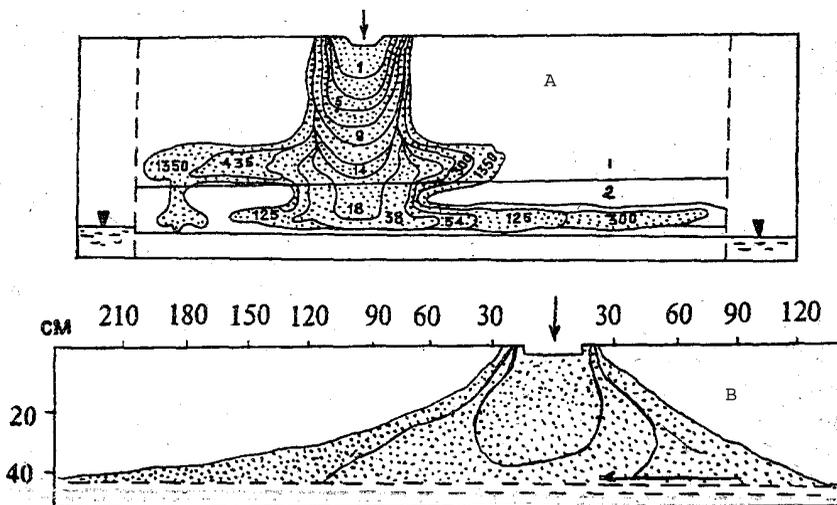


Рис. 3.1. Формы инфильтрационных тел в песчаных субстратах и почвах (Солнцева Н.П., 1998). Распространение мазута: *A* – в слое хорошо проницаемых песков; *B* – в торфяно-перегнойно-глееватых почвах в капиллярной кайме над уровнем почвенно-грунтовых вод

Существование предельных размеров пор и капилляров, при которых молекулы БВ не могут в них проникать, приводит к формированию «истинных» геохимических и механических барьеров («экранов»), в качестве которых выступают глеевые и мерзлотные горизонты почв (окислительно-восстановительные и криогенные низкотемпературные барьеры), глинистые иллювиальные и иллю-

виально-глеевые горизонты (минерально-сорбционные) и т.д. Такие горизонты, особенно во влажном состоянии, практически не пропускают органические поллютанты.

Роль своеобразного барьера выполняют и грунтовые воды, переводящие движение нефти и нефтепродуктов в вертикальном профиле почв в латеральный почвенно-грунтовый сток.

Однако абсолютно непроницаемых природных барьеров не существует. Их устойчивость (непроницаемость) зависит от потенциальной принимающей способности почвенной массы, длительности взаимодействия с поллютантами, реальных механизмов их поступления в почвы. Именно механизмы миграции – концентрации БВ определяют «рисунок» их радиального распределения в профиле почв (рис. 3.2).

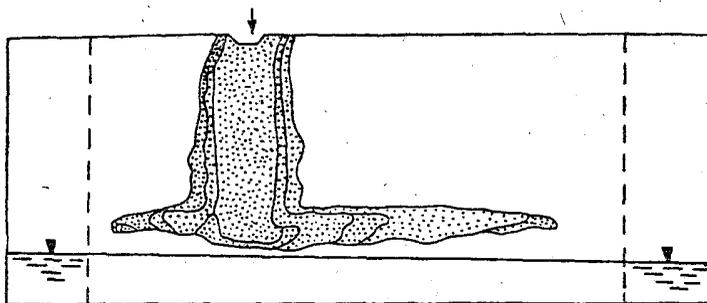


Рис. 3.2. Форма инфильтрационного тела в почве (Солнцева, 1998)

Нельзя не сказать о латеральном распределении нефтепродуктов в почвах, поскольку такой тип миграции загрязнителей является весьма специфическим для различных типов почв. Горизонтальное растекание загрязнителей осуществляется при встрече нефтяного потока с грунтами различной проницаемости, что показано экспериментально (рис. 3.1, 3.2) и существует в реальных условиях. При этом внутрпочвенное загрязнение может быть более контрастным, чем поверхностное. Активизация латерального стока и расширение площади ореолов загрязнения происходит и в однородных грунтах при достижении поллютантами почвенно-грунтовых вод, интенсивно «растягивающих» инфильтрационное тело.

Строгая первичная латеральная зональность ореолов БВ осложняется не только геохимическими барьерами, но и дополнительными воздействиями на загрязненные почвы. В частности, такие нарушения происходят при рыхлении почв для улучшения аэрации почвенной массы. Там, где рыхление произведено, количество БВ в почвах уменьшается. Но в том же ореоле загрязнения на одинаковом расстоянии от места выброса нефти и на очень близких расстояниях между собой (3 м) сохраняются «острова» нетронутого техникой почвенного материала, где концентрации поллютанта остаются очень высокими.

С течением времени нефть и нефтепродукты, концентрирующиеся на поверхности почв, могут вызывать «спекание» почвенной массы верхних горизонтов, что приводит к образованию прочно сцементированных кусочков (в том числе торфа), между которыми возникают зоны повышенной фильтрации жидкости. Подобные изменения морфологических свойств почв способствуют усилению как радиального внутripочвенного сброса загрязнителя, так и его миграции в почвы, находящиеся гипсометрически ниже. Барьерная роль таких горизонтов становится практически равной нулю.

Таким образом, закономерности формирования профиля битуминозных веществ на момент загрязнения обусловлены строением почвенного профиля – системой почвенно-геохимических барьеров и их свойствами, количеством и формой почвенной влаги.

3.2. Влияние нефтяного загрязнения на морфологическое строение и водно-физические свойства почв

Разработка месторождений горючих полезных ископаемых создает мощное техногенное воздействие на окружающую среду, в некоторых случаях приводящее к полному уничтожению естественных природных комплексов. Увеличение площадей техногенных ландшафтов оказывает многостороннее негативное влияние не только непосредственно на территориях разрабатываемых месторождений, но и далеко за их пределами. Загрязнение природной среды нефтью вызывает ответные реакции во всех компонентах

экосистем, в том числе и в почве. При попадании нефти и нефтепродуктов в почву происходят глубокие и часто необратимые изменения морфологических, физических, физико-химических и других свойств, а иногда и существенная перестройка всего почвенного профиля (Середина, Непотребный, Садыков, 2010; Аветов, 2011).

3.2.1. Морфологический облик и гранулометрический состав техногенно загрязненных почв

Состав и свойства почвы как гетерогенной системы во многом определяют фракционирование и трансформацию такого комплексного загрязнителя, как нефть. Известно, что в сырой нефти кроме собственно органических соединений присутствует некоторое количество высокоминерализованных пластовых вод, различных химических элементов, в том числе тяжелых металлов. При попадании в почву расслоение нефтяного потока на компоненты происходит в зависимости от их удельного веса, вязкости, активности взаимодействия с почвенной массой. Характер распределения нефтяных компонентов зависит от ряда факторов, основными из которых являются физические и физико-химические свойства конкретных почв, положение в системе геохимически сопряженных элементарных ландшафтов (Seredina, Sadikov, 2011). При эксплуатации месторождений и транспорте нефти техногенному загрязнению подвергаются почвы как элювиальных, так и аккумулятивных ландшафтов. В связи с этим рассмотрим изменение морфологических характеристик и гранулометрического состава сопряженных фоновых и загрязненных почв.

Как было показано нами ранее (Славнина и др., 1989; Середина и др., 2006), элювиальные ландшафты на территории месторождений углеводородного сырья сложены преимущественно почвами подзолистого типа почвообразования. Поэтому в качестве примера трансформации морфологических свойств и гранулометрического состава под влиянием загрязнения нефтью приведем описание сопряженных разрезов фоновой (р. 12) и загрязненной нефтью (р. 12а) поверхностно-подзолистой элювиально-глеевой почвы.

Фоновая поверхностно-подзолистая элювиально-глеевая почва (р. 12). Выровненный участок в елово-пихтовом лесу с примесью березы и осины (Первомайское месторождение углеводородного сырья, Западная Сибирь).

A ₀	0–9 см	Лесная подстилка, состоящая из слабо разложившихся корней, веточек, листьев растений
A ₂	9–19 см	Палево-белесоватый, непрочной комковатой структуры, суглинистый, влажный, уплотнен. Отмечается кремнеземистая присыпка. Переход заметный по окраске и структуре
A ₂ B _{Fe}	25–35 см	Белесовато-бурый с охристыми пятнами оксида железа, глинистый, мелкоореховато-комковатой структуры, влажный, уплотнен. По граням отдельностей кремнеземистая присыпка. Переход заметный по окраске и плотности
B _{1Fe}	50–60 см	Бурый с ржавыми пятнами оксида железа, мелкоореховатой структуры, глинистый, влажный, плотный, переход заметен по окраске и структуре
B _{2Fe}	85–95 см	Бурый с ржавыми пятнами оксида железа, комковато-ореховатой структуры, глинистый, немного влажнее предыдущего горизонта, плотный
BC _{Fe,g}	120–130 см	Буроватый с ржавыми и сизыми пятнами оксидов железа, глинистый, влажный, сильно уплотнен

В качестве загрязненного нефтью аналога приводится морфологическое описание р. 12а, заложенного в 100 м от факела, на месте порыва нефтепровода, в 200 м от фоновой почвы (р. 12).

A ₀	0–5 см	Слаборазложившиеся корни растений темно-бурой окраски с сильным запахом нефти
A _{2Fe}	5–34 см	Белесый с ржавыми пятнами; верхняя часть (5–12 см) пропитана нефтью, окраска этого слоя серовато-темно-бурая, непрочной комковатой структуры, тяжелосуглинистый, влажный
A ₂ B _{Fe}	34–60 см	Буроватый с ржавыми пятнами оксида железа, мелкоореховатой структуры, тяжелосуглинистый, влажный, переход заметный по окраске и плотности
B _{Fe}	60–98 см	Бурый с ржавыми пятнами оксида железа, мелкоореховатой структуры, глинистый, влажный, уплотнен, переход заметен по окраске и плотности
BC _{Fe,g}	98–160 см	Буроватый с ржавыми и сизыми пятнами оксидов железа, глинистый, влажный, сильно уплотнен

Под влиянием нефтяного загрязнения окраска подзолистого горизонта становится более темной с преобладанием сероватого и темно-бурого оттенков. При этом изменяется характер границ между горизонтами: возникает волнистость, языковатость, при сильном загрязнении границы могут быть размыты, ослабевает типичная для подзолистых почв элювиально-иллювиальная дифференциация профиля. Под воздействием агрессивного загрязнителя наблюдается некоторое утяжеление гранулометрического состава пропитанного нефтью подзолистого горизонта поверхностно-подзолистой элювиально-глеевой почвы (табл. 3.3).

Таблица 3.3

Гранулометрический состав подзолистых почв

Горизонт	Глубина, см	Размер фракций, мм; содержание, %						
		1–0,25	0,25–0,05	0,05–0,01	0,01–0,005	0,005–0,001	< 0,001	< 0,01
Поверхностноподзолистая элювиально-глеевая фоновая (р. 12)								
A ₂	9–19	3,84	5,16	41,40	9,610	10,48	29,52	49,60
A ₂ B _{Fe}	25–35	0,52	0,24	35,24	10,00	11,60	42,40	64,00
B _{1Fe}	50–60	–	0,10	32,84	9,36	11,54	46,16	67,06
B _{2Fe}	85–95	0,13	4,55	27,44	10,80	9,24	47,84	67,88
BC _{Fe,g}	120–130	–	–	34,32	10,04	10,36	45,28	65,68
Поверхностно-подзолистая элювиально-глеевая загрязненная (р. 12а)								
A _{2Fe}	5–12	0,98	1,36	26,30	10,56	12,00	48,80	71,36
A _{2Fe}	20–30	0,64	0,15	28,80	12,52	19,82	45,22	70,41
A ₂ B _{Fe}	45–55	0,38	0,66	32,56	10,29	9,96	46,15	66,40
Подзолистая грунтово-глееватая фоновая (р. 13)								
A ₂	15–25	1,33	5,47	44,96	11,16	12,32	24,76	48,24
A ₂ B ₁	40–50	0,07	2,09	34,88	15,20	14,60	33,16	62,96
B ₁	60–70	0,03	0,57	22,56	8,36	10,56	57,92	76,84
B ₂	80–90	0,06	0,66	24,48	9,64	9,08	56,08	74,80
B _{2Fe}	110–120	0,12	4,08	26,52	9,40	13,48	46,40	69,28
BC _{Fe,g}	150–160	0,16	0,32	28,96	11,40	15,44	43,72	70,56
Подзолистая грунтово-глееватая загрязненная (р. 13а)								
A ₂	5–10	0,77	0,86	36,72	12,50	9,37	39,78	61,65
A ₂	18–28	0,14	0,42	32,52	16,20	8,56	42,16	66,92
A ₂ B ₁	37–47	0,10	0,94	31,12	14,60	6,82	46,42	67,84
B ₁	60–70	0,10	0,62	23,88	12,20	6,56	56,64	75,40
B ₂	95–105	0,15	1,30	21,66	10,40	9,27	57,22	76,89
BC _{Fe,g}	130–140	0,18	3,26	23,95	9,61	15,35	47,65	72,61
BC _{Fe,g}	155–165	0,20	1,18	25,71	11,42	16,24	45,25	72,91

Полевые исследования показали, что изменение морфологических признаков определяется глубиной просачивания нефти и в основном приурочено к верхней части профиля. В верхних горизонтах минеральных почв загрязнение нефтью в некоторых случаях приводит к образованию на поверхности плотного битуминизированного слоя. Глубина просачивания поллютанта по почвенному профилю различна и зависит в основном от гранулометрического состава почв. Определённой защитой от проникновения основной массы нефти в самые нижние части почвенного профиля являются геохимические барьеры – органогенные и иллювиальные горизонты. В глинистых почвах объем порового пространства невелик, поэтому загрязнитель может частично адсорбироваться мелкодисперсными частицами почвы, что затрудняет его миграцию.

В почвах собственно элювиальных ландшафтов активность радиальной миграции нефти в начальный период после загрязнения выше, чем в почвах трансэлювиальных ландшафтов. Основным механизмом проникновения нефти в более глубокие горизонты является гравитационное стекание по ослабленным зонам – каналам миграции (Пиковский, Солнцева, 1981). При нефтяном загрязнении происходит заполнение порового пространства почвы, вытеснение почвенного воздуха, нарушается естественная аэрация, что способствует возникновению или усилению процессов оглеения.

Нефтяному загрязнению на исследуемой территории подвергаются не только почвы водораздельных пространств, но и почвы пойменных ландшафтов. Аллювиальные луговые и аллювиальные лугово-болотные почвы занимают пониженные участки поймы, поэтому концентрируют в себе дополнительное количество различных химических соединений, в том числе и загрязняющих веществ, поступающих с повышенных участков рельефа. Следует отметить, что в трансэлювиальных и супераквальных ландшафтах усиливаются латеральные миграционные потоки веществ за счет внутрпочвенного стока, поэтому закономерности распределения и влияния нефти на почву намного сложнее.

Особенности морфологического строения аллювиальных луговых почв, подверженных нефтяному загрязнению, рассмотрим на примере фоновой (р. 14) и загрязненной нефтью (р. 14а) почв.

Фоновая аллювиальная луговая почва (р. 14). Центральная часть поймы р. Пасол. Растительность: лапчатка, кровохлебка, полевица, осока.

A	0–11 см	Серовато-темно-бурый, легкий суглинок, бесструктурный, влажный, густо пронизан корнями растений, переход заметный по окраске
V_{Fe}	11–27 см	Бурый с ржавыми пятнами оксида железа, средний суглинок, непрочно-комковатой структуры, пронизан корнями растений, переход резкий по окраске
$V_{Fe,g}$	27–57 см	Ржавый с сизыми пятнами оксида железа, средний суглинок, творожистый, мокрый, встречаются растительные остатки, переход постепенный
$BC_{Fe,g}$	57–74 см	Сизый с ржавыми пятнами оксида железа, легкий суглинок, непрочно-комковатой структуры, мокрый, по стенкам разреза просачивается вода
$C_{Fe,g}$	74–110 см	Светло-бурый с сизыми и ржавыми пятнами оксидов железа, супесь, бесструктурный, со 110 см – вода

В качестве загрязненного нефтью аналога приводится описание р. 14а, заложенного в 10 м от потухшего факела и в 100 м от р. 14. Весь участок был залит нефтью, растительность отсутствует.

A	0–12 см	Темно-бурый, бесструктурный, легкий суглинок, слабо уплотнен, влажный, переход резкий по окраске
V_{Fe}	12–34 см	Серовато-бурый неоднородный с ржавыми пятнами оксида железа, бесструктурный, глинистый, сырой, слабо уплотнен, переход постепенный
$BC_{Fe,g}$	34–58 см	Бурый с ржавыми и сизыми пятнами оксидов железа, суглинистый, бесструктурный, растительные остатки отсутствуют, переход резкий по окраске и плотности
$C_{Fe,g}$	58–90 см	Сизый, бесструктурный, суглинистый, мокрый, по стенкам разреза сочится вода; с глубины 90 см появляются грунтовые воды

Фоновая аллювиальная лугово-болотная почва (р. 15). Разрез заложен в пойме р. Махня. Сильно увлажненное микропонижение. В растительном покрове преобладают осоки, мятлик.

A _{Fe}	0–21 см	Серый с бурым оттенком, комковатой структуры, суглинистый, влажный, слабо уплотнён, густо пронизан корнями растений, бурые пятна железа, переход заметен по окраске и плотности
B _{Fe,g}	21–37 см	Бурый с сероватыми и сизыми пятнами, сырой, комковатой непрочной структуры, суглинистый, слабо уплотнен, новообразования представлены оксидами железа в виде пятен, переход заметный по окраске и плотности
BC _{Fe,g}	37–57 см	Неоднородно окрашен: серовато-бурый с сизыми и ржавыми пленками на гранях структурных отдельностей, суглинистый, непрочной комковатой структуры, мокрый, по стенкам разреза сочится вода, корни растений редко встречаются, более уплотнен, переход заметен по окраске
C _g	57–97 см	Сизого цвета, суглинистый, бесструктурный, мокрый, по стенкам сочится вода, корни отсутствуют. Глубже 97 см – вода

Загрязненная нефтью аллювиальная лугово-болотная почва (р. 15а). Разрез заложен на месте разлива нефти в 200 м от фоновой почвы (р. 15).

A _{Fe}	0–21 см	Темно-серый с бурым оттенком, комковатой структуры, глинистый, вязкий, сырой, уплотнён, пронизан отмирающими корнями растений, переход заметен по окраске
B _{Fe,g}	21–34 см	Бурый с темно-серыми и сизыми пятнами, сырой, бесструктурный, глинистый, уплотнен, новообразования оксидов железа в виде пятен, корни растений редко встречаются, переход заметный по окраске и плотности
BC _{Fe,g}	34–54 см	Бурый с большим количеством охристых пятен оксида железа, глинистый, бесструктурный, мокрый, по стенкам разреза сочится вода, более уплотнен, переход заметен по окраске
C _g	54–84 см	Сизый, глинистый, бесструктурный, мокрый, по стенкам сочится вода, корни отсутствуют

Как следует из морфологического описания, верхние горизонты загрязненных аллювиальных почв полностью пропитываются нефтью, что приводит к изменению их окраски на более тёмную. Визуально в полевых условиях отмечается проникновение нефти в нижележащие горизонты, однако сплошного пропитывания почвенной массы не наблюдается, поэтому по сравнению с гумусовым горизонтом их окраска не претерпевает столь значительных изменений. В этих горизонтах происходит усиление сегрегации ве-

ществ и процессов оглеения, увеличение потечности глинисто-органической массы. В горизонте BC_{Fe,g} (34–54 см) загрязненной аллювиальной лугово-болотной почвы наблюдается изменение характера ожелезнения, заключающееся в увеличении количества охристых участков. В качестве причины повышения ожелезнения, вероятно, можно назвать дополнительное поступление железа из нефтяной эмульсии, а также изменение в почве окислительно-восстановительных условий. Н.П. Солнцева (1982) объясняет увеличение в загрязненной нефтью почве охристых участков (сравнительно с фоном) вторичным окислением железа. Незагрязненная аллювиальная луговая почва (р. 14) в верхнем горизонте имеет легкосуглинистый гранулометрический состав с преобладанием крупной пыли и мелкого песка (табл. 3.4).

Таблица 3.4

Гранулометрический состав аллювиальных почв

Горизонт	Глубина, см	Размер фракций, мм; содержание, %						
		1–0,25	0,25–0,05	0,05–0,01	0,01–0,005	0,005–0,001	< 0,001	< 0,01
Аллювиальная луговая фоновая (р. 14)								
A	0–11	8,52	39,61	31,45	8,40	1,15	10,87	20,42
V _{Fe,g}	15–25	1,89	15,95	42,28	10,32	10,56	19,00	39,88
V _{Fe,g}	38–48	0,57	16,19	45,44	7,04	5,06	25,70	37,80
BC _{Fe,g}	63–73	0,79	25,21	47,16	6,88	0,64	19,32	26,84
C _{Fe,g}	90–100	1,22	30,74	50,16	1,60	3,96	12,32	17,88
Аллювиальная луговая загрязненная (р. 14а)								
A	0–12	0,68	48,28	20,76	8,36	7,32	14,60	30,28
V _{Fe}	15–25	0,96	6,92	37,80	12,16	15,60	26,56	54,32
BC _{Fe,g}	40–50	0,54	48,30	20,40	2,12	8,08	20,56	30,76
C _g	77–87	2,43	40,61	26,52	5,52	7,92	17,00	30,44
Аллювиальная лугово-болотная фоновая (р. 15)								
A _{Fe}	5–15	1,41	22,38	34,80	7,54	10,31	23,56	41,36
V _{Fe,g}	25–35	0,79	12,29	42,76	9,28	9,88	25,00	44,16
BC _{Fe,g}	42–52	0,26	12,74	40,80	8,20	10,40	27,60	46,20
C _g	70–80	0,47	25,04	31,60	10,58	8,87	23,44	42,89
Аллювиальная лугово-болотная загрязненная (р. 15а)								
A _{Fe}	5–15	0,39	4,57	32,64	9,44	14,28	38,68	62,40
V _{Fe,g}	22–32	0,31	1,21	33,88	10,44	10,52	43,64	64,60
BC _{Fe,g}	40–50	0,28	0,44	32,60	10,80	14,60	41,28	66,68

Нефть, легко просочившись через гумусовый горизонт, замедляет скорость миграции в иллювиальном горизонте, обогащенном илстыми и пылеватыми частицами. Длительное воздействие нефти на почву в восстановительных условиях среды способствует разрушению крупных частиц, что проявляется в уменьшении песчаных фракций и крупной пыли и увеличении количества тонкодисперсных частиц в загрязненных почвах (р. 14а).

Фоновая аллювиальная лугово-болотная почва (р. 15) характеризуется тяжелосуглинистым гранулометрическим составом с преобладанием фракций крупной пыли и ила по всему профилю (табл. 3.4). Иллювиальный горизонт V_{Fe} загрязненной нефтью аллювиальной лугово-болотной почвы глинистый и бесструктурный в отличие от аналогичного горизонта фоновой почвы, имеющего непрочно-комковатую структуру.

В заболоченных пойменных почвах нефть пропитывает все горизонты, попадая в грунтовые воды. В результате подпора загрязненных нефтью грунтовых вод может происходить вторичное загрязнение почв, поэтому очевидно, что почвы аккумулятивных пойменных ландшафтов несут дополнительную опасность загрязнения сопредельных территорий. В почвах легкого гранулометрического состава глубина просачивания нефти достигает 70 см и более, в почвах тяжелого состава – 45 см, в торфянистых болотных почвах нефть проникает на глубину 20–30 см, растекаясь в горизонтальном направлении на значительные расстояния. В торфянисто-подзолистых глеевых почвах просачивание идет только до глубины залегания подзолисто-глеевого горизонта (до 20 см).

Таким образом, морфологическое описание ряда сопряженных разрезов (фоновых – загрязненных) позволяет диагностировать нефтяное загрязнение по совокупности морфологических признаков. Имея информацию о гранулометрическом составе фоновых почв, особенностях профильной организации и положении их в ландшафте, можно прогнозировать направление и глубину миграции нефти (Середина, Непотребный, 2009).

3.2.2. Водно-физические свойства техногенно загрязненных почв

Появляющиеся очаги нефтедобывающей промышленности образуют сеть опорных пунктов, которые координируют заселение и освоение территории. При организации вахтовых и, особенно, постоянно действующих поселков газонефтедобытчиков неизбежно встает вопрос строительства жилья и подсобных помещений, организации приусадебного сельского хозяйства. При этом в использование отдаются окружающие леса, распахиваются почвы в экологически неустойчивых и ранимых местообитаниях. При добыче нефти и газа окружающая среда загрязняется настолько, что часть территории может быть выведена из биологического круговорота. Поэтому оптимизация процессов природопользования должна преследовать цель развития таких сочетаний использования земель и других природных ресурсов, которые дают наибольший народнохозяйственный эффект при сохранении экологического равновесия в природе (Огородников, Середина, 1999). Для решения вопроса о возникновении особого техногенного почвообразования и оценки степени его проявления необходимы диагностические признаки: вещественный состав и свойства не только верхних горизонтов почв, но и всего профиля в целом. Особый интерес в этом отношении представляет изучение физических свойств и водно-воздушного режима загрязненных нефтью почв, так как именно эти параметры создают условия для всех почвенно-биохимических процессов, в конечном итоге определяя плодородие почв (Середина, Садыков, Блохина, 2011).

Как известно, нефть представляет собой смесь сложных углеводородов, представители которых воздействуют на почву разнообразно и неоднозначно. В свою очередь и почва, как гетерогенная система, определяет характер функционирования этого многокомпонентного загрязнителя: частичное расслоение по удельному весу и активному взаимодействию с почвенной массой. Почвы при этом, как указывают Ю.И. Пиковский и Н.П. Солнцева (1981), играют роль хроматографической колонки, где происходит расслоение нефтяного потока на отдельные компоненты. В частности, при

движении нефтяных компонентов в почвенном профиле происходит сорбция асфальтеново-смолистых компонентов нефти. В нижних горизонтах почвенного профиля уменьшается как количество, так и молекулярный вес нефтяных компонентов. Отсюда понятна сложность изучения влияния загрязнения почв нефтью.

Водно-физические свойства определяют водоудерживающую способность почв, запасы почвенной влаги, доступность и расход ее корневой системой растений и, в конечном счете, урожай сельскохозяйственных культур. Основные показатели водно-физических свойств представлены в табл. 3.5.

Таблица 3.5

Водно-воздушные свойства аллювиальных лугово-болотных почв

Горизонт, глубина образца, см	Порозность, % от объема почвы		Гидрологические константы, % от массы почвы				
	Общая	Агрегатная	МГ	ВЗ	ММВ	НВ	ДАВ
Тяжелосуглинистая (фоновая), разрез 52							
A _{Fe,g} 0–11	64,0	50,7	8,9	12,0	28,8	42,6	30,6
B1 _{Fe,g} 16–26	59,0	48,5	10,3	13,8	31,7	39,3	25,6
B2 _{Fe,g} 40–50	52,0	49,7	10,2	13,6	30,7	34,6	21,0
BC _{Fe,g} 65–75	47,0	41,5	7,4	9,9	22,8	31,3	21,4
Легкоглинистая (загрязненная), разрез 51							
A _{Fe,g} 0–11	59,0	28,0	16,9	22,7	17,0	18,6	–
B1 _{Fe,g} 16–26	59,0	34,0	11,0	14,7	24,5	25,6	10,9
B2 _{Fe,g} 40–50	38,0	37,9	10,9	14,6	26,4	27,3	12,7
BC _{Fe,g} 75–85	39,1	39,1	11,6	15,5	25,3	26,1	10,6

Как свидетельствуют приведенные данные, при воздействии нефти на почвы достоверно ухудшаются их водно-воздушные свойства. В частности, в загрязненных нефтью аллювиальных лугово-болотных почвах по сравнению с незагрязненными (фоновыми) аналогами отмечается значительное снижение общей порозности и резкое (почти в 2 раза) уменьшение порозности агрегата, что значительно ухудшает режим аэрации.

Особое значение при составлении количественных характеристик влагообеспеченности сельскохозяйственных культур имеют почвенные гидрологические константы (табл. 3.5). В техноген-

но загрязненных нефтью верхних горизонтах почв происходит существенное увеличение количества сорбционной воды (МГ) более чем в 2,5 раза, уменьшается наименьшая влагоемкость (НВ) и до минимума сокращается диапазон активной влаги (ДАВ), являющийся одним из важных параметров, определяющих ценность почв как объекта сельскохозяйственного использования.

Вместе с тем под влиянием нефти уменьшается максимальная молекулярная влагоемкость (ММВ). Сопоставление значений ММВ с показателями МГ позволяет констатировать, что при загрязнении почв нефтью ослабляются межмолекулярные силы между частицами почвы и водой, т.е. такие почвы приобретают гидрофобные свойства.

Важной характеристикой водно-физических свойств является влажность завядания (ВЗ). Эта величина разграничивает почвенную влагу, доступную для растений, и влагу, труднодоступную для них. В почвах зоны нефтяного загрязнения ВЗ увеличиваются почти в два раза по сравнению с фоновыми аналогами, что свидетельствует об увеличении в техногенно загрязненных почвах недоступной для растений влаги и указывает на то, что растения начинают увядать при сравнительно высоком содержании почвенной влаги.

Рассмотренные выше показатели водно-физических свойств аллювиальных почв нефтегазоносных районов дают лишь общее представление о влиянии нефти на данные параметры. Однако при этом трудно выявить, какова сила влияния данного техногенного фактора, поскольку в естественных условиях нефть и нефтепродукты воздействуют на физико-химические свойства, водно-воздушный и пищевой режимы в совокупности с природно-климатическими условиями, в связи с чем влияние нефти в некоторой степени затушевывается. Кроме того, очень сложно в естественных условиях подобрать контроль, т.е. фоновые почвы, не загрязненные нефтью. Практически вся территория нефтепромыслов в той или иной степени подвержена влиянию нефти, причем загрязнение почв происходит как непосредственно при аварийных разливах нефти, так и путем переноса нефтепродуктов поверхностными водами. В связи с этим изучение данного техногенного загрязнителя проведено в условиях модельного опыта с

искусственным загрязнением сырой нефтью в различных дозах – 5, 10, 15, 25 на 100 г почвы (табл. 3.6).

Таблица 3.6

Изменение водно-воздушных свойств аллювиальной луговой почвы под влиянием разных доз нефти

Доза нефти, г/100 г почвы	Порозность, % от объема почвы				Гидрологические константы, % от массы почвы				
	общая	агрегатная	суммарно агрегатная	межагрегатная	ГВ	МГ	ВЗ	ММВ	НВ
0	61,2	45,4	41,7	19,5	3,2	13,1	17,5	39,4	61,2
5	53,3	37,8	35,5	17,8	6,4	14,1	18,9	38,2	43,3
15	39,7	27,7	26,8	12,9	8,1	15,0	20,1	36,8	37,1
25	35,6	22,4	22,5	13,1	11,8	17,2	23,0	35,6	35,7

Результаты модельного опыта подтвердили основные закономерности, установленные для почв, формирующихся в естественных условиях, и показали, что ухудшение водно-физических свойств происходит уже при сравнительно слабом загрязнении почв (5%). Наибольшее отрицательное воздействие нефти отмечается в вариантах с высокой дозой загрязнителя (25 г нефти на 100 г почвы).

Под воздействием загрязнителя в вариантах с максимальной степенью загрязнения (25%) почти в 4 раза происходит возрастание величины гигроскопической влаги. Поскольку при определении гигроскопической влаги при высушивании учитывается также потеря в весе, обусловленная отгонкой внесенной в почву нефти, то понятно увеличение данной характеристики в зависимости от дозы техногенного загрязнителя. Значения максимальной гигроскопической влаги, в отличие от рассмотренного параметра, характеризуются менее резким увеличением. Наблюдается тенденция сближения значений рассматриваемых констант при возрастании доз нефти: так, если в контроле разность между максимальной гигроскопичностью и гигроскопической влагой составляет 10%, то в вариантах с 25%-ным загрязнением она равна 21%, что свидетельствует о возрастании доли гигроскопической влаги по мере увеличения степени загрязнения. Подобная закономерность наблюдается по отношению к максимальной гигроскопичности и максимальной

молекулярной влагоемкости. Отмеченные особенности характеризуют уменьшение молекулярных сил сцепления между частицами почвы и водой при увеличении дозы загрязнителя.

Сильному изменению при добавлении нефти в почву подвергается порозность отдельных агрегатов (см. табл. 3.6). Так, при 5%-ном загрязнении нефтью по сравнению с контролем более чем на 10% уменьшается порозность агрегата. С увеличением дозы техногенного загрязнителя эта закономерность проявляется еще ярче и объясняется, по-видимому, внедрением в поровое пространство почвенных агрегатов менее вязких компонентов нефти. Наибольшему изменению в зависимости от степени загрязнения подвержены общая и агрегатная порозность при сравнительно меньшем влиянии нефти на величину межагрегатной порозности.

Почвенная структура является одним из главных показателей плодородия почв и играет существенную роль в динамике водно-воздушного режима почв. Данные макроструктурного анализа (табл. 3.7) свидетельствуют о том, что нефтяное загрязнение способствует перегруппировке макроструктур: возрастает водопрочность агрегатов, происходит укрупнение агрегатов размером мельче 1 мм и распад агрегатов размерностью более 3 мм (рис. 3.5).

Таблица 3.7

Структурно-агрегатный анализ в условиях модельного опыта с искусственным загрязнением нефтью

Доза нефти, мг/100 г почвы	Количество агрегатов (%) диаметром, мм								
	> 10	10-7	7-5	5-3	3-2	2-1	1-0,5	0,5-0,25	< 0,25
	сухое	сухое	<u>сухое</u> мокрое						
0	2,72	3,80	<u>5,42</u> 0,41	<u>15,67</u> 7,96	<u>16,95</u> 26,66	<u>29,42</u> 6,23	<u>9,47</u> 13,11	<u>8,75</u> 9,66	<u>7,77</u> 35,94
5	4,35	3,45	<u>3,50</u> 2,32	<u>14,62</u> 10,36	<u>18,15</u> 21,25	<u>32,90</u> 34,74	<u>9,15</u> 14,51	<u>7,50</u> 4,78	<u>6,45</u> 12,01
15	2,62	2,85	<u>3,92</u> 17,85	<u>12,75</u> 39,64	<u>25,56</u> 11,34	<u>54,48</u> 9,15	<u>0,07</u> 12,73	<u>0,26</u> 5,39	<u>0,07</u> 3,88
25	1,14	3,04	<u>2,51</u> 18,34	<u>17,77</u> 34,11	<u>50,02</u> 10,09	<u>22,80</u> 31,74	<u>0,18</u> 4,42	Нет	Нет

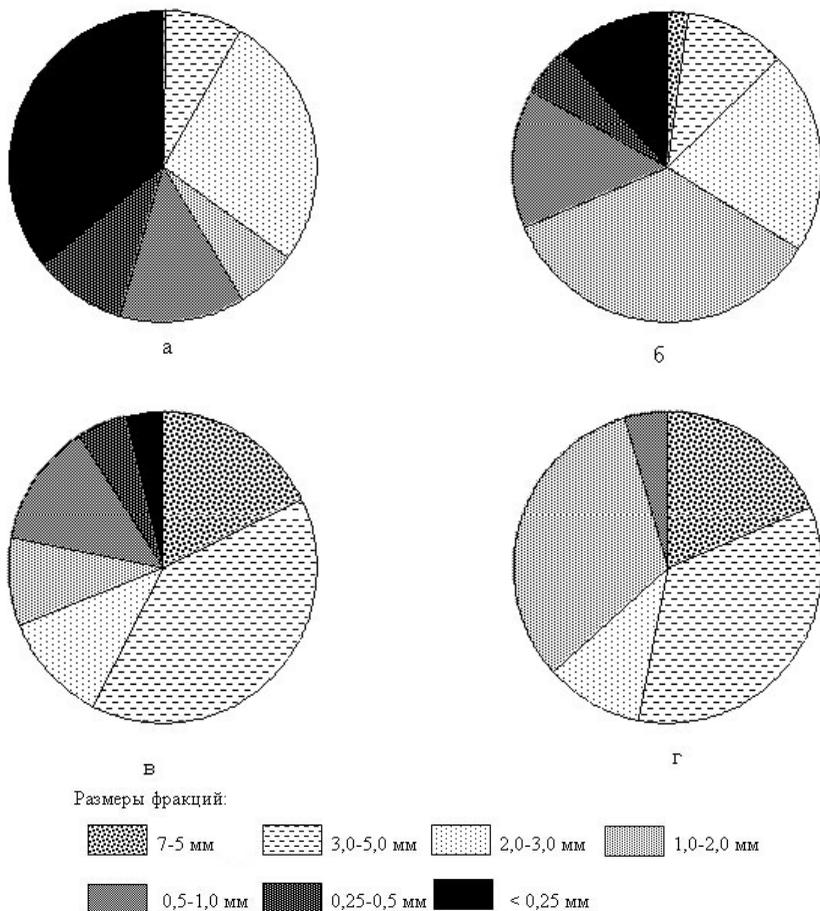


Рис. 3.5. Распределение водопрочных фракций в зависимости от дозы нефти в условиях модельного опыта: *а* – контроль; *б* – 5 г нефти на 100 г почвы; *в* – 15 г нефти на 100 г почвы; *г* – 25 г нефти на 100 г почвы

Загрязнение нефтью, как указывает Н.П. Солнцева (1982), вызывает существенное усиление сегрегации коллоидных соединений в плотные стяжения, способствует активной фиксации битуминозных веществ на ядрах конденсации, которыми служат первичные кон-

креции и рыхлые микростяжения железа. Изменяются не только размеры, но и состав стяжений: увеличивается доля органического материала в ассоциации с железом в верхних горизонтах.

Одновременно эти изменения сопровождаются негативными процессами: резким уменьшением порозности агрегатов, водопроницаемости и, как следствие, резким уменьшением мобильности воды внутри почвы, ранним завяданием растений в тех случаях, когда на отдельных участках есть еще запас усвояемой влаги, отсутствием активных пор, ингибирующих микробиологическую деятельность.

Важным показателем физического состояния почв является плотность сложения, или объемная масса (ОМ), которая во многом определяет воздушный, водный и температурный режимы. Каждой почве соответствует своя равновесная ОМ, являющаяся функцией гранулометрического состава, структуры, гумусности почвы, ее микро- и макроструктуры. Плотность почв верхней части корнеобитаемого слоя не является постоянной величиной, она значительно зависит от агротехнических мероприятий, возделываемой культуры, в определенной степени обладает сезонной динамикой.

В самых верхних горизонтах техногенно загрязненных почв наблюдается некоторое снижение величины объемной массы по сравнению с фоновыми аналогами, что можно объяснить укрупнением почвенных агрегатов в результате склеивания более мелких агрегатов под воздействием нефти. В нижележащих горизонтах, наоборот, наблюдается её увеличение вследствие распада крупных агрегатов на более мелкие, что приводит к обесструктуриванию и диагностируется при морфологическом описании профиля почвы.

Кроме того, нефть оказывает влияние на объем порового пространства почв. Так, наблюдается статистически значимое уменьшение величины порозности агрегатов при попадании нефти в почву, что происходит из-за полного или частичного вытеснения воды и почвенного воздуха и заполнения пор нефтью. Это не может не отразиться на режиме почвенной влажности, в частности, на некоторых формах воды и почвенно-гидрологических константах.

Способность почвы взаимодействовать с водой обусловлена свойствами поверхности почвенных частиц, структурой порового

пространства, составом и плотностью сложения почвы. Она изменяется и в результате попадания в почву гидрофобных жидкостей (Костерин и др., 2004).

При загрязнении нефтью происходит снижение величины наименьшей влагоёмкости почвы, увеличение недоступной и труднодоступной для растений влаги (максимальная гигроскопическая влага); уменьшение величины максимальной молекулярной влагоёмкости, что, вероятно, связано со снижением количества плёночной воды, входящей в её состав. Вследствие уменьшения диапазона активной влаги в почве ухудшаются и условия произрастания растений. Таким образом, последствия нефтяного загрязнения проявляются как в особенностях морфологического строения почв, так и в значительной степени влияют на их водно-физические свойства.

3.3. Оценка техногенного воздействия нефти на основные параметры химического состояния почв

В связи с негативным влиянием нефти происходит трансформация почвенной среды, обусловленная в значительной степени изменением комплекса химических параметров (Пиковский, Солнцева, 1981; Горникова, Середина, 1985; Середина, 2003). Оценивая химические свойства почв и почвенные процессы, можно получить представление о химическом состоянии почв. В соответствии с современными представлениями о почве, как о многокомпонентной и многофазной системе, в настоящее время разработана общая система показателей химического состояния почв (Воробьева, 1998), в которой выделяются две группы. В первую объединены показатели свойств почв и почвенных компонентов, показатели второй группы отражают степень выраженности, скорость природных и антропогенных процессов. С этих позиций изучено изменение химического состояния почв под влиянием техногенного загрязнения нефтью.

3.3.1. Кисотно-основные и окислительно-восстановительные свойства

Почвы представляют собой сложные кислотно-основные системы. В их состав входят разнообразные компоненты, которые при взаимодействии с водой проявляют свойства кислот, оснований, амфотерных соединений. Интенсивность микробиологической деятельности, растворение почвенных минералов, коагуляция и пептизация коллоидов, окислительно-восстановительные и другие процессы в почве находятся в тесной связи с реакцией почвенного раствора. Величина рН зависит от многих других факторов, в частности, от химического состава почвенных растворов, прежде всего от концентрации в них щелочных и щелочноземельных химических элементов и кислотных компонентов, в том числе углекислоты и органических кислот.

Нефть, попадая в почву с определенными кислотно-основными условиями, нарушает равновесие естественных процессов, что приводит к изменению системы почвенных характеристик. В связи с этим исследование реакции почв на техногенное воздействие нефтяных потоков проводилось на загрязненных почвах, приуроченных к различным ландшафтам (элювиальным, аккумулятивным).

Подзолистым почвам свойственна кислая реакция среды (табл. 3.8). Вниз по профилю отмечается снижение кислотности, что связано с характером почвообразующих пород, представленных покровными суглинками, а также с выносом оснований из верхних горизонтов и некоторым накоплением их в иллювиальной части профиля. Загрязнение нефтью подзолистых почв приводит к сдвигу реакции среды в сторону подщелачивания, снижению величины гидролитической кислотности.

При загрязнении нефтью аллювиальной лугово-болотной почвы (табл. 3.9) наблюдается аналогичная закономерность – происходит увеличение рН водной и солевой вытяжки и снижение величины гидролитической кислотности. Можно предполагать, что одной из причин изменения кислотно-основных характеристик исследуемых загрязненных почв является замещение иона водорода почвенного поглощающего комплекса натрием из сопутствующих

нефти пластовых вод. Как будет показано далее, это является характерной особенностью изменения состава ППК при загрязнении почв нефтью.

Таблица 3.8

**Изменение кислотно-основных свойств подзолистых почв
под воздействием нефти**

Горизонт	Глубина, см	pH водный	pH солевой	Гидролитическая кислотность, мг-экв/100 г почвы
Подзолистая грунтово-глееватая фоновая почва (р. 13)				
A ₀	0–8	5,5	4,4	5,42
A ₂	15–25	5,2	3,8	14,87
A ₂ B ₁	40–50	5,2	3,6	13,82
B ₁	60–70	5,5	3,8	11,55
B ₁	80–90	6,0	4,0	6,82
B ₂	110–120	6,9	4,5	3,67
B ₂ C _g	150–160	6,9	5,2	2,10
Подзолистая грунтово-глееватая загрязненная почва (р. 13а)				
A ₀	0–5	6,0	5,2	4,90
A ₂	5–10	5,5	5,0	11,68
A ₂	18–28	5,8	3,8	10,15
A ₂ B ₁	37–47	5,9	4,5	7,88
B ₁	60–70	6,0	4,6	5,25
B ₂	95–105	6,6	5,2	3,38
B ₂ C _g	130–140	7,9	6,4	3,15
B ₂ C _g	155–165	8,1	6,8	2,00
Поверхностно-подзолистая элювиально-глеевая фоновая почва (р. 12)				
A ₀	0–9	5,2	4,1	6,30
A ₂	9–19	4,5	3,5	25,20
A ₂ B _{Fe}	25–35	5,1	3,8	19,42
B _{1Fe}	50–60	5,2	3,5	15,57
B _{2Fe}	85–95	5,9	4,0	5,77
BC _{Fe}	120–130	6,3	4,5	3,50
Поверхностно-подзолистая элювиально-глеевая загрязненная почва (р. 12а)				
A ₀	0–5	6,9	5,7	5,96
A ₂	5–12	6,9	5,2	18,20
A ₂	20–30	4,9	3,6	15,75
A ₂ B _{Fe}	45–55	5,0	3,9	12,62

Таблица 3.9

**Изменение кислотно-основных свойств аллювиальных почв
под воздействием нефти**

Горизонт	Глубина, см	pH водный	pH солевой	Гидролитическая кислотность, мг-экв/100 г почвы
Аллювиальная лугово-болотная фоновая почва (р. 15)				
A _{Fe}	5–15	6,0	4,8	3,57
B _{Fe.g}	25–35	6,5	5,5	4,55
BC _{Fe.g}	42–52	6,4	5,5	8,22
C _g	70–80	6,0	4,5	7,70
Аллювиальная лугово-болотная загрязненная почва (р. 15а)				
A _{Fe}	5–15	6,2	5,6	3,55
B _{Fe.g}	22–32	7,2	6,6	0,10
BC _{Fe.g}	40–50	7,1	6,2	0,10
C _g	62–72	7,1	6,0	0,10
Аллювиальная луговая фоновая почва (р. 14)				
A	0–11	5,6	4,6	1,96
B _{Fe.g}	15–25	5,0	4,1	3,50
B _{Fe.g}	38–48	5,6	4,5	1,93
BC _{Fe.g}	63–73	5,7	4,6	1,33
C _{Fe.g}	90–100	6,2	5,0	0,63
Аллювиальная луговая загрязненная почва (р. 14а)				
A	0–12	6,5	5,3	0,35
B _{Fe}	15–25	5,8	4,8	3,29
BC _{Fe.g}	40–50	6,4	5,2	0,56
C _g	77–87	5,6	4,5	0,21

При исследовании влияния нефти на морфологические свойства почв нами было отмечено повышение степени оглеения в загрязненных горизонтах аллювиальных почв по сравнению с их фоновыми аналогами. Ранее Ю.И. Пиковский и Н.П. Солнцева (1981) отмечали усиление процесса оглеения в техногенных дерново-подзолистых почвах европейской части России.

Избыток специфического органического вещества, входящего в состав нефти, способствует образованию гидрофобных пленок на поверхности почвенных частиц и ухудшению условий аэрации. Как указывает Ф.Р. Зайдельман (1974), усиление степени оглеения почв и анаэробное брожение углеводов также способствуют подщелачиванию почвенного раствора и снижению величины гидролитической кислотности.

Рассматривая профильное изменение кислотно-основных свойств почв, можно отметить, что гумусовые горизонты сравнительно более устойчивы к воздействию загрязнителя, чем иллювиальные, поскольку их кислотные характеристики имеют меньший диапазон отклонения от фоновых значений.

Такое поведение данных химических показателей в ответ на нефтяное загрязнение объясняется неодинаковой буферностью почвенных горизонтов. Некоторые авторы (Солнцева, 1982) подтверждают данное положение, указывая на то, что верхние горизонты почв более устойчивы к такому типу техногенных нагрузок, но обладают менее высокой активностью восстановления, в то время как нижние горизонты, являясь изначально менее устойчивыми к техногенным воздействиям, восстанавливаются быстрее.

Исследование почв, загрязненных нефтью в природных условиях, дает представление об общих тенденциях изменения исходных количественных характеристик и о скорости самовосстановления почв. В условиях лабораторного моделирования существует возможность изучения влияния различных доз нефти на изменение основных показателей химического состояния почвы с учетом временного фактора. Для большей аргументированности последствий нефтяного загрязнения как в природных условиях, так и в условиях модельного эксперимента изучались одни и те же типы почв. Схема и условия проведения лабораторного модельного эксперимента предполагали искусственное загрязнение почв нефтью в различных дозах. В силу генетических особенностей подзолистая грунтово-глееватая почва, используемая в опыте, обладает высокой кислотностью (рН солевой 3,5; рН водный 4,6).

В условиях модельного эксперимента установлено, что кислотно-основные характеристики данной почвы «чувствительны» к нефтяному загрязнению. Так, под воздействием техногенного фактора (нефти) в первый срок опыта (10 дней) наблюдается увеличение значений рН водной и солевой вытяжки. Одновременно с этим происходит снижение величины гидролитической кислотности с 14,2 в незагрязненной почве до 10,9 мг·экв/100 г почвы в варианте с 25%-ным загрязнением нефтью (рис. 3.6).

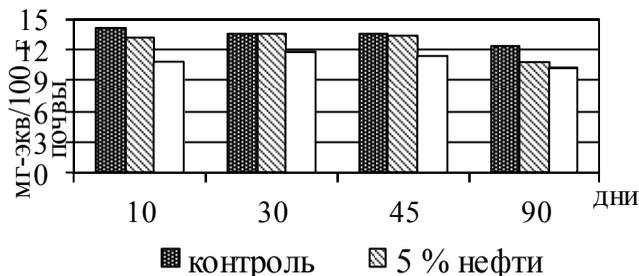


Рис. 3.6. Изменение величины гидролитической кислотности под влиянием нефти (подзолистая грунтово-глееватая почва)

В начальный срок после загрязнения сдвиг реакции среды может быть обусловлен разбавлением почвенного раствора нефтью, имеющей нейтральную или слабощелочную реакцию.

При компостировании почвы с нефтью в течение 30 дней в загрязненных высокой дозой нефти вариантах опыта наблюдается некоторое увеличение кислотности. Возможно, причина этого заключается в особенностях химического состава самого загрязнителя. Нефть, внесенная в подзолистую грунтово-глееватую почву, содержит большое количество различных примесей, обогащена серой и хлористыми солями. Можно предполагать, что при взаимодействии катионов нефтяной эмульсии с почвенным поглощающим комплексом происходит вытеснение ими ионов водорода, которые, соединяясь в ходе химических реакций с ионами хлора, присутствующими в нефти, образуют кислоту, что и является причиной некоторого подкисления почвенного раствора.

С увеличением срока компостирования, в связи с перегруппировкой катионов почвенного поглощающего комплекса и почвенного раствора, внедрением иона натрия в ППК, происходит снижение актуальной кислотности в загрязненных вариантах почв. По результатам дисперсионного анализа и множественных сравнений высокая доза нефти (25 г / 100 г почвы) оказывает статистически значимое ($p \leq 0,05$) влияние на кислотно-основные показатели подзолистой грунтово-глееватой почвы.

В лабораторном эксперименте при искусственном загрязнении аллювиальной луговой почвы нефтью в дозе 5 г / 100 г почвы су-

ществленного влияния на величину актуальной и гидролитической кислотности не отмечено. При воздействии на почву высоких доз нефти (25%-ное загрязнение), так же как и в подзолистой грунтово-глееватой почве, наблюдается статистически значимое повышение значений pH водной и солевой вытяжек и снижение величины гидролитической кислотности.

Максимальное подщелачивание почвенного раствора происходит через 45 дней после начала опыта в варианте с 25%-ным загрязнением нефтью (рис. 3.7). В результате возможного насыщения почвенного поглощающего комплекса натрием из сопутствующих нефти пластовых вод и вследствие гидролиза углекислых солей натрия в растворе с образованием слабой угольной кислоты и сильного основания ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{CO}_3$) происходит повышение концентрации гидроксид-ионов в растворе, увеличение вследствие этого величины pH водной и солевой вытяжек и уменьшение гидролитической кислотности с 4,3 в контроле до 3,2 мг-экв/100 г почвы в варианте с большой дозой нефти.

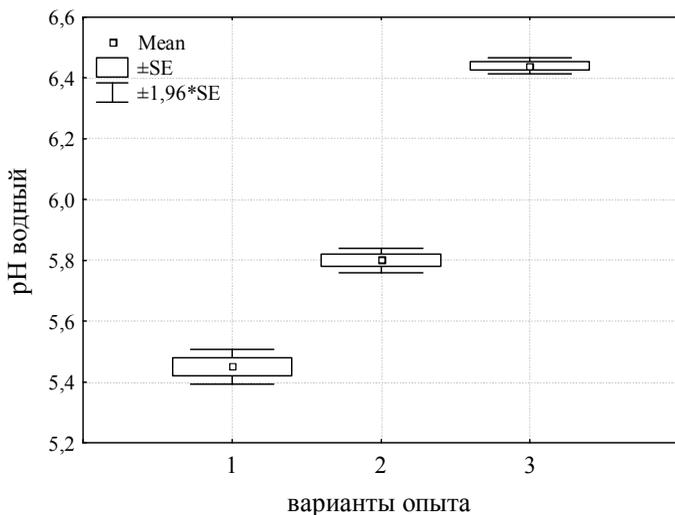


Рис. 3.7. Влияние различных доз нефти на величину pH в условиях модельного эксперимента (аллювиальная луговая почва):
1 – контроль; 2 – 5% нефти; 3 – 25% нефти

С увеличением срока компостирования наблюдается возрастание величины гидролитической кислотности, что может быть связано с деструкцией органического вещества нефти микроорганизмами, изменением состава катионов жидкой и твердой фаз почвы. Наибольшее снижение значений гидролитической кислотности установлено в вариантах с сильной степенью загрязнения нефтью (25%).

Таким образом, сопоставление свойств загрязненных нефтью почв с их фоновыми аналогами, а также результаты модельных экспериментов позволяют сделать заключение о том, что нефть специфически влияет на кислотно-основные свойства почв.

Установлено, что в посттехногенный период в подзолистых и аллювиальных почвах наблюдается сходная тенденция изменения кислотно-основных характеристик: происходит подщелачивание почвенного раствора и снижение величины гидролитической кислотности. С течением времени в вариантах опыта с максимальной дозой нефти отмечается постепенное увеличение значений рН водной и солевой вытяжки. Следует отметить, что на более длительных стадиях техногенного преобразования почв разных типов почвообразования сохраняются повышенные значения актуальной и потенциальной кислотности.

В формировании генетического профиля почв и почвенного плодородия важная роль принадлежит окислительно-восстановительным процессам. Окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) является функцией соотношения активностей окисленных и восстановленных форм соединений в почве и характеризует физико-химические условия протекания процессов почвообразования и питания растений. ОВП является одним из важнейших условий произрастания растений и в то же время показателем напряженности биохимических процессов в почвах.

В настоящее время данные по изучению окислительно-восстановительных процессов в почвах, загрязненных нефтью, в научной литературе практически отсутствуют. Между тем проблема эта весьма актуальна, так как площадь земель, подвергшихся единовременному или периодическому загрязнению нефтью, постоянно увеличивается. Изучение окислительно-восстано-

вительных реакций помогает раскрыть сущность влияния данного поллютанта на основные химические показатели почв и позволяет выявить особенности их пищевого режима. При изучении ОВ-процессов, протекающих в почвах, встречаются определенные трудности как теоретического, так и методического характера. Наиболее сложной является интерпретация практических результатов, получаемых при изучении ОВ-процессов, которые иногда не находят строгих теоретических объяснений. Величины ОВП часто имеют слабые корреляционные зависимости с определяющими факторами, большую вариабельность абсолютных значений, неустойчивую связь с некоторыми характеристиками.

Из практики известно, что при измерении ОВП электроды, разнесенные даже на небольшие расстояния друг от друга в одном и том же почвенном горизонте, в сосуде с почвой или в отдельном образце, показывают значительно отличающиеся между собой величины ОВП. Большое пространственное варьирование абсолютных значений ОВП в почвах многие исследователи (Орлов, Джиндил, 1992) объясняют очаговостью ОВ-условий, различием микроструктуры, гетерогенностью среды, наличием корней и другими факторами.

Поскольку для аллювиальных почв характерно частое и длительное переувлажнение, связанное либо с затоплением паводковыми водами, либо с близким залеганием грунтовых вод, в модельных опытах с искусственным загрязнением почв изучалось влияние нефти не только в оптимальных условиях ($t = 25^{\circ}\text{C}$, влажность почвы 60% от полной влагоёмкости (ПВ)), но и в условиях повышенного увлажнения (80% от ПВ). При изучении окислительно-восстановительного режима исследуемых почв была использована шкала интенсивности окислительно-восстановительных условий, предложенная Е.И. Горшковой и В.Г. Саакян (1985). Данная шкала составлена на примере пойменных и дерново-подзолистых почв с учетом влажности и кислотно-основных условий. В предложенной шкале минимальный интервал составляет 50 мВ, а границей преобладания окислительных процессов считается значение окислительно-восстановительного потенциала 400 мВ.

Как свидетельствуют результаты исследований, незагрязненная нефтью аллювиальная слоистая супесчаная почва характери-

зуется по всем срокам интенсивно окислительной обстановкой (506–547 мВ) при влажности 60% от ПВ и рН 6,0–6,3 (табл. 3.10).

Таблица 3.10

**Изменение ОВП (мВ) в условиях модельного опыта
(аллювиальная слоистая супесчаная почва)**

Варианты опыта	Сроки опыта		
	10 дней	30 дней	90 дней
Контроль	506	547	538
Нефть 5%	499	501	506
25%	449	477	363

В течение первых 10 дней компостирования в зависимости от степени загрязнения нефтью окислительно-восстановительные условия изменяются от умеренно окислительных при 5%-ном загрязнении до слабо окислительных при 25%-ном загрязнении. По истечении 90 дней величина ОВП характеризует обстановку как слабо восстановительную (363 мВ) в варианте с сильной степенью загрязнения (25%).

Иная окислительно-восстановительная обстановка складывается в аллювиальной луговой почве. Известно (Почвы поймы... 1981; Шепелев, Шепелева, 1995), что аллювиальные луговые почвы имеют неблагоприятный водно-воздушный режим, им свойственно длительное увлажнение, обусловленное преимущественно неглубоко залегающими грунтовыми водами. Верхний богатый гумусом горизонт луговых пойменных почв имеет, как правило, пониженные величины окислительно-восстановительного потенциала. Наличие уплотненной дернины затрудняет газообмен между почвенным и атмосферным воздухом.

Незагрязненная нефтью аллювиальная луговая почва при оптимальных условиях (влажность 60% от ПВ, $t = 25^{\circ}\text{C}$) характеризуется умеренно восстановительной обстановкой (табл. 3.11). При загрязнении данной почвы нефтью, как в дозе 5 г / 100 г почвы, так и в вариантах с 25%-ным загрязнением, происходит значительное снижение величины ОВП.

Особенно неблагоприятные окислительно-восстановительные условия складываются в вариантах с влажностью, составляющей

80% от полной влагоемкости. Значения ОВ потенциала свидетельствуют о том, что через 90 дней компостирования почвы с нефтью условия изменяются от умеренно восстановительных в контроле (306 мВ) до интенсивно восстановительных (128 мВ) в вариантах с 25%-ным загрязнением нефтью.

Таблица 3.11

**Изменение ОВП (мВ) в условиях модельного опыта
(аллювиальная луговая почва)**

Варианты	Сроки опыта		
	10 дней	30 дней	90 дней
60% от ПВ			
Контроль (без нефти)	298	315	311
Нефть 5%	288	301	275
Нефть 25%	279	258	251
80% от ПВ			
Контроль (без нефти)	282	–	306
Нефть 5%	274	–	232
Нефть 25%	203	–	128

Неблагоприятная окислительно-восстановительная обстановка в загрязненной нефтью почве объясняется образованием на поверхности почвенных частиц гидрофобных пленок, препятствующих испарению влаги. С динамикой влажности тесно связана динамика важнейшего фактора развития окислительных процессов – свободного кислорода. Этим определяется главная сторона влияния увлажнения почвы на ее окислительно-восстановительное состояние. Повышение влажности от 10 до 90%, очевидно, стимулирует микробиологические процессы, что на фоне постепенного снижения порозности аэрации вызывает замедленный воздухообмен, увеличение дефицита кислорода и приводит к постепенному снижению ОВП.

ОВ-потенциал оказывает существенное влияние на превращение соединений железа, марганца, серы и других элементов. В связи с этим проведены исследования влияния нефтяного загрязнения на поведение двухвалентных форм железа и марганца в вытяжке Тамма в аллювиальных почвах. Многие исследователи (Зонн, 1982; Кауричев, Орлов, 1982) считают, что трудно ожидать хорошей корреляции между значениями ОВП и количеством двухвалентного железа, переходящего в вытяжку Тамма. Объясняется это

двумя причинами: во-первых, с конкретной величиной ОВП связано отношение $[\text{Fe}^{3+}] : [\text{Fe}^{2+}]$; во-вторых, нельзя сопоставлять значения ОВ-потенциалов, измеренных в почве, почвенной суспензии или в почвенном растворе, с количеством железа, переходящего в вытяжку, так как в вытяжке растворяются многие формы соединений железа, в том числе и такие, которые мало или вовсе не зависят от величины потенциала в почвенном растворе.

Незагрязненные аллювиальные почвы характеризуется достаточно высокими значениями двухвалентного железа, что свидетельствует о протекающих в данных почвах процессах окисления. Под влиянием нефти происходит уменьшение количества Fe^{2+} в рассматриваемых почвах. Такая же закономерность в распределении Fe^{2+} наблюдается и в вариантах с влажностью почвы 80% (табл. 3.11).

В вариантах почв с большими дозами нефти (25%-ное загрязнение) содержание Mn^{2+} значительно уменьшается. Однако в слоистой супесчаной почве в варианте с 5%-ным загрязнением в первый срок компостирования содержание Mn^{2+} несколько увеличилась. Очевидно, нефть в малых дозах является, возможно, своеобразным стимулятором микробиологической деятельности. В вариантах с 25%-ным загрязнением нефтью уменьшение количества Mn^{2+} очевидно связано с ингибированием деятельности микроорганизмов под влиянием высоких доз загрязнителя.

Таблица 3.11

Изменение железа и марганца (мг/100 г почвы) под влиянием загрязнения нефтью (влажность 80% от ПВ)

Параметры	Сроки	Варианты		
		Контроль (без нефти)	Нефть 5%	Нефть 25%
Аллювиальная слоистая супесчаная почва				
Fe^{2+}	10 дней	475,8	325,3	297,2
	90 дней	314,2	316,2	352,8
Mn^{2+}	10 дней	30,1	33,0	28,4
	90 дней	40,3	21,0	25,2
Аллювиальная луговая почва				
Fe^{2+}	10 дней	823,4	777,0	740,3
	90 дней	615,1	617,7	708,3
Mn^{2+}	10 дней	164,2	179,4	142,9
	90 дней	61,2	61,8	88,8

Установлено, что уравнение зависимости между активностью ионов Mn^{2+} и ОВП, найденные для почв и чистых растворов, не совпадают (Кауричев, Орлов, 1982). Вызвано это тем, что окислительно-восстановительные реакции с участием марганца осуществляются не только химическим, но и биохимическим путем.

Результаты исследований позволяют заключить, что нефтяное загрязнение способствует усилению восстановительных процессов, а иногда приводит к смене первоначально окислительной обстановки в аллювиальных почвах на восстановительную. На наш взгляд, это может быть обусловлено различными причинами: увеличением количества органических веществ в условиях повышенного увлажнения и ухудшением аэрации (при заполнении порового пространства загрязнителем), возникновением специфических реакций между загрязняющим веществом и вмещающей почвенной массой.

3.3.2. Катионообменные свойства

Катионообменная способность относится к фундаментальным свойствам почвы. Перемещение веществ в почвенной среде определяется множеством процессов, среди которых адсорбция играет важную роль.

Поглотительную способность обеспечивают высокодисперсные минеральные и органические частицы почвы. Способность к ионному обмену, происходящему эквивалентно и обратимо, обуславливает большой отрицательный заряд на поверхности глинистых минералов. При техногенном загрязнении с явлением обменной сорбции катионов в почвенном поглощающем комплексе часто связаны трансформационные изменения многих почвенных свойств. В связи с этим при нефтяном загрязнении важным диагностическим признаком является изменение состава почвенного поглощающего комплекса (ППК).

В загрязненных нефтью подзолистых почвах по сравнению с фоновыми аналогами наблюдается увеличение количества поглощенных катионов и ёмкости катионного обмена (табл. 3.12). При загрязнении почв нефтью возникают сложные взаимодействия катионов и анионов почвенного раствора, почвенного поглощающего комплекса и анионов и катионов, присутствующих в нефтяной эмульсии.

Таблица 3.12

Катионообменные свойства фоновых и загрязненных нефтью почв

Горизонт	Глубина, см	Гигроскопическая влага, %	Сумма Са ²⁺ + Mg ²⁺	Обменные			ЕКО	% натрия от ЕКО	Степень насыщенности основаниями, %
				Са ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺			
мг-экв/100 г почвы									
Поверхностно-подзолистая элювиально-глеевая фоновая (р. 12)									
A ₀	0-9	8,16	24,20	24,20	н/о	н/о	н/о	н/о	79
A ₂	9-19	3,78	6,80	6,80	»	0,36	32,36	1,11	22
A ₂ B _{Fe}	25-35	3,44	9,20	8,40	0,80	0,45	29,28	1,54	32
B _{1Fe}	50-60	3,19	23,00	14,80	8,20	0,39	37,96	1,03	59
B _{2Fe}	85-95	4,01	25,20	18,40	6,80	н/о	н/о	н/о	81
BC _{Fe,g}	120-130	4,82	26,00	18,60	7,40	»	»	»	88
Поверхностно-подзолистая элювиально-глеевая загрязненная (р. 12а)									
A ₀	0-5	7,27	29,00	25,30	3,7	14,94	49,90	29,94	88
A ₂	5-12	2,98	16,40	14,80	1,6	2,04	34,64	5,89	50
A ₂	20-30	2,04	17,60	14,80	2,8	0,21	33,56	0,63	53
A ₂ B _{Fe}	45-55	2,50	21,85	17,25	4,6	0,34	34,81	0,98	63
Подзолистая грунтово-глеевая фоновая (р. 13)									
A ₀	0-8	9,46	26,0	26,0	н/о	н/о	н/о	н/о	83
A ₂	15-25	2,56	10,2	8,0	2,2	0,25	25,32	0,99	41
A ₂ B ₁	40-50	2,67	13,0	9,0	4,0	0,43	27,25	1,58	48
B ₁	60-70	4,94	25,0	21,6	3,4	0,65	37,20	1,75	69
B ₁	80-90	4,87	27,0	23,0	4,0	н/о	н/о	н/о	80
B ₂	110-120	4,44	28,0	22,4	5,6	»	»	»	88
BC _g	150-160	4,43	28,6	23,2	5,4	»	»	»	93

Горизонт	Глубина, см	Гигроскопическая влага, %	Сумма Са ²⁺ Mg ²⁺	Обменные			ЕКО	% натрия от ЕКО	Степень насыщенности основаниями, %
				Са ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺			
мг-экв/100 г почвы									
Подзолистая грунтово-глебоватая загрязненная (р. 13а)									
A ₀	0-5	6,84	32,2	28,2	4,0	0,58	37,68	1,54	87
A ₂	5-10	1,91	15,6	11,9	3,7	0,28	27,56	1,02	73
A ₂	18-28	2,00	18,0	14,1	3,9	0,41	28,56	1,43	64
A ₂ B ₁	37-47	3,84	27,4	22,1	5,3	0,31	35,59	0,87	78
B ₁	60-70	3,25	28,6	23,0	5,6	0,37	34,82	1,06	85
B ₂	95-105	3,18	30,4	24,5	5,9	0,33	34,31	0,96	90
B ₂ C _g	130-140	3,00	31,0	25,0	6,0	0,34	34,49	0,98	97
B ₂ C _g	155-165	2,78	31,4	26,0	6,4	0,21	34,01	0,62	94
Аллювиальная лугово-болотная фоновая (р. 15)									
A _{Fe}	5-15	3,98	26,0	21,2	4,8	1,36	30,93	4,40	88
B _{Fe,g}	25-35	4,35	35,0	31,6	3,4	1,26	39,81	3,16	89
BC _{Fe,g}	42-52	4,87	28,2	24,0	4,2	1,75	38,17	4,58	78
C _g	70-80	3,12	17,2	14,0	3,2	н/о	н/о	н/о	69
Аллювиальная лугово-болотная загрязненная (р. 15а)									
A _{Fe}	5-15	5,03	36,4	30,0	6,4	4,53	44,48	10,18	92
B _{Fe,g}	22-32	3,95	28,0	26,0	2,0	5,78	33,88	17,06	
BC _{Fe,g}	40-50	4,38	32,0	30,0	2,0	2,38	34,48	6,90	100
C _g	62-72	3,92	30,2	26,0	4,2	н/о	н/о	н/о	100
Аллювиальная луговая фоновая (р. 14)									
A	0-11	3,23	12,8	11,9	0,9	н/о	н/о	н/о	87
B _{Fe,g}	15-25	2,62	11,6	10,8	0,8	»	»	»	77

Окончание табл. 3.12

Горизонт	Глубина, см	Гигро-скопическая влага, %	Сумма Са ²⁺ + Mg ²⁺	Обменные			ЕКО	% натрия от ЕКО	Степень насыщенности основными, %
				Са ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺			
мг-экв/100 г почвы									
V _{Fe,g}	38-48	2,78	9,2	8,8	0,4	»	»	»	83
BC _{Fe,g}	63-73	1,47	8,2	7,8	0,4	»	»	»	86
C _{Fe,g}	90-100	0,85	8,2	7,6	0,6	»	»	»	93
Аллювиальная луговая загрязненная (р. 14а)									
A	0-12	1,52	10,00	9,2	0,80	н/о	н/о	н/о	97
B _{Fe}	15-25	1,12	36,60	33,60	3,00	»	»	»	92
BC _{Fe,g}	40-50	2,15	14,40	12,00	2,40	»	»	»	96
C _g	77-87	0,72	9,60	8,80	0,80	»	»	»	98

С нефтью в почвы поступает большое количество солей, причем среди катионов преобладают натрий и кальций, а среди анионов – хлор и сульфат-ион. Вследствие реализации в почвах обменных процессов натрий становится частью равновесной системы ППК – почвенный раствор и активно участвует в изменении соотношения обменных катионов в почве.

Как известно, для подзолистых почв не характерно присутствие натрия в ППК, однако при значительном загрязнении их нефтью в верхнем минеральном горизонте (р. 12а) его содержание достигает 5,89% от ЕКО, что позволяет отнести данную почву к слабосолонцеватым. В литературе отмечается, что в загрязненных нефтью почвах могут протекать процессы техногенного засоления и осолонцевания. Под влиянием нефти в почвах подзолистого типа почвообразования увеличивается степень насыщенности основаниями вследствие повышения доли обменного натрия и магния в составе поглощающего комплекса. Так, сумма обменных катионов (Ca^{2+} , Mg^{2+}) в элювиальном горизонте поверхностно-подзолистой элювиально-глеевой почвы увеличивается с 6,8 (фон) до 16,4 (загрязнение) мг-экв /100 г почвы.

Профильное изменение данных параметров обусловлено неодинаковой подвижностью индивидуальных веществ, образующих техногенные потоки, и различиями в свойствах генетических горизонтов почв, что вызывает фракционирование техногенных компонентов – их радиальное «расслоение». В почвах подзолистого типа, занимающих автономные позиции в ландшафте, радиальная составляющая имеет первостепенное значение, поэтому трансформация почвенного поглощающего комплекса зависит от количества и состава поллютанта и миграции продуктов его распада внутри почвенного профиля.

Изменения рассмотренных параметров ограничены глубиной просачивания нефти, которая в подзолистых почвах не превышает 40–45 см, поскольку иллювиальные горизонты имеют суглинистый или глинистый гранулометрический состав. Таким образом, загрязнение нефтью приводит к сглаживанию элювиально-иллювиальной дифференциации подзолистых почв по составу и количеству обменных катионов.

Под воздействием нефти в аллювиальных луговых и аллювиальных лугово-болотных почвах отмечаются те же закономерности изменения свойств почвенного поглощающего комплекса (увеличение суммы, изменение состава обменных катионов), однако они проявляются в большей степени, что объясняется подчиненным положением данных почв в ландшафте. Как отмечалось ранее, особенности их генезиса определяют постоянное переувлажнение почвенного профиля грунтовыми и поверхностными водами, что обуславливает как радиальную, так и латеральную миграцию загрязнителя.

Сумма обменных оснований увеличивается от 26,0 в гумусовом горизонте фоновой аллювиальной лугово-болотной почвы до 36,4 мг-экв/100 г в загрязненной нефтью. Специфической особенностью нефтезагрязненных почв в посттехногенный период является их осолонцевание, что подтверждается появлением в составе ППК обменного натрия. В гумусовом горизонте его содержание достигает 10% от ЕКО, что позволяет отнести почву к слабо солонцеватой. Фоновая аллювиальная лугово-болотная почва (р. 15) также характеризуется некоторым содержанием обменного натрия в составе ППК. Накопление натрия в естественных условиях может объясняться процессами испарительно-десуктивной концентрации и транзитной аккумуляции в условиях поймы.

Изменения в почвенном поглощающем комплексе под влиянием нефтяного загрязнения не всегда закономерны и постоянны. В выщелоченном черноземе, бурой и лугово-черноземной почвах происходит уменьшение ёмкости катионного обмена (Гилязов, 1980). В то же время в кислых дерново-подзолистых, серых лесных почвах наблюдается увеличение содержания суммы поглощенных катионов, которое Ю.И. Пиковский и Н.П. Солнцева (1981) объясняют двумя причинами: 1) повышением потенциала коллоидных систем при изменении реакции среды; 2) дополнительным поступлением катионов из минеральных вод.

Все представленные выше загрязненные нефтью почвы находятся на длительных стадиях посттехногенной трансформации. Так, например, срок загрязнения аллювиальной луговой почвы (р. 14а) составляет около 10 лет. Поскольку приведенные нами

данные характеризуют лишь отдельно взятый момент во временном пространстве преобразования техногенно загрязненных почв, то объяснить динамику возможных процессов трансформации их свойств довольно сложно. Поэтому в лабораторных условиях нами был проведен модельный эксперимент с целью изучения влияния различных доз нефти на параметры ППК в начальный период (3 месяца) после загрязнения нефтью.

Подзолистая грунтово-глееватая почва, использовавшаяся в эксперименте, характеризуется невысоким содержанием обменных катионов (6,05 мг-экв на 100 г почвы), что обусловлено легкосуглинистым гранулометрическим составом и малым содержанием в ней гумуса (1,94%). В начальный период времени после загрязнения (10 дней) под влиянием высокой дозы нефти (25%) статистически значимо уменьшается количество обменных катионов и величина емкости катионного обмена. Очевидно, это обусловлено образованием на поверхности агрегатов гидрофобных пленок, которые блокируют обменные центры в почвенном поглощающем комплексе. С течением времени углеводороды нефти подвергаются микробиологическому и иному окислению, что способствует постепенному возобновлению обменных реакций в почве. Так, с увеличением срока компостирования общее количество обменных катионов в варианте с максимальной дозой нефти возрастает; наряду с этим наблюдается значительное увеличение содержания обменного магния в почве, что связано с высвобождением обменных позиций, перегруппировкой катионов и внедрением магния в ППК из нефтяной эмульсии.

Изменение ППК при загрязнении нефтью во многом обусловлено составом минерализованной воды и её количеством в нефтяной эмульсии. Как указывает Н.П. Солнцева (1982), быстрого изменения солевого режима почвы не происходит. Полное расслоение сырой нефти на собственно битуминозные вещества и минерализованные воды осуществляется не сразу, поскольку какая-то часть солей остаётся долгое время связанной в нефтяной эмульсии. Анионы солей, присутствующие в нефтяной эмульсии, могут оказывать влияние на состав обменных катионов и взаимодействовать с катионами как жидкой фазы почв, так и почвенного поглощаю-

щего комплекса. А.А. Воробьева, А.В. Горобец (2001) указывают, что поступление в почву натриевых солей приводит к увеличению содержания ионов кальция и магния, переходящих в водные вытяжки. При этом содержание кальция увеличивается в большей мере при внесении Na_2SO_4 , чем NaCl .

Основываясь на результатах эксперимента, можно предположить, что заметное расслоение нефти в почве происходит в течение 45–90 дней, так как к этому времени начинается внедрение катионов из нефтяной эмульсии в ППК и несколько увеличивается поглотительная способность почвы по сравнению с начальным периодом после загрязнения. Однако следует отметить, что величина суммы обменных катионов и ЕКО на протяжении трех месяцев не превышают значений в контрольном варианте.

Результаты модельного опыта свидетельствуют, что при нефтяном загрязнении аллювиальной луговой почвы наблюдается аналогичная тенденция изменения катионообменных свойств. В первые сроки опыта под влиянием высоких доз нефти (25%-ное загрязнение) происходит статистически значимое снижение суммарного содержания обменных катионов и ЕКО. Причем по сравнению с подзолистой почвой отмечается более резкое уменьшение данных показателей, что может быть обусловлено тяжелым гранулометрическим составом аллювиальной луговой почвы. Так, в течение 10 дней происходит уменьшение количества обменных катионов с 15,97 в контрольном варианте до 10,64 мг-экв/100 г почвы в варианте с максимальной дозой нефти. В последующие сроки количество обменных катионов постепенно возрастает (рис. 3.8). Через три месяца после начала эксперимента количество обменных катионов в варианте с сильным загрязнением нефтью приближается к контрольным значениям, а в варианте со слабым загрязнением превышает их.

Таким образом, установлено, что в начальный период времени после загрязнения (10 дней) как в подзолистой, так и в аллювиальной почве под влиянием высокой дозы нефти (25%) статистически значимо уменьшается количество обменных катионов (Ca^{2+} , Mg^{2+}) и величина ЕКО. По прошествии трех месяцев компостирования почвы с нефтью в вариантах с сильной степенью загрязнения

(25%) отмечается некоторое повышение количества обменных катионов, причем в аллювиальной луговой почве оно выражено сильнее, чем в подзолистой почве.

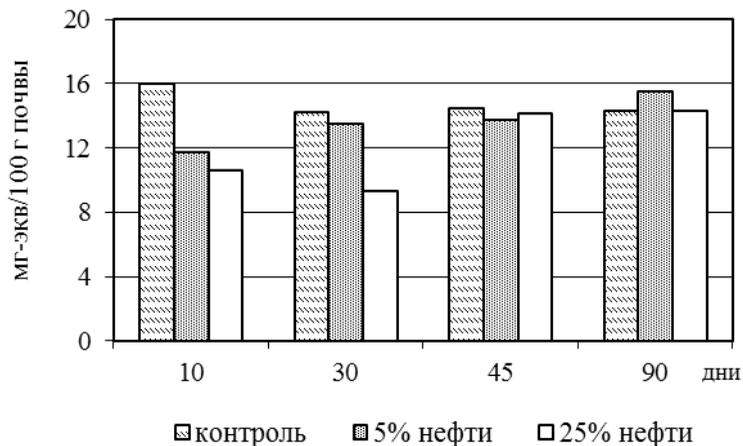


Рис. 3.8. Влияние нефти на величину суммы обменных катионов (аллювиальная луговая почва)

С течением времени эта тенденция сохраняется, что подтверждается значительным превышением значений данных показателей в загрязненных нефтью почвах, находящихся на более длительных стадиях трансформации по сравнению с фоновыми аналогами. Исследования Н.П. Солнцевой (2002) подтверждают, что в загрязненных нефтью почвах происходит реализация характерных трендов преобразования отдельных химических и физико-химических свойств. Как отмечает Ф.К. Козловский (1991), процессы трансформации почв, переживших техногенные воздействия, всегда стадийны. Характер перестройки свойств почвенной матрицы под влиянием техногенно обусловленных изменений исходного состояния почвенных систем зависит от продолжительности посттехногенной трансформации. Направленность изменения катионообменных свойств, очевидно, связана с процессами деградации углеводов нефти в почвах.

Нефтяные загрязнители почв представлены, как известно, в виде многокомпонентных смесей. В их составе большую роль играют водорастворимые соли. В этой связи необходимо отметить, что при нефтедобыче в Западной Сибири для заводнения буровых скважин используются воды, имеющие, как правило, хлоридно-натриевый состав (содержание хлора равно 11 698 мг/л, или 99,9% суммы всех анионов, а общее содержание натрия и калия составляет 6 673 мг/л, или 87,8% всех катионов) (Удодов и др., 1975). Однако не только сопутствующие нефти пластовые воды обогащены солями. Сырая нефть эксплуатируемых месторождений также содержит органические и минеральные соединения, в том числе и легкорастворимые соли, представленные в основном хлоридами (от 36 до 105 мг/л).

Анализ водной вытяжки из торфянисто-подзолистых поверхностно-глеевых почв, загрязненных нефтью, свидетельствует о значительном содержании в их верхних горизонтах легкорастворимых солей. Так, содержание плотного остатка составляет 0,399%, тогда как в верхних горизонтах незагрязненных почв – 0,178%. По содержанию солей и величине сухого остатка этот горизонт можно отнести к слабозасоленному, хлоридного типа засоления. Общее количество солей, переходящих в вытяжку из загрязненных почв, их состав и распределение по профилю неравномерны. Наибольшее количество солей отмечается в горизонте A_0 поверхностно-подзолистой элювиально-глеевой почвы, который является своего рода экраном для нефтяного потока.

В составе водных вытяжек из загрязненных нефтью почв доминирующее положение среди анионов занимает хлор, а также отмечается нарастание суммы катионов калия и натрия. Кроме того, результаты анализа показали, что легкорастворимые соли непосредственно после аварии (прорыва нефтепроводов) отмечаются во всей надиллювиальной части профиля почв подзолистого типа. Но поскольку в таежных районах нефтедобычи создаются условия для промывного водного режима, то можно предположить, что легкорастворимые соли, привнесенные в почвы с нефтью, будут довольно быстро выноситься из профиля почв. Битуминовые вещества, поступающие в почвы в результате техногенного загряз-

нения нефтью, миграционно более устойчивы. Известно, что для полного разложения нефти в почвах средней тайги требуется не менее 10–20 лет (Глазовская, 1979; Ильин и др., 1982). Более того, в восстановительных условиях, характерных для многих почв нефтедобывающих районов Западной Сибири, процессы разложения нефти значительно замедляются. Поэтому супераквальные ландшафты могут служить источником вторичного загрязнения территории нефтепродуктами (Середина, Непотребный, Огнев, 2015).

Анализ результатов исследования с привлечением методов математической статистики позволяет сделать следующие обобщения о характере и степени влияния нефтяного загрязнения на основные параметры химического состояния изученных почв. При загрязнении нефтью почв различного генезиса, отмечается сходство основных тенденций в изменении их кислотно-основных свойств: происходит подщелачивание почвенного раствора, снижение величины гидролитической кислотности, усиление восстановительных процессов в почвах. Как показано нами в лабораторных экспериментах, в начальный период после загрязнения нефтью происходит снижение суммы обменных катионов (Ca^{2+} , Mg^{2+}) и ёмкости катионного обмена. При исследовании нефтезагрязнённых почв, находящихся на более длительных стадиях трансформации, наблюдается увеличение значений данных параметров. Поскольку нефть является комплексным загрязнителем, то в почвы с нефтяными потоками поступает некоторое количество солей, что обуславливает техногенное засоление и осолонцевание почв гумидных территорий. Загрязнение почв высокими дозами нефти приводит к перегруппировке катионов ППК: происходит внедрение обменного натрия из нефтяной эмульсии и усиливается, как будет показано далее, необменная сорбция калия.

3.4. Биологические свойства нефтезагрязнённых почв

Трансформация соединений-загрязнителей в почве происходит под воздействием различных химических, физико-химических и биохимических процессов. Многими исследователями для территорий нефтепромыслов Западной Сибири особо отмечается роль

биологического фактора в процессах деконтаминации нефтяного загрязнения и самоочищения почв. Разложение нефти и нефтепродуктов в почве в естественных условиях – процесс биохимический. Интенсивность деградации нефти находится в прямой зависимости от биологической активности почвы, общего количества и численности физиологических групп почвенной микрофлоры, их физиологической активности. Чем выше эти показатели, тем активнее протекают процессы детоксикации почвенного покрова.

Все процессы в почве, в том числе микробиологические и ферментативные, способны обеспечить жизнедеятельность экосистемы, находящейся в состоянии биологического равновесия (Галстян, 1982; Колесников и др., 2007; Кабиров и др., 2012). Изучение микробиологических и ферментативных процессов в их единстве позволяет глубже понять биологию нефтезагрязненных почв, выявить общие закономерности, дающие возможность предсказать направленность процессов биологической деструкции нефтяных углеводородов в почве.

3.4.1. Микробиологическая и ферментативная активность

В условиях техногенного давления некоторые группы почвенных микроорганизмов быстрее восстанавливают свою активность и способствуют очищению среды от поллютантов. Большинство исследований, проведенных в различных биоклиматических зонах, свидетельствуют о том, что почвенные микроорганизмы отвечают на нефтяное загрязнение повышением общей численности и усилением активности. Однако в начальный период после загрязнения нефтью в почвах наблюдается подавление биохимической активности. После адаптации к условиям загрязнения численность микроорганизмов увеличивается, но при этом обедняется видовое разнообразие (Nichols, 1997; Bailey, McGill, 2001). Очевидно, что в почвах с низкой численностью микроорганизмов восстановление их жизнедеятельности в условиях загрязнения занимает более длительный период.

Таблица 3.13

Влияние различных доз нефти на численность почвенных микроорганизмов

Доза нефти (кг/м ²)	Количество микроорганизмов, млн / 1 г почвы			Коэффициент ми- нерализации (КАА/МПА)
	МПА	КАА	УОМ	
<i>3 дня</i>				
Контроль (0)	4,50	4,20	0,95	0,93
2,5	3,50	2,60	1,60	0,74
5	3,40	2,95	1,40	0,87
10	3,50	1,80	1,20	0,51
15	3,95	1,25	0,80	0,32
<i>30 дней</i>				
Контроль (0)	2,70	4,20	2,55	1,55
2,5	1,10	0,54	4,30	0,49
5	1,27	0,78	4,50	0,61
10	3,60	0,97	3,90	0,27
15	1,97	0,61	4,10	0,31
<i>90 дней</i>				
Контроль (0)	3,25	3,60	1,47	1,11
2,5	2,10	2,00	3,04	0,95
5	1,76	2,03	2,48	1,15
10	2,26	1,74	1,62	0,77
15	4,10	2,80	1,74	0,68

Примечание. МПА – аммонификаторы, КАА – разлагающие минеральные формы азота, УОМ – углеводородокисляющие микроорганизмы.

Воздействие нефти на живые организмы в значительной степени определяется ее концентрацией в среде (табл. 3.13). В вариантах с внесением нефти в количестве 2,5–10 кг/м² повышается численность углеводородокисляющих микроорганизмов (УОМ). При увеличении дозы нефти до 15 кг/м² угнетается и эта группа микроорганизмов. Через 30 дней после начала эксперимента численность микроорганизмов, участвующих в превращении азотистых веществ, продолжает снижаться во всех вариантах с нефтью, причем особенно резко уменьшается количество микроорганизмов, учтенных на среде КАА. На этот срок приходится пик активности УОМ во всех вариантах с загрязнением, что косвенно свидетельствует об интенсивно идущих в почве процессах деструкции углеводородов нефти (рис. 3.9).

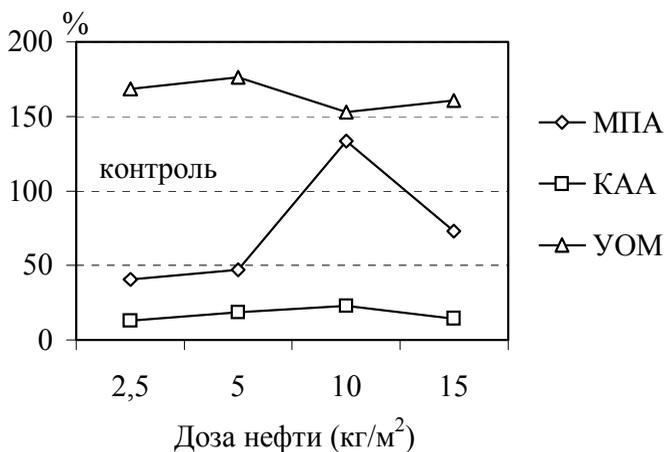


Рис. 3.9. Изменение численности различных групп микроорганизмов через 30 дней после загрязнения почвы нефтью, % от контроля

Через 90 дней численность микроорганизмов-аммонификаторов повышается, особенно в сильно загрязненных вариантах опыта. По сравнению с предыдущим сроком, значительно увеличивается количество микроорганизмов, разлагающих минеральные формы азота, несколько снижается УОМ, но при слабой степени загрязнения (2,5 и 5 кг/м²) остается в 2 раза выше, чем в контроле. Определение показателя минерализации-иммобилизации (КАА/МПА) не позволило выявить какой-либо определенной направленности биохимических процессов преобразования азотсодержащих соединений. Однако величина этого показателя в сильно загрязненных вариантах во все сроки наблюдения ниже, чем в контроле, что может указывать на преобладание в среде микроорганизмов-аммонификаторов.

Таким образом, установлено, что нефтяное загрязнение с первых дней ингибирует жизнеспособность микроорганизмов, которые осуществляют разложение азотсодержащих соединений в почве, и стимулирует активность углеводородокисляющей микрофлоры (за исключением варианта с максимальной дозой нефти).

Численность микроорганизмов, разлагающих как органические, так и минеральные формы азота, начинает постепенно возрастать только после 90 дней взаимодействия нефти с почвой. Очевидно, только к этому времени снижается концентрация ароматических углеводов, которые являются наиболее токсичными для биоты. А.А. Оборин и др. (1988) также отмечают, что в это время в почве доминирующими становятся биохимические процессы преобразования углеводов нефти, которые осуществляются с помощью микроорганизмов.

Разная степень нефтяного загрязнения почв оказывает различное влияние на численность микроорганизмов в почве (Наплекова, 2004). Слабое нефтяное загрязнение (2%) снижает численность микроорганизмов в почве, особенно усваивающих минеральный азот, олиготрофов и аэробных азотфиксаторов: азотобактеров и олигонитрофилов. Наиболее чувствительны к нефтяному загрязнению актиномицеты. Их численность по сравнению с контролем уменьшилась в 7 раз. Микроскопические грибы и фосфатмобилизующие микроорганизмы реагировали незначительно.

Среднее (6%) и сильное (16%) загрязнение особенно угнетают группу микроорганизмов, усваивающих минеральные формы азота. Что касается аэробных азотфиксаторов (азотобактера и олигонитрофилов), то их численность увеличилась. Определение численности углеводородокисляющих микроорганизмов показало нарастание их численности на один-два порядка при переходе от незагрязненной почвы к слабо-, средне- и сильнонефтезагрязненной почве. Нефтяное загрязнение негативно сказывается на биологической активности почвы, что приводит к ухудшению минерального питания растений. Снизилась интенсивность разложения белков желатины, целлюлозолитическая активность, менялся и состав целлюлозоразрушающих микроорганизмов, наблюдалось преобладание микроскопических грибов.

В результате жизнедеятельности почвенных микроорганизмов, мезофауны и корневой системы растений в почве накапливаются разнообразные ферменты, которые участвуют в важнейших биохимических процессах: трансформации органических веществ, мобилизации элементов питания. Уровень и соотношение актив-

ности ферментов контролируются гидротермическим режимом территории, химическими и физико-химическими свойствами почв, содержанием органического вещества, т.е. комплексом условий, который определяет количество и соотношение групп почвенных микроорганизмов, развитие наземной растительности. Активность ферментов позволяет выявить особенности биологического фактора почвообразования, который играет важную роль в формировании и развитии почвы как органо-минерального тела.

Ведущими, определяющими главные звенья почвообразовательного процесса, по мнению большинства исследователей, являются два класса ферментов – гидролазы и оксидоредуктазы. Гидролазы осуществляют гидролитический распад высокомолекулярных органических соединений и играют важную роль в обогащении почвы питательными веществами, доступными для растений и микроорганизмов. Оксидоредуктазы участвуют в окислительно-восстановительных процессах, формируя плодородие почв. Ферментативная активность, по мнению многих, может служить для оценки антропогенных изменений почв: окультуренности, эффективности агроприемов, мелиорации, а также загрязненности различными техногенными веществами.

Как было показано выше, изменение экологических параметров при нефтяном загрязнении влияет на численность и физиологическое состояние почвенных микроорганизмов и тем самым непосредственно и косвенно определяет поступление ферментов в почву, иммобилизацию и проявление их активности. Способность микроорганизмов к деструкции углеводов обусловлена двумя факторами (Коронелли, 1982): наличием сложных ферментов – оксидаз, осуществляющих введение одного атома кислорода из его молекулярной формы в концевую группу углеводорода, и наличием в клетках приспособлений, обеспечивающих поглощение гидрофобного нерастворимого в воде субстрата.

Известно, что при участии окислительно-восстановительных ферментов (оксидоредуктаз), в частности каталазы и дегидрогеназы, происходит детоксикация и минерализация углеводов (УВ) нефти (Киреева, 1995). Каталаза косвенно влияет на этот процесс: в результате расщепления перекиси водорода образуется

свободный кислород, который используется аэробными микроорганизмами, участвующими в деструкции нефтяных углеводородов.

Активность каталазы в исследуемой аллювиальной дерновой почве низкая, и по шкале Д.Г. Звягинцева (1978) почва относится к бедной этим ферментом. При нефтяном загрязнении снижается уровень каталазной активности (табл. 3.14). Некоторые авторы отмечают, что внесение в почву небольших количеств нефти значительно увеличивает активность фермента (Исмаилов, 1988), что объясняется увеличением численности УОМ, а дальнейшее повышение дозы – снижает. В наших исследованиях такой закономерности не отмечено даже на фоне повышения количества УОМ. Ингибирование этого фермента статистически значимо в варианте с максимальной дозой нефти (15 кг/м^2) как в начальный период после загрязнения, так и по прошествии трех месяцев (см. табл. 3.14). Через 15 месяцев каталазная активность в варианте со слабой степенью загрязнения приближается к контролю, в вариантах с высокой дозой нефти она увеличивается более чем в 2 раза по сравнению с предыдущим сроком, но не достигает значений в незагрязненной почве.

Снижение активности каталазы может быть обусловлено присутствием в нефти серы, меркаптанов, которые являются ингибиторами данного фермента, а также снижением численности аэробных микроорганизмов в почве.

Всем почвенным микроорганизмам, получающим энергию за счет окисления различных субстратов почвы, характерны ферменты дегидрогеназы, которые катализируют реакции дегидрирования органических веществ (углеводы, спирты, карбоновые кислоты, в том числе аминокислоты, гуминовые кислоты и т.д.). Колебания активности почвенных дегидрогеназ наиболее тесно связаны с изменением содержания водорастворимых органических веществ и влажностью почвы. Согласно шкале Д.Г. Звягинцева (1978), в исследуемой аллювиальной дерновой почве поддерживается высокий уровень дегидрогеназной активности. Возможно, высокая активность дегидрогеназы и низкая – каталазы объясняется повышенной влажностью в гумусовом горизонте незагрязненной аллювиальной дерновой почвы.

Таблица 3.14

Влияние нефти на ферментативную активность почвы (n = 3)

Доза нефти (кг/м ²)	Активность ферментов*							
	Каталаза, мл О ₂ /(г почвы в мин)		Дегидрогеназа, мг формазана / 10 г почвы за 24 часа		Полифенолксидаза, мг 1,4-п бензохинона на 10 г почвы за 30 мин		Пероксидаза, мг 1,4-п бензохинона на 10 г почвы за 30 мин	
	M±m	V,%	M±m	V,%	M±m	V,%	M±m	V,%
<i>3 дня</i>								
Контроль (0)	1,40±	7,14	15,40±0,15	1,72	0,24±0,01	4,17	3,13±0,03	1,84
2,5	1,30±	7,69	15,47±0,24	2,69	0,36±0,01	2,78	2,47±0,03	2,34
5	1,00±	0,00	8,33±0,18	3,67	0,30±0,01	3,33	2,73±0,07	4,22
10	0,40±	7,50	8,37±0,09	1,83	0,69±0,01	2,20	2,03±0,03	2,84
15	0,33±	8,66	5,87±0,03	0,98	0,22±0,00	2,66	2,10±0,06	4,76
<i>90 дней</i>								
Контроль (0)	1,30±	3,85	10,53±0,15	2,39	0,26±0,01	3,85	3,25±0,03	1,54
2,5	1,17±	2,47	12,17±0,12	1,71	0,39±0,00	1,47	1,97±0,07	5,87
5	1,10±	0,00	12,67±0,12	1,64	0,28±0,01	4,17	2,70±0,06	3,70
10	0,53±	5,41	11,93±0,09	1,28	0,84±0,00	0,69	1,33±0,03	4,33
15	0,60±	8,33	9,12±0,14	2,71	0,43±0,00	1,33	1,23±0,03	4,68
<i>15 месяцев</i>								
Контроль (0)	2,30±	3,58	21,04±0,14	1,51	1,01±0,01	1,74	2,26±0,04	2,12
2,5	2,10±	2,46	10,10±0,12	2,43	0,70±0,03	3,25	1,95±0,03	1,82
5	1,80±	1,30	11,20±0,10	1,64	0,66±0,01	2,16	1,84±0,01	1,64
10	1,40±	4,12	8,90±0,10	1,85	0,53±0,01	2,53	1,21±0,01	1,89
15	1,40±	3,72	13,20±0,12	1,79	0,42±0,00	0,64	1,91±0,02	2,46

В модельном эксперименте через три дня после загрязнения почвы активность дегидрогеназы в варианте с минимальной дозой внесения нефти незначительно увеличилась, повышение дозы до 15 кг/м² привело к статистически значимому снижению ее активности (более чем в 2,5 раза). По истечении трех месяцев активность дегидрогеназы в вариантах с 2,5–10 кг/м² нефти была выше, а в варианте с максимальной степенью загрязнения оставалась ниже, чем в контроле. Расчет множественных сравнений по методу Краскела–Уоллиса показал, что в этом сроке статистически значи-

мые различия отмечаются между вариантом с дозой нефти 5 и 15 кг/м². Через 15 месяцев уровень активности фермента в варианте с максимальной дозой нефти был выше, чем в остальных вариантах, но ниже, чем в контроле (рис. 3.10). Такое поведение данного фермента обусловлено его устойчивостью к слабому нефтяному загрязнению и наличием доступных субстратов дегидрирования. При высоких дозах нефти активность дегидрогеназы повышается с увеличением численности углеводородокисляющих микроорганизмов.

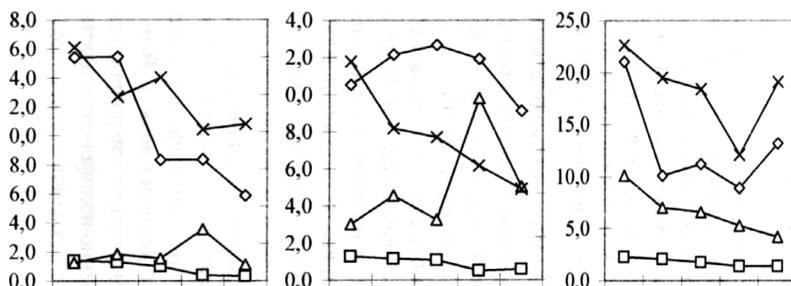


Рис. 3.10. Активность окислительно-восстановительных ферментов в почве, загрязненной различными дозами нефти. Условные обозначения: К – каталаза, ДГ – дегидрогеназа, ПФО – полифенолоксидаза, ПО – пероксидаза

Ферменты полифенолоксидаза (ПФО) и пероксидаза (ПО) играют важную роль в процессах гумификации, разлагают различные ксенобиотики, участвуют в многостадийных процессах разрушения органических соединений ароматического ряда.

Пероксидаза осуществляет окисление органических веществ почвы (фенолов, аминов, некоторых гетероциклических соединений). Основным источником обогащения почвы пероксидазой являются корни растений (Петерсон, Периг, 1984). Полифенолоксидазы участвуют в превращении органических соединений ароматического ряда в компоненты гумуса. Они катализируют окисление фенолов (моно-, ди-, три-) до хинонов в присутствии кислорода воздуха (Pind et. al., 1994). Установлено, что гумификация органических веществ сопровождается проявлением высокой активности ПФО и ПО. Известно, что наличие более переработанного органического вещества в почвах вызывает увеличение активности пероксидазы, а при возрастании степени минерализации снижается активность полифенолоксидазы.

В начальный период после загрязнения почвы нефтью активность пероксидазы по сравнению с контролем снижалась. Статистически значимое влияние на активность данного фермента оказали высокие дозы нефти (10 и 15 кг/м²). После трех месяцев воздействия нефти на почву происходило еще большее снижение активности пероксидазы, и даже через 15 месяцев ее значения не достигали величины контрольного варианта.

Полученные в ходе эксперимента данные свидетельствуют о повышении активности полифенолоксидазы во всех вариантах с нефтью на протяжении трех месяцев взаимодействия с загрязнителем. Наибольшая активность данного фермента отмечается в варианте с дозой нефти 10 кг/м². Множественные сравнения показали статистически значимые отличия вариантов с 10 и 15 кг/м² нефти. По-видимому, доза нефти 10 кг/м² является критической для этого фермента, и при увеличении степени загрязнения происходит резкое снижение его активности. По истечении 15 месяцев активность полифенолоксидазы в вариантах с высокой дозой нефти оставалась ниже, чем в контрольном варианте, и по результатам дисперсионного анализа отличия являлись статистически значимыми.

Таким образом, в ходе полевого модельного эксперимента установлено, что при нефтяном загрязнении аллювиальной почвы наряду с подавлением микроорганизмов, участвующих в разложении азотсодержащих соединений, происходит снижение каталазной и пероксидазной активности. В то же время увеличивается численность углеводородокисляющих микроорганизмов и повышается активность дегидрогеназы и особенно полифенолоксидазы, что указывает на интенсификацию процессов дегидрирования углеводородов и окисления фенольных соединений в почве. Можно предположить, что по сравнению с другими данные ферменты наиболее устойчивы при нефтяном загрязнении и способны участвовать в деструкции углеводородов нефти.

Исследованиями различных авторов установлено, что активность почвенных ферментов может служить дополнительным диагностическим показателем почвенного плодородия и его изменения в результате антропогенного воздействия. Применению фер-

ментативной активности в качестве диагностического показателя способствуют низкая ошибка опытов (не более 5–8%) и высокая устойчивость ферментов при хранении образцов. Установлено также, что загрязнение нефтью и нефтепродуктами оказывает существенное влияние на ферментативную активность почв. Выявлено неоднозначное воздействие нефти и нефтепродуктов на активность почвенных ферментов. В зависимости от вида и дозы загрязнителя, типа почвы, природных условий, группы почвенных ферментов, продолжительности загрязнения ферментативная активность почв может, как усиливаться, так и ослабевать.

Ингибирующее действие нефти и нефтепродуктов на активность почвенных ферментов объясняют различными причинами:

1. Содержанием в нефти тяжелых металлов (Колесников и др., 2000). Тяжелые металлы могут как оказывать прямое ингибирующее действие на ферменты, изменяя их сродство к субстрату, так и снижать численность и нарушать структуру почвенных микроорганизмов, уменьшая производство ферментов. Кроме того, ионы тяжелых металлов (например, меди) способны переводить ферменты из сорбированного состояния в водорастворимое состояние, что снижает скорость реакции. Установлено, что тяжелые металлы более токсичны, чем углеводороды.

2. Обволакиванием почвенных частиц нефтяными углеводородами. Это препятствует взаимодействию ферментов с субстратом, а также иммобилизации ферментов на их носителях, например, на гумусовых кислотах.

3. Присутствием ароматических углеводородов, в частности фенолов.

4. Воздействием окисленных продуктов некоторых углеводородов. При длительном загрязнении почвы нефтью в ней накапливаются продукты окисления углеводородов, такие как гексадециловый спирт, пальмитиновая, бензойная, салициловая кислоты и др., оказывающие токсическое воздействие на почвенную биоту и активность ферментов.

5. Значительным увеличением соотношения C:N, что обусловлено ростом содержания общего углерода при попадании углеводородов в почву.

Детальные исследования влияния загрязнения почв нефтью и нефтепродуктами на активность основных групп почвенных ферментов проведены Н.А. Киреевой с соавторами (2002). Установлено неоднозначное влияние загрязнения на азотный, фосфорный, углеродный и серный обмены. Разложение нефтяных углеводов в почве происходит при обязательном участии оксидоредуктаз. Установлена высокая чувствительность к загрязнению этой группы ферментов: каталазы в большей степени, чем дегидрогеназы. Установлена прямая зависимость между активностью оксидоредуктаз и скоростью разложения углеводов. Активность каталазы оценивают как устойчивый показатель и рекомендуют к широкому использованию для энзимологической диагностики состояния загрязненных почв и изменения окислительно-восстановительных условий. Наиболее устойчивы к нефтяному загрязнению почвенные ферменты, трансформирующие вещества ароматической природы – полифенолоксидаза и пероксидаза.

Четкая зависимость снижения активности ферментов от степени загрязнения почвы нефтью отмечена для карбогидраз. Карбогидразы – ферменты, расщепляющие углеводы различной химической природы и происхождения (инвертаза, целлюлаза, амилаза, ксиланаза и др.), – являются хорошими показателями биологической активности почвы. Наиболее полно из них исследована инвертаза. Ее активность часто предлагают использовать как показатель степени окультуренности, эродированности, загрязненности почвы, пригодности почв для заселения растениями. Целлюлазная (целлюлозоразрушающая) активность также имеет огромное значение в круговороте углерода в природе и может служить показателем биологической активности, в частности, интенсивности превращения лабильной фракции органического вещества почвы.

Установлено негативное влияние нефтяного загрязнения на углеродный обмен – замедляется разложение растительных остатков, нарушается азотный режим вследствие подавления нитрификации и азотфиксации, что приводит к азотному голоданию, изменяется интенсивность дыхания почвы.

3.4.2. Фракционно-групповой состав гумуса

Почва, являясь центральным звеном биологического круговорота, выполняет ведущую роль в функционировании любой наземной экосистемы. Наиболее важными для устойчивости экосистем параметрами почвы являются ее плодородие, буферность по отношению к неблагоприятным воздействиям, а также биопротекторная функция – способность к иммобилизации и инактивации ксенобиотиков, поступающих в почвенный профиль. Известно, что в наибольшей степени эти параметры регулируются органическим веществом почв и в особенности гумусовыми веществами как наиболее динамичной и химически активной субстанцией почвы. Антропогенное воздействие приводит к существенным изменениям состава, свойств почв и отражается на главном их качестве – плодородии, которое тесно связано с процессами синтеза и трансформации органического вещества (Блохина, Середина, 2009).

Исследования группового и фракционного состава гумуса на территории месторождений углеводородного сырья свидетельствуют о том, что одним из основных диагностических признаков загрязнения почв нефтью служит увеличение содержания в них углерода (особенно в верхних горизонтах) за счет органических веществ нефтяного происхождения. В условиях повышенной влажности и невысокой микробиологической активности, вероятно, идет слабое разложение в почвах наиболее устойчивых фракций нефти и нефтепродуктов.

В полевом модельном эксперименте с искусственным загрязнением аллювиальной дерновой почвы нефтью отмечено увеличение общего количества органического углерода: с 2,69% (контроль) до 4,98% в варианте с максимальной дозой нефти (табл. 3.15).

Уровень повышения содержания углерода в техногенно загрязненных почвах зависит от состава самой нефти. Р.К. Андресон с соавторами (1980), отмечает, что при загрязнении почвы нефтью, имеющей высокую плотность, с большим содержанием тяжелых фракций, происходит сильное повышение общего углерода в почве. В данном эксперименте значения этого показателя увеличились не столь значительно, поскольку использовалась товарная нефть с очень низкой плотностью ($0,8134 \text{ г/см}^3$), высоким содержанием бензино-керосиновых фракций.

Изменение фракционно-группового состава гудуса под влиянием нефтяного загрязнения

Доза нефти (кг/м ²)	С _{общ} %	Фракции ГК, % к С _{общ}				Фракции ФК, % к С _{общ}				Нерастворимый остаток, % к С _{общ}	С _{тк} : С _{фк}	
		Сумма				Сумма						
		1	2	3	Σ	1а	1	2	3			Σ
<i>10 дней</i>												
Контроль (0)	2,69	9,86	10,82	2,16	22,84	4,91	22,43	3,38	2,11	32,83	44,33	0,70
2,5	3,02	8,83	10,56	2,89	22,28	3,19	21,81	3,33	2,09	30,42	47,30	0,73
5	3,53	6,80	8,83	2,22	17,85	2,68	18,57	1,96	1,46	24,67	57,48	0,72
10	4,16	5,95	6,80	2,50	15,25	2,28	16,05	1,17	1,20	20,70	64,05	0,74
15	4,98	3,24	5,95	2,27	11,46	1,74	14,03	1,00	1,31	18,08	70,46	0,63
<i>90 дней</i>												
Контроль (0)	2,73	10,26	11,91	2,14	24,31	3,86	22,13	3,92	2,18	32,19	43,50	0,75
2,5	2,88	8,72	9,62	2,95	21,29	3,29	21,68	2,08	2,31	29,36	49,35	0,72
5	3,21	7,21	9,96	2,05	19,22	3,62	18,72	3,80	1,17	27,31	53,47	0,70
10	3,80	5,53	8,79	2,20	16,52	2,92	16,18	3,24	1,28	23,62	59,86	0,70
15	4,60	5,01	6,86	1,78	13,65	2,25	13,31	1,24	1,09	17,89	68,46	0,76
<i>15 месяцев</i>												
Контроль (0)	2,69	10,06	12,25	1,64	23,95	4,43	22,08	3,37	1,89	31,77	44,28	0,70
2,5	2,80	9,46	10,45	1,42	21,33	3,95	20,39	3,19	2,13	29,66	49,01	0,72
5	3,02	8,54	10,27	2,08	20,89	3,51	18,34	3,80	1,93	27,58	51,53	0,76
10	3,45	6,18	10,05	1,40	17,63	3,20	14,90	3,34	1,79	23,23	59,14	0,76
15	4,10	5,48	9,45	1,28	16,21	2,91	11,12	2,99	2,06	19,08	64,71	0,85

По данным дисперсионного анализа, влияние фактора «варианты опыта» отмечается во все сроки наблюдения. Анализ множественных сравнений позволил установить, что по содержанию общего углерода варианты с внесением нефти в дозе 10 и 15 кг/м² статистически значимо ($p < 0,05$) отличаются от контрольного варианта, а вариант с 2,5 кг/м², от варианта с 15 кг/м² нефти (табл. 3.16).

Аллювиальная дерновая почва в естественном состоянии (контроль) содержит 4,64% гумуса гуматно-фульватного типа. Во фракционном составе гумуса среди гуминовых кислот незначительно преобладает фракция 2, связанная с кальцием (ГК-2), а среди фульвокислот – фракция 1 (ФК-1) (см. табл. 3.15).

Состав гумуса является одним из консервативных параметров, поскольку мало подвержен изменениям с течением времени (Дергачева М.И., 1989), однако усиливающееся в последнее время техногенное давление на почвы воздействует и на такие, казалось бы, устойчивые характеристики почвы.

Это подтверждают и наши исследования, свидетельствуя о том, что уже через 10 дней после загрязнения нефтью отмечаются значительные изменения во фракционно-групповом составе гумуса аллювиальной дерновой почвы. В частности, повышается содержание негидролизуемого остатка (НО) (в варианте с максимальной дозой нефти (15 кг/м²) оно увеличивается более чем на 25% по сравнению с контролем); снижается сумма гуминовых и фульвокислот (см. табл. 3.15).

Таблица 3.16

Среднестатистические показатели изменения содержания углерода в почве под влиянием нефтяного загрязнения (n = 6)

Доза нефти (кг/м ²)	Сроки опыта					
	10 дней		3 месяца		15 месяцев	
	M±m	V, %	M±m	V, %	M±m	V, %
0	2,69±0,06	5,77	2,73±0,06	5,18	2,69±0,03	2,54
2.5	3,02±0,09	7,04	2,88±0,08	6,87	2,80±0,04	3,27
5	3,53±0,05	3,33	3,21±0,10	7,44	3,02±0,11	8,94
10	4,16±0,10	6,14	3,81±0,04	2,75	3,45±0,03	1,99
15	4,98±0,16	7,83	4,60±0,10	5,44	4,10±0,05	2,96

Как известно (Baoshan Xing, 2000), гидрофобные органические загрязнители, в частности полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), могут сорбироваться в почвенном органическом веществе. Известна способность гумусовых веществ сорбировать отдельные чужеродные молекулы (Khan, Schnitzer, 1972) или с помощью химических реакций прочно связывать окисленные нефтяные компоненты (Bollag, 1983). Возможно, с этим связано увеличение содержания негидролизуемой части гумуса и снижение гидролизуемых фракций.

Определенные закономерности выявлены и во фракционном составе гумуса: под воздействием нефти снижается содержание «свободных» гуминовых кислот (ГК-1), увеличивается содержание гуминовых кислот, связанных с кальцием (ГК-2), и прочно связанных гуминовых кислот (ГК-3) относительно суммы ГК (рис. 3.11). Некоторые авторы (Orlova, Vakina, 1997) не исключают возможность вхождения компонентов нефти в состав гуминовых кислот, однако исследования А.А. Степанова и А.А. Купряшкина (2004) свидетельствуют о том, что непосредственного их присоединения к молекулам гуминовых кислот не происходит. Не исключено, что относительное обогащение гумуса фракциями ГК-2 и ГК-3 происходит в результате включения в состав гуминовых кислот продуктов расщепления алифатических компонентов нефти под воздействием почвенной биоты, что подтверждается повышением активности некоторых ферментов, участвующих в процессах гумификации.

В загрязненной почве происходит перегруппировка катионов ППК и может увеличиваться содержание кальция, что приводит к повышению фракции 2 гуминовых кислот. При уменьшении лабильной части гуминовых кислот гумус почвы становится более инертным. Возможно, нефть также способствует закреплению гуминовых кислот глинистыми минералами почвы.

Установлено, что под влиянием нефти изменяется величина отношения $C_{ГК}:C_{ФК}$, однако тип гумуса остается гуматно-фульватным. В начальный период в варианте с максимальной дозой нефти отмечается некоторое сужение отношения $C_{ГК}:C_{ФК}$, что указывает на повышение доли фульвокислот в составе гумуса. В группе фульвокислот увеличивается содержание фракции 1, свя-

занной с полуторными оксидами (ФК-1), и снижается содержание фракции 2, связанной с кальцием (ФК-2). Во всех вариантах с загрязнением нефтью через три месяца после начала эксперимента величина негидролизуемого остатка снижается, происходит изменение относительного содержания фракций гуминовых и фульвокислот (см. табл. 3.15). В вариантах, загрязненных средними дозами нефти, по сравнению с контролем увеличивается содержание ФК-2 относительно суммы фракций фульвокислот. В этот период наблюдается активизация биохимических процессов окисления фенольных соединений в почве, что может указывать на усиление темпов синтеза гумуса.

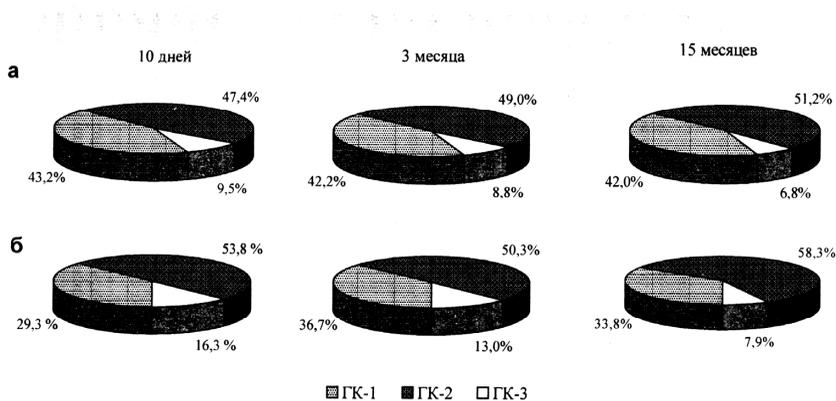


Рис. 3.11. Изменение соотношения фракций гуминовых кислот под влиянием нефти. Условные обозначения: *а* – контроль (без нефти); *б* – вариант с внесением 15 кг/м² нефти, ГК-1 – «свободные» гуминовые кислоты; ГК-2 – связанные с кальцием; ГК-3 – прочно связанные гуминовые кислоты (в % от суммы ГК)

С течением времени в загрязненных вариантах наблюдается снижение содержания общего углерода, что связано с уменьшением доли летучих компонентов в составе нефти, а также активной деструкцией углеводородов почвенной микрофлорой. Так, через 15 месяцев в варианте с максимальной дозой нефти общее содержание углерода снизилось с 5,0 до 4,1%. В вариантах с 2,5 и 5 кг/м²

нефти содержание фракций ГК-1 и ГК-2 приближается к контрольным значениям. В этот период отмечается некоторое расширение отношения С_{ГК}:С_{ФК}, снижается доля фракции 1 и увеличивается содержание фракции 2 фульвокислот. При загрязнении почвы нефтью в дозе от 5 до 15 кг/м² степень гумификации органического вещества снижается от среднего уровня (в контроле) до слабого.

Данные М.И. Кахаткиной (Славнина и др., 1989) также свидетельствуют о том, что под влиянием нефти существенно повышается в составе гумуса почв относительное содержание углерода и азота в нерастворимом остатке, что влияет на снижение содержания этих элементов в гумусовых кислотах. В аллювиальных почвах (луговых и лугово-болотных) как загрязненных, так и незагрязненных нефтью, качественный состав гумуса, если судить по отношению С_{ГК}:С_{ФК}, слабо изменяется. Тем не менее, при загрязнении этих почв нефтью происходит перестройка фракционной структуры гумуса. В загрязненных нефтью почвах особенно резко убывает или исчезает фракция 2 гуминовых и фульвокислот, связанных обменно с кальцием. Уменьшается в загрязненных почвах и степень гумификации органического вещества. Следует отметить также, что как в фоновых, так и в нефтезагрязненных почвах выявлено присутствие пигмента Р_g в гуминовых кислотах после их декальцирования. Доля его заметно возрастает в гуминовых кислотах, выделенных из загрязненных почв, что объясняется усилением в таких почвах восстановительных процессов.

Таким образом, очевидно, что нефтяное загрязнение нарушает цикл превращения органических веществ в почве вследствие подавления жизнедеятельности определенных групп микроорганизмов, воздействует на ферментативную активность, приводит к изменению гумусного состояния почв.

3.4.3. Фитотоксичность почв

Процесс естественной деконтаминации почв очень длителен, поэтому в последнее время разрабатываются различные методы ускорения деструкции углеводородов нефти в почве. Наряду с фи-

зическими и физико-химическими существуют биологические методы рекультивации, предусматривающие применение специальных препаратов-биодеструкторов, основу которых составляют различные штаммы углеводородокисляющих микроорганизмов. Некоторыми исследователями для стимулирования деятельности аборигенной микрофлоры предлагается вносить в загрязненную почву минеральные и органические добавки. Поскольку между содержанием загрязнителя в среде и ее пригодностью для обитания живых организмов не всегда существует четкая зависимость, то об эффективности таких методов судят не только по остаточной концентрации нефтепродуктов, но и по токсичности почвы. Как указывают Н.А. Киреева с соавторами (2003), токсичность почвы объясняется как действием самой нефти, так и изменением комплекса микромицетов, актиномицетов и аэробных спорообразующих бацилл в направлении увеличения доли фитотоксичных видов и образования ими фитотоксинов. Наибольшее число штаммов, проявляющих фитотоксическую активность, наблюдается у родов *Penicilium* и *Aspergillus*. Токсическое действие нефтяных углеводородов уменьшается со временем в связи с их физическим, химическим или биологическим удалением из почвы, однако токсикоз, обусловленный микроскопическими грибами, может долгое время сохраняться, а иногда даже увеличиваться. Для установления токсичности почвы чаще всего используют высокочувствительные тест-растения (кресс-салат, редис, горох, пшеница).

Кроме оценки эффективности тех или иных мероприятий по улучшению свойств загрязненных почв, ускорению деструкции нефтепродуктов, в опытных и полевых условиях проводятся исследования фитотоксичности почв, загрязненных различными фракциями нефти, ведутся наблюдения за самоочищением почв от загрязнителя. Так, например, Э.М. Халимовым и др. (1996) установлено, что загрязнение легкими фракциями нефти (бензин, дизельное топливо) в большей степени влияет на фитотоксичность почв.

В лабораторных исследованиях, проведенных Н.А. Киреевой и др. (2004) на серой лесной почве, нефть в высокой концентрации (10–20%) обладает ярко выраженным токсическим действием по отношению к проросткам люцерны и редиса. Сходные результаты

получены в опытах с овсом на темно-серой лесной почве и черноземе обыкновенном (Хазиев и др., 1998). Загрязнение в природных условиях серой лесной почвы товарной нефтью в дозе 25 л/м² приводит к росту токсичности почвы и препятствует прорастанию семян тест-растения редиса (Водопьянов и др., 2004).

С целью изучения влияния различных доз нефти на прорастание семян и развитие растений яровой пшеницы в лабораторных условиях нами проводился опыт на аллювиальной луговой почве. В условиях опыта появление первых всходов в контрольном варианте было отмечено к концу вторых суток после посева. К пятым суткам всходы появились во всех сосудах, кроме вариантов с 25%-ным загрязнением нефтью. В незагрязненной почве (контроль) всхожесть семян составила 85%, а при 5%-ном загрязнении – 60%. На седьмые сутки максимальная высота растений в сосудах с незагрязненной почвой составляла 12 см, в сосудах с 5%-ным внесением нефти – 7 см. В вариантах с максимальной дозой нефти (25% от массы почвы) всходы совсем не появились, в вариантах с 5%-ным загрязнением нефтью наблюдается замедление роста и развития побегов пшеницы, растения имеют бледную желто-зеленую окраску, характеризуются низкорослостью, изогнутостью листьев и стеблей. Замедление развития пшеницы обусловлено воздействием токсичных компонентов нефти, ухудшением поступления воды, снижением кислорода в почве, изменением многих других ее свойств.

Обобщая результаты опытов, проведенных другими авторами, и учитывая наши исследования по фитотоксичности нефтезагрязненных почв, можно отметить, что 10–25%-ном загрязнение почвы нефтью вызывает гибель семян большинства тест-культур независимо от типа почвы.

Изменение естественного фитоценоза (злаково-разнотравное сообщество) при загрязнении почвы различными дозами нефти изучали в полевом модельном эксперименте на аллювиальной дерновой почве. По нашим наблюдениям, нефть, внесенная в почву в дозе 2,5 кг/м², за 3 месяца мигрирует на глубину не более 10 см, а в дозе 15 кг/м² – на глубину 45 см. Таким образом, основная часть загрязнителя распространяется в пределах корнеобитаемого слоя, что вызывает резкие изменения в естественном фитоценозе. Загрязнение

почвы нефтью даже в малых дозах вызывает снижение накопления надземной и подземной фитомассы растений (рис. 3.12).

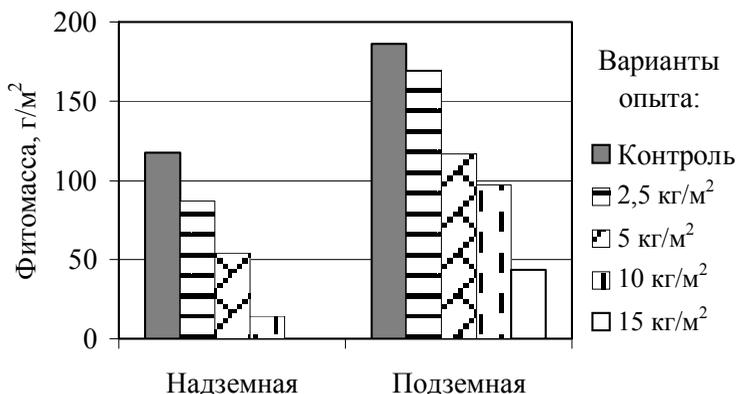


Рис. 3.12. Изменение фитомассы растений под влиянием различных доз нефти через три месяца после загрязнения почвы

Под воздействием высоких доз нефти надземная часть растений погибает практически сразу, а корни еще некоторое время сохраняют свою жизнеспособность, хотя их рост замедляется, на поверхности становятся заметны следы ожогов, отмечается сильное обезвоживание.

Увеличивается токсичность почвы, и мишенью токсинов в основном являются меристематические клетки корня. Под действием поллютанта в естественном растительном сообществе резко сокращается число видов. Вследствие гидрофобности загрязненной почвы ухудшаются условия аэрации, нарушается поступление воды и питательных веществ в растения, что приводит к гибели большинства представителей растительного сообщества. Так, на площадках с максимальной дозой нефти (15 кг/м²) растительность через 30 дней после загрязнения почвы отсутствует (табл. 3.17). Лишь через три месяца на этих экспериментальных площадках появляются единичные растения. Из всех представителей естественного фитоценоза наиболее приспособленной к таким условиям является *Pimpinella saxifrage*.

Таблица 3.17

Восстановление проективного покрытия в загрязненных нефтью вариантах опыта

Доза нефти, кг/м ²	Сроки		
	1 месяц	3 месяца	15 месяцев
0	100	100	100
2,5	15	30	85
5	3	20	60
10	1	5	10
15	0	< 1	2

Очевидно, растения, поселяющиеся на месте нефтяного загрязнения через сравнительно короткий промежуток времени, имеют мощный ферментативный аппарат, их корневые выделения стимулируют жизнедеятельность микроорганизмов в зоне ризосферы, способствуя самоочищению почвы. С течением времени из почвы удаляется значительная часть летучих углеводородов, начинают активно развиваться микроорганизмы, улучшаются некоторые физико-химические свойства почвы, и через три месяца площадки со слабой степенью загрязнения почти полностью зарастают наиболее приспособленными к техногенной среде видами растений.

Растительность является индикатором деградационных процессов и в то же время оказывает на них существенное влияние. Корневая система растений создает особые условия в нефтезагрязненной почве: улучшается структура, воздухообмен, корневые выделения стимулируют жизнедеятельность почвенных микроорганизмов. Поэтому в качестве завершающего этапа рекультивации почв, загрязненных нефтью, проводят фиторемедиацию. Это позволяет оценить фитотоксичность почвы, улучшить свойства и ускорить процессы восстановления ее сельскохозяйственной ценности.

Таким образом, нефтяное загрязнение обуславливает флуктуацию среды, при которой наряду с изменением физических, физико-химических характеристик почв снижается их биологическая активность, нарушаются процессы трансформации органических веществ и длительный период сохраняется фитотоксичность почвы, что препятствует нормальному функционированию всего биоценоза.

3.5. Экспериментальная оценка влияния нефтяного загрязнения на поведение элементов питания растений

Изменение и трансформация экосистем в результате добычи нефти носит региональный характер. Территории нефтепромыслов Западной Сибири занимают площади в десятки и сотни квадратных километров, причем большая часть этих территорий изъята из сельскохозяйственного землепользования. Общей особенностью нефтедобывающих районов, как указывают Н.П. Солнцева и Е.М. Никифорова (1988), Н.П. Солнцева (2002), является формирование обширных региональных геохимических полей повышенных концентраций органического углерода нефтяного происхождения.

Загрязнение природной среды нефтью вызывает резкие ответные реакции во всех компонентах экосистем, в том числе и в почве. Под влиянием нефтяного загрязнения почва становится токсичной, что на многие годы приводит к потере плодородия. Актуальность этой проблемы стоит остро ещё и потому, что почвы северных районов наиболее ранимы: период их восстановления очень длителен, что связано с замедленным темпом естественных биогеохимических процессов (Волобуев В.Р., 1973; Структура... 1986; Глазовская, 1997). Повышенная восприимчивость к загрязнению сибирских почв нефтью и нефтепродуктами связана с тем, что интенсивность процесса биodeградации нефти прямо пропорциональна количеству поступающего в почвы тепла и наличия в них элементов питания.

Для ведения целенаправленного восстановления первоначальных свойств почв необходимо изучение всех последствий нефтяного загрязнения, в том числе и влияния нефти на пищевой режим почв. Элементы питания постоянно потребляются растениями и возвращаются ими в почву. Существуют долговременные тренды обеднения или обогащения многих экосистем тем или иным элементом питания. Тем не менее циклы элементов питания абсолютно необходимы для поддержания жизни на Земле (Возможности... 2000).

3.5.1. Поведение азота в нефтезагрязненных почвах

Азот почвы является составной частью гумуса и в значительной степени определяет направление процесса почвообразования, служит одним из важнейших показателей почвенного плодородия, лимитирующих продуктивность экосистем. Азот – один из наиболее важных элементов, необходимых для жизнедеятельности растений. Как компонент белка, он связан со всеми жизненными процессами каждого организма. Большая потребность растений в азоте определяется тем, что 16–18% веса растительных белков приходится на долю азота. Кроме белков, азот входит в состав таких важных в жизни растений органических веществ, как нуклеиновые кислоты, которые играют огромную роль в обмене веществ в растениях. Кроме того, они являются носителями наследственных свойств живых организмов. Азот также входит в состав хлорофилла, без которого не может протекать процесс фотосинтеза, а следовательно, не могут образовываться органические вещества, которые необходимы для питания человека и животных. Азот является важнейшей составной частью ферментов – катализаторов. Таким образом, азот связан со всеми жизненными процессами, протекающими на Земле. Этот элемент, по А.И. Перельману (1975), обладает высокой биофильностью (высоким кларком концентрации в живом веществе). По этому показателю азот занимает второе место после углерода. Несмотря на то что содержание азота в недрах Земли весьма невелико и составляет всего лишь 0,04% от веса земной коры, в почвах наблюдается значительная концентрация этого элемента (в среднем 0,1%). В живом веществе содержание азота по отношению к почве резко увеличивается: от 0,65 до 3% сухой биомассы (Базилевич, 1974). Основная масса азота в форме N_2 сосредоточена в атмосфере. Высокий кларк азота в атмосфере обуславливает повышение содержания этого элемента в почве и в живом веществе (Добровольский, 2003).

В почве азот входит в состав твердой, жидкой, газообразной и живой фаз и представлен разнообразными соединениями: органическими и минеральными, окисленными и восстановленными, кислотного и щелочного характера. В почвенном воздухе он со-

держится в газообразной форме (молекулярный азот, оксиды азота, аммиак), в почвенном растворе – в растворенном состоянии (нитраты, нитриты, отчасти аммонийный азот и некоторые простейшие аминокислоты), в твердой фазе – в виде органических остатков, гумуса и в виде необменного аммония в связи с минеральной частью почвы, в живой фазе – главным образом в форме белковых веществ.

Азот в природе проходит весьма сложный цикл превращений, в которых основную роль играют биохимические процессы. Кислородные соединения азота (нитраты), так же как и большинство солей аммония, легко растворимы. Но миграция азота не определяется растворимостью его соединений. Содержание аммония и нитрат-иона в водах большинства ландшафтов составляет $n \cdot 10^{-4} = n \cdot 10^{-5}$ г/л (Перельман, 1975). Главное значение в истории азота в природе имеет биологический круговорот этого элемента, в то время как водная миграция занимает подчиненное положение. Условия почвообразования, направление и степень выраженности почвообразовательного процесса определяют характер биологического круговорота азота, его емкость, интенсивность и другие параметры и обуславливают аккумуляцию в почвах различных форм азотистых соединений.

Уникальность азота по сравнению с другими элементами питания заключается в том, что источником его является атмосфера, а его преобразования и перенос в экосистемах обусловлены почти исключительно круговоротом воды и биотическими процессами. В отличие от многих других элементов питания, представленных большими запасами неорганических форм – стабилизаторов и постоянного источника доступных для растений соединений, азот редко накапливается в виде неорганических соединений в почвах. Значительное накопление NH_4^+ может иметь место в переувлажненных торфяных почвах, или имеющих специфические глинистые минералы. Нитраты почти не связываются в почвенной толще, и нитрификация, превышающая потребность микроорганизмов и растений в азотном питании, приводит лишь к выносу NO_3^- в растворе. Повышенные концентрации NO_3^- представляют определенную экологическую угрозу, поскольку повышают потенциал таких неблаго-

приятных процессов, как подкисление почв и вод, эвтрофикация водоемов, образование NOx газов, уменьшающих количество озона, загрязнение нитратами питьевой воды (Возможности... 2000).

Различные типы почв отличаются как по содержанию общего азота, так и по фракционному составу его соединений, по характеру и активности проявления процессов мобилизации. Доступность азота для растений определяется формами его соединений в почве. Основное количество входит в состав органических соединений, например, для почв элювиального ряда оно составляет 98,0–99,3% от валового (Славнина, 1978). В данном случае доступность азота будет зависеть от сложности строения молекулы и прочности химических связей. Органические соединения азота делятся на три группы: 1) легкогидролизуемый (аминокислоты, амиды, часть аминов); 2) трудногидролизуемый (амины, часть амидов, необменного аммония, гуминов); 3) негидролизуемый (гумины, меланины, битумы, необменный аммоний). Негидролизуемые формы азота характеризуют его потенциальные запасы в почве. Соединениями, составляющими ближайший резерв для питания растений, являются легкогидролизуемые и отчасти трудногидролизуемые формы. Непосредственным источником питания растений является минеральный азот (азот нитратов, нитритов и аммония). Содержание в почвах минерального азота очень динамично, что показано в работах многих авторов.

Основная часть почвенного азота (95–98%) входит в состав органических веществ, главным образом гумуса, и практически не доступна растениям (Гамзиков, 1981; Кудяров, 1989). Лишь незначительная доля азотсодержащих органических соединений поддается минерализации в результате ряда биологических процессов, осуществляемых различными группами микроорганизмов, в связи с чем минеральных соединений азота в почвах крайне мало (2–5% и меньше). Накопление в почве минерального азота зависит, с одной стороны, от интенсивности процессов разложения и минерализации органического вещества, а с другой стороны – от скорости биологического синтеза новых азотсодержащих органических соединений.

Нефтяное загрязнение не только влияет на процессы трансформации органического вещества, но также приводит к изменению

азотного режима почв. Перестройка в системе гумусовых веществ связана с различиями в абсолютном содержании углерода и азота, что изменяет соотношение $C : N$. Как указывалось ранее, в загрязненных нефтью почвах происходит значительное расширение мольных отношений $C : N$, что существенным образом влияет на развитие тех групп микроорганизмов, которые используют минеральный азот, а также приводит к дефициту подвижных азотистых соединений в почвах. В естественных условиях в загрязненной нефтью подзолистой грунтово-глеевой почве обнаруживается уменьшение в верхних горизонтах содержания аммонийного и особенно нитратного азота по сравнению с аналогичным горизонтом незагрязненной (фоновой) почвы (табл. 3.18).

Исследования Ф.Х. Хазиева, Ф.Ф. Фатхиева (1981), проведенные на месторождениях нефти в Башкирии, подтвердили выявленные закономерности, расширили и углубили сущность изменений по отношению к поведению подвижных форм питательных веществ. С биохимической точки зрения ими объяснен факт уменьшения подвижного азота тем, что при избытке углеродсодержащих соединений энергично размножаются те микроорганизмы, которые активно усваивают подвижный азот. Данными авторами также было замечено моментальное снижение содержания азота в почве после добавления нефти. Такое поведение объясняется связыванием некоторой части растворимого азота компонентами нефти, богатыми реактивными функциональными группами. Дальнейшее снижение содержания азота обуславливается ингибированием процессов нитрификационных бактерий, являющихся типичными автотрофами, угнетаемыми избытком углеродсодержащих соединений нефти и продуктов ее распада.

Соотношение различных групп соединений азота даже в контрастных по свойствам и генезису почвах довольно устойчиво. Так, аллювиальные дерновые почвы (контрольные варианты), на которых был проведен полевой эксперимент с искусственным загрязнением нефтью, содержат 0,265% валового азота и характеризуются средним уровнем обогащенности гумуса азотом ($C:N = 10,1$) (табл. 3.19). Наибольшую часть азота почвы составляет негидролизуемая фракция (62–70%), что свидетельствует о малой

подвижности и слабой доступности этого элемента для растений (рис. 3.13). Кроме того, такое соотношение форм азотистых соединений обусловлено повышенной биологической активностью аллювиальных почв, в которых более быстро разлагаются лабильные соединения азота и относительно накапливаются более устойчивые гидролизуемые формы.

Т а б л и ц а 3.18

Влияние загрязнения нефтью подзолистой грунтово-глеевой почвы на содержание в ней минеральных соединений азота, мг/кг почвы (Славнина, Кахаткина, Середина, 1989)

Вариант опыта	10 дней		1 месяц		1,5 месяца		3 месяца	
	N-NO ₃	N-NH ₄						
Контроль (без нефти)	28,3	29,2	26,4	54,7	23,2	50,1	31,1	52,5
Нефть в дозе								
5 г на 100 г почвы	2,4	31,1	2,6	42,4	3,3	44,6	4,5	45,2
25 г на 100 г почвы	1,9	34,3	2,5	35,0	2,4	38,1	3,9	65,6

Доля минеральных соединений, представленных солями аммония, нитратами и нитритами, небольшая и колеблется от 1,6 до 1,9%, на долю легкогидролизующихся соединений приходится до 16,6% азота (см. рис. 3.13). Полученные данные согласуются с работами ряда авторов (Почвы поймы... 1981), изучавших азотный режим аллювиальных почв. Кроме того, такое соотношение форм азотистых соединений обусловлено повышенной биологической активностью аллювиальных почв, в которых более быстро разлагаются лабильные соединения азота и относительно накапливаются более устойчивые гидролизуемые формы.

Доля минеральных соединений, представленных солями аммония, нитратами и нитритами, небольшая и колеблется от 1,6 до 1,9%, на долю легкогидролизующихся соединений приходится до 16,6% азота (см. рис. 3.13). Полученные данные согласуются с работами ряда авторов (Почвы поймы... 1981), изучавших азотный режим аллювиальных почв исследуемой территории.

Изменение фракционного состава азота под влиянием нефтяного загрязнения аллювиальной дерновой почвы (n = 3)

Доза нефти, кг/м ²	Азот общий, %	Фракции азота, мг/100 г почвы									
		Минеральный		Легкогидролизуемый		Трудногидролизуемый		Нетгидролизуемый		Гидролизуемый азот, мг/100 г	
		M±m	V, %	M±m	V, %	M±m	V, %	M±m	V, %	M±m	V, %
<i>10 дней</i>											
Контроль	0,265	4,2±0,02	0,8	44,1±0,63	2,46	52,5±0,18	0,59	164,6±3,82	4,02	100,8	
2,5	0,351	8,4±0,02	0,4	40,6±0,51	2,19	51,8±0,60	2,02	250,5±11,5	7,97	100,8	
5	0,435	9,8±0,04	0,72	38,5±0,06	0,26	47,6±0,55	2,01	338,8±5,60	2,86	95,9	
10	0,505	5,6±0,00	0,00	40,9±0,09	0,37	57,7±0,77	2,33	400,4±15,3	6,63	104,2	
15	0,589	6,3±0,03	0,72	37,4±0,64	2,97	58,1±0,71	2,11	486,8±28,2	10,03	101,8	
<i>90 дней</i>											
Контроль	0,277	4,7±0,03	1,19	38,5±0,34	1,55	38,5±0,32	1,46	195,7±7,73	6,84	81,7	
2,5	0,287	5,1±0,08	2,57	38,8±0,18	0,79	44,1±0,77	3,02	198,8±9,64	8,40	88,0	
5	0,350	9,4±0,06	1,03	33,6±0,44	2,25	53,9±0,73	2,35	252,9±12,8	8,76	88,9	
10	0,458	11,2±	0,65	37,1±0,22	1,03	56,0±0,42	1,31	354,0±21,7	10,64	104,3	
15	0,532	11,2±	0,00	32,2±0,22	1,17	45,5±0,70	2,66	442,8±7,29	2,85	88,9	
<i>15 месяцев</i>											
Контроль	0,255	4,9±0,03	0,97	38,8±0,31	1,38	39,5±0,66	2,90	171,4±3,69	3,73	83,2	
2,5	0,280	7,0±0,24	5,92	33,6±0,17	0,87	44,1±0,66	2,58	195,1±7,69	6,82	84,7	
5	0,343	9,8±0,05	0,91	34,3±0,49	2,47	46,9±0,76	2,80	252,1±5,99	4,12	91,0	
10	0,442	9,1±0,04	0,84	30,1±0,33	1,89	33,9±0,30	1,56	368,5±15,5	7,30	73,1	
15	0,492	8,4±0,07	1,50	33,6±0,41	2,11	39,2±0,81	3,56	410,5±4,07	1,72	81,2	

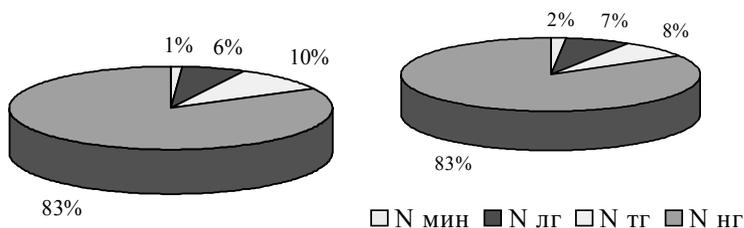


Рис. 3.13. Изменение фракционного состава азота под влиянием нефти.
 Условные обозначения: *a* – контроль; *b* – вариант с внесением 15 кг/м² нефти.
 Фракции азота: N_{мин} – минеральный, N_{лг} – легкогидролизующий,
 N_{тг} – трудногидролизующий, N_{нг} – негидролизующий

Под влиянием нефтяного загрязнителя происходит существенная перестройка соотношения различных по своей природе фракций азотистых соединений. В загрязненных нефтью вариантах наблюдается увеличение содержания общего азота по сравнению с контролем. Аналогичные закономерности выявлены и другими исследователями (Odu, 1972; Антоненко, Занина, 1992). Во фракционном составе азота нефтезагрязненных почв повышается доля негидролизующей фракции и статистически значимо ($p \leq 0,05$) снижается относительное содержание фракций его гидролизующих соединений.

Возможно, увеличение количества данного элемента в почве объясняется дополнительным поступлением его с нефтью (0,1–0,4%), а также связыванием некоторой части почвенного азота реакционными группами присутствующих в нефти соединений. Превращение азотистых веществ как в естественной, так и в загрязненной почве связано с жизнедеятельностью микроорганизмов, поэтому особенности их состава и активности в конкретных экологических условиях определяют характер и направление биохимических процессов.

Об увеличении минерализации азотистых веществ в слабо загрязненных нефтью вариантах свидетельствует повышение доли минеральных соединений азота в составе легкогидролизующей фракции (рис. 3.14). Это объясняется более резким снижением

численности микроорганизмов, усваивающих минеральные формы азота по сравнению с аммонификаторами.

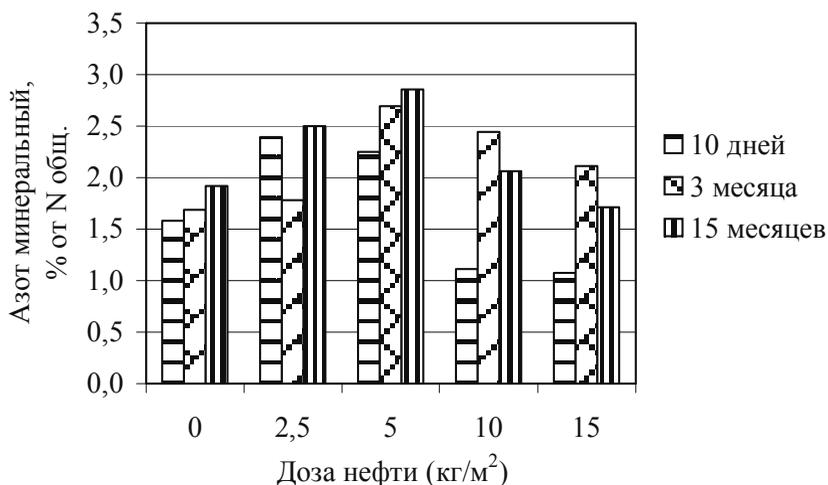


Рис. 3.14. Влияние нефти на содержание минерального азота в почве

Как отмечается в работах (Исмаилов, 1988; Киреева, 1995), наиболее чувствительны к нефтяному загрязнению нитрифицирующие бактерии. Подавление процесса нитрификации в почве может приводить к накоплению аммиачного азота, на что указывает повышение активности аммонифицирующих микроорганизмов и аэробных азотфиксаторов. Через месяц после начала эксперимента в незагрязненной почве численность микроорганизмов, усваивающих минеральный азот (КАА), более чем в 1,5 раза превышает количество аммонификаторов, что является показателем активности мобилизационных процессов в почве. В загрязненных вариантах преобладают микроорганизмы, разлагающие органические формы азота.

Некоторые авторы (Кутузова и др., 1992) указывают, что на фоне ингибирования процессов нитрификации и повышенного уровня $N-NH_4^+$ в почве могут создаться условия для интенсификации трансформации гумусовых соединений. В условиях опыта установлено, что увеличение подвижности азотистых веществ в

почвах происходит параллельно с увеличением в составе гумуса фульвокислот и их подвижной фракции. Количество гидролизуемого азота в сильно загрязненных вариантах слабо изменяется с течением времени и через 15 месяцев после начала эксперимента составляет лишь 16,5% от общего азота почвы.

Самовосстановление процесса нитрификации при загрязнении почв нефтью даже в оптимальных гидротермических условиях модельного опыта происходит крайне медленно. Одна из основных причин этого – ухудшение аэрации и водно-физических свойств почв при загрязнении их нефтью. На образование и накопление в почвах аммонийных форм азота нефть в условиях опыта не оказала отрицательного воздействия, что объясняется, по-видимому, тем, что аммонификаторы для своей жизнедеятельности не требуют строгой аэробной обстановки.

3.5.2. Поведение фосфора в нефтезагрязненных почвах

Круговорот многих химических элементов в экосистеме определяется комплексным взаимодействием химических, биохимических и биологических процессов и тесно связан с синтезом и разложением органического вещества. Фосфор относится к таким элементам, поскольку в процессе почвообразования переходит из состава минеральных фосфатов горных пород в органические соединения и в таком виде накапливается в почвах. В результате аккумуляции органических фосфатов на их долю может приходиться до 90% от общего содержания фосфора в почве. Аккумуляция большого количества фосфора органических соединений и низкая растворимость в почвенном растворе многих минеральных фосфатов способствуют тому, что трансформация фосфорсодержащих органических молекул в почве является важным звеном круговорота фосфора в экосистеме. В частности, минерализация органических фосфатов обеспечивает преобладающую часть фосфорного питания растений в естественных фитоценозах (Макаров, 2004).

Фосфор, так же как и азот, относится к важнейшим биогенным элементам. Биофильность фосфора (0,75) приближается к биофильности серы (1). Несмотря на невысокий кларк в земной коре

(около 1%), фосфор относится к ключевым элементам в биосфере, поскольку его электронные структуры обеспечивают быстрое образование и разрушение химических связей с биологическими молекулами (например, с протеинами, аденозинтрифосфатом). Такая химическая лабильность объясняет его активность как «энергетического челнока», а также его ключевое положение в биомолекуле ДНК (дезоксирибонуклеиновой кислоты). Большая часть фосфора поступает в наземные экосистемы из почвообразующих пород, небольшие его количества привносятся из атмосферы (Гинзбург, 1981). Обычно фосфор не встречается в газообразной форме, его вынос путем выщелачивания ничтожен, так как фосфор связан с минералами почв. Поэтому потери фосфора почвами невелики по сравнению с обеднением почв другими химическими элементами, если не принимать во внимание эрозионные потери в составе почвенного мелкозема (другие главные элементы питания растений (С и N) существуют и в газообразном виде в течение какой-то части своих циклов, поэтому возможность их улетучивания существенно больше). Фосфор активно перераспределяется внутри экосистем за счет почвенных и ландшафтных процессов. Фосфор, участвующий в быстро протекающих круговоротах и имеющий высокую вероятность участия в составе живых организмов, называется биологически активным. Важная роль фосфора в переносе биохимической энергии и биосинтезе влияет и на поведение ряда других элементов-биогеофенов – С, N, S: они аккумулируются в биосфере в количествах, пропорциональных накоплению биологически активного фосфора.

Наряду с углеродом, кислородом, водородом, азотом и серой фосфор является элементом, необходимым для существования живого вещества, и одновременно условием, часто определяющим его биомассу и продуктивность. Отношение N : P в растительности суши колеблется в пределах 10–15 (Базилевич, 1974). В любом случае почти во всех природных биогеохимических системах фосфора меньше, чем азота. И именно он лимитирует массу живого вещества. Хозяйственная деятельность человека изменила соотношения N : P в пользу фосфора, что привело к экологически негативным ситуациям (Добровольский, 2003).

Фосфатное состояние почв и доступность фосфора почвы растениям определяются растворимостью различных его соединений в почве и их переходом в почвенный раствор, а также одновременно адсорбцией и осаждением, обусловленными способностью компонентов твердой и жидкой фазы почвы удерживать и закреплять растворившиеся фосфаты. Основное значение в этих процессах имеют: 1) химическое осаждение фосфора щелочноземельными катионами и гидроксидами железа, алюминия, марганца, титана; 2) коллоидно-химическое поглощение фосфора корневой системой растений, почвенной микрофлорой; 3) механический захват растворимых соединений фосфора при коагуляции коллоидов. Активная роль в процессах принадлежит высокодисперсной части почвы, в составе которой находятся глинистые минералы (монтмориллонит, каолинит, иллит), оксиды железа, алюминия, а также первичные минералы (кварц, слюда и др.). При этом кислая среда почвы способствует большей адсорбции фосфатных анионов, чем щелочная.

Фосфор, находящийся в органических соединениях, становится доступным растениям только после их минерализации. Однако при остром недостатке минеральных фосфатов в почвах они способны использовать некоторые фосфорорганические соединения и без предварительной их минерализации или гидролиза. Полагают, что корневые системы некоторых растений имеют активные ферменты, катализирующие минерализацию фосфорорганических соединений почвы.

Минеральные фосфаты почвы по степени их участия в фосфорном питании растений подразделяют на три большие группы, которые находятся между собой в постоянном обмене и динамическом равновесии:

1. Фосфаты почвенного раствора, полностью доступные растениям. Количественно этот показатель выражается величиной концентрации фосфат-ионов в водных или слабо солевых вытяжках из почв, или энергией, необходимой для перехода фосфатов из твердых фаз почвы в раствор (фосфатный потенциал почв), или коэффициентом использования радиоизотопа фосфора ^{32}P растениями.

2. Фосфаты, осажденные или адсорбированные на поверхности твердых фаз почвы, способные в определенных условиях (при выносе фосфора растениями, внесении фосфорных удобрений) переходить в почвенный раствор. Эта фракция фосфора характеризует общее количество подвижных фосфатов почвы, ее фосфатную «емкость». Это резерв почвенных фосфатов, рассчитанный на длительное снабжение растений фосфором. Количественно данную группу фосфора почвы определяют экстракцией разведенными кислотами и щелочами, радиоизотопным, хроматографическим и другими методами.

3. Труднорастворимые фосфаты, содержащиеся в первичных и вторичных минералах скелета почв. Эта часть почвенного фосфора не участвует в кинетическом обмене между твердыми и жидкими фазами почвы. Это нерастворимый или фиксированный почвенными коллоидами фосфор. Он, как правило, находится не на поверхности, а во внутренних частях молекул почвенных минералов, т.е. окклюдирован гидратами полуторных оксидов, карбонатами, гипсом. Эта фиксация в большинстве случаев бывает обратимой и в определенных условиях фосфор может снова перейти в обменную форму, например, под влиянием смены увлажнения и иссушения коллоидов, а также растворяющего действия гумусовых соединений.

Минеральные фосфаты являются основным резервом, из которого пополняется запас растворимых и усвояемых растениями соединений фосфора в почвах. Наиболее ценными являются подвижные, растворимые соединения фосфора в почвах. Процессы перехода фосфора из твердых фаз в раствор и обратно, степень доступности растениям подвижных фосфатов зависят от химических, физических, физико-химических свойств почвы, сезонной динамики ее водного, воздушного и теплового режимов, биологической активности почв, особенностей растений и других факторов. Об обеспеченности почв подвижным фосфором судят по концентрации фосфатов, переходящих в кислотные вытяжки.

Огромная роль фосфора в жизнедеятельности всех организмов, в режиме экосистем, агроценозов и биосферы привлекает большое внимание исследователей к вопросам, касающимся соединений

фосфатов в почве, поступления их в растение, накопления фосфора в почве и его потерь, влияния отдельных факторов внешней среды на фосфатный режим почв. В связи с развитием учения о биосфере и ноосфере круговорот фосфора в природе освещается в аспекте планетарных биогеохимических циклов. При этом уделяется значительное внимание нарушению этих циклов под влиянием активной деятельности человека в современную эпоху. Кроме того, в ряде работ рассматривается поведение фосфора в различных экологических условиях.

Некоторыми авторами (Мукатанов, Ривкин, 1980; Хазиев, Фатхиев, 1981; Фатеев и др., 2004) отмечается, что под влиянием нефти происходит ухудшение фосфатного режима почв вследствие связывания некоторой части растворимого фосфора компонентами нефти, что приводит к некоторому снижению содержания подвижного фосфора. В наших исследованиях в полевом модельном эксперименте, поставленном на аллювиальной дерновой почве, на протяжении трех месяцев наблюдается статистически значимое снижение содержания подвижного фосфора в вариантах с высокой степенью загрязнения (15 кг/м^2) (табл. 3.20).

Таблица 3.20

Подвижный фосфор в полевом модельном эксперименте с загрязнением почвы нефтью (n = 6)

Вариант опыта	Сроки					
	10 дней		3 месяца		15 месяцев	
	M±m	V, %	M±m	V, %	M±m	V, %
Контроль	23,25±0,43	4,51	24,50±0,56	5,59	26,25±0,52	4,82
2,5 кг/м ²	23,58±0,28	2,90	23,92±0,65	6,70	26,75±0,56	5,15
5 кг/м ²	20,25±0,71	8,55	22,33±0,15	1,69	28,17±0,69	5,98
10 кг/м ²	19,25±0,43	5,45	22,67±0,37	4,05	26,42±0,70	6,52
15 кг/м ²	19,08±0,64	8,23	19,92±0,21	2,59	25,92±0,49	4,67

В отношении валовых форм фосфора значительных изменений не произошло (табл. 3.21). Возможно, это связано с тем, что недоступные соединения фосфора усваиваются растениями благодаря деятельности фосфо-гидролаз, отщепляющих фосфор от органических соединений. Фосфатазы гидролизуют фосфомоноэфиры.

Согласно исследованиям Н.А. Киреевой с соавторами (2001), нефть оказывает ингибирующее действие на фосфатазную активность, которая не восстанавливается через год. Подобно углероду органического вещества, большая часть органического фосфора ассоциирована с мелкодисперсными фракциями в большинстве почв. Гуминовые кислоты из кислых почв содержат больше фосфора в сравнении с ГК из нейтральных почв (Александрова, Найденова, 1970).

Таблица 3.21

Валовой фосфор в полевом модельном эксперименте с загрязнением аллювиальной дерновой почвы нефтью (n = 3)

Вариант опыта	Сроки					
	10 дней		3 месяца		15 месяцев	
	M±m	V,%	M±m	V,%	M±m	V,%
Контроль	0,237±0,004	3,42	0,240±0,003	2,70	0,234±0,007	6,15
2,5 кг/м ²	0,256±0,002	2,56	0,281±0,007	6,63	0,278±0,005	4,49
5 кг/м ²	0,228±0,003	4,69	0,237±0,005	6,92	0,237±0,005	6,92
10 кг/м ²	0,234±0,004	5,69	0,234±0,003	3,33	0,225±0,001	1,60
15 кг/м ²	0,222±0,004	7,25	0,222±0,005	7,38	0,210±0,006	10,00

Ранее нами было рассмотрено изменение фракционно-группового состава гумуса почв под влиянием техногенного загрязнителя (нефти), где показано снижение подвижных фракций гуминовых кислот и увеличение негидролизующего остатка. Возможно, этим также можно объяснить и снижение подвижных соединений фосфора в почвах, загрязненных нефтью. Однако следует отметить, что влияние нефти на фосфатный режим почв по сравнению с азотным и калийным режимом не столь значительно.

3.5.3. Поведение калия в нефтезагрязненных почвах

Калий – незаменимый элемент в питании растений. Его физиологическая роль весьма многообразна. Находясь в растительной ткани преимущественно в ионной форме, он легко передвигается в растении и накапливается главным образом в вегетирующих частях. Здесь он принимает активное участие в регулировании физи-

ческого состояния коллоидов клетки. Повышая степень их набухания, он увеличивает гидрофильность протоплазмы и проводимость ее стенок, способствует поступлению воды в растение и уменьшает ее испарение и тем самым создает нормальные условия для развития процессов внутриклеточного синтеза. Исследователи (Ониани, 1981) отмечают и другие функции элемента, например, его большую роль в фотосинтезе, где он непосредственно участвует в формировании АТФ, обеспечивающей энергией процесс ассимиляции CO_2 в листьях растений, синтез крахмала, сахаров, белков. При недостаточном поступлении калия фотосинтез в растении из-за задержки оттока его продуктов замедляется. Известна также роль калия в поддержании процессов метаболизма при слабой освещенности и низкой температуре воздуха.

По величине кларка (2,6%) калий находится на шестом месте, следуя за натрием (2,64%) (Виноградов, 1957). Коррективы в поведение калия вносят живое вещество и почвенные коллоиды. Водная миграция калия (Перельман, 1975), равно как и фосфора, ограничена быстрым его вовлечением в биологический круговорот и поглощением живыми организмами. Общее содержание калия в почвах определяется количеством и качеством почвенных калийсодержащих минералов и степенью их выветривания. Однако валовое содержание элемента не отражает то его количество, которое может быть усвоено растениями. Неоднократно было показано отсутствие корреляции между валовым калием и его фракциями, экстрагируемыми из почвы теми или иными из используемых растворителей, что связано прежде всего с неодинаковыми позициями, занимаемыми ионами калия в структуре различных минералов.

Все калийсодержащие минералы могут в той или иной степени служить непосредственными источниками калийного питания. Количество высвобождаемого калия зависит не только от общего количества конкретного минерала, но и от степени выветривания. Так, на конечных стадиях выветривания минералов практически нет различий в общем содержании калия в илистых и песчаных фракциях слюд и гидрослюд.

Доступность растениям калия определяется прежде всего прочностью его связи с минеральной основой почвы (Середина, 2005).

Позиции, занимаемые ионами калия в его почвенных носителях, по возрастанию степени энергии связи можно классифицировать следующим образом: а) калий, адсорбированный на минеральных и органо-минеральных коллоидных частицах ППК. По степени селективности к калию выделяют три типа обменных позиций. Прежде всего, растения используют экстрамицеллярно поглощенный калий с обменных позиций с меньшей энергией связи (р). Интрамицеллярно поглощенный калий занимает высокоселективные к нему позиции (е и особенно і) и в гораздо меньшей степени доступен растениям; б) калий, необменно поглощенный (не экстрагируется раствором нейтральной соли) межслоевым пространством почвенных минералов с лабильной решеткой; в) калий, входящий в кристаллическую структуру минералов с листовой решеткой (слюды); г) калий минералов с каркасным типом кристаллической решетки (полевых шпатов).

Поскольку валовой калий не является показателем обеспеченности выращиваемых культур этим элементом, возникает необходимость подразделения общего калийного запаса на ряд фракций, в полной мере характеризующих условия питания растений. Сходный принцип выделения форм калийных соединений предлагается большинством зарубежных исследователей: 1) калий почвенного раствора; 2) обменный; 3) необменный; 4) минеральный (структурный).

В питании растений принимают участие разные по доступности формы калия. Наименее доступен для растений калий, входящий в состав минерального скелета почв, однако в процессе выветривания и особенно при измельчении минералов небольшая часть этого элемента становится подвижной и может быть усвоена растениями. Наилучшим источником для питания растений являются триоктаэдрические слюды (биотит, флогопит), что обусловлено менее прочной связью калия в этих минералах. Возможность усвоения необменного калия подтверждена многочисленными исследованиями. Непосредственным источником питания растений является обменный калий. Исследованиями установлено, что усвояемость растениями обменного калия зависит в основном от способности почв десорбировать калий, т.е. от его подвижности. Максимальное

количество обменного калия содержится в наиболее дисперсной части почв – илистой фракции (Середина, 1984, 2003). В результате интегрального действия различных факторов уровень форм калия, в том числе обменного, колеблется во времени благодаря постоянно идущим процессам мобилизации и фиксации этого элемента, но независимо от механизма фиксации главным фактором калия являются глинистые минералы.

Для характеристики калийного режима почв, загрязнённых нефтью, наряду с общепринятым определением различных форм калия использовались термодинамические показатели: калийный потенциал ($pK - 0,5pCa$) и потенциальная буферная способность почв в отношении калия (ПБС^K) (интенсивные показатели). Данные параметры не только характеризуют подвижность калия в почвах, но и позволяют выявить способность почв противостоять трансформациям в отношении соединений калия при действии на них техногенных факторов (Середина, Андреева, 2003; Середина, 2012).

Результаты определения основных термодинамических показателей (табл. 3.22) указывают на достаточно высокие значения калийного потенциала в фоновых (не загрязнённых нефтью) аллювиальных почвах, что в соответствии с градацией Вудруффа (Woodruff, 1955) отражает недостаточную обеспеченность этих почв доступными для растений формами калия.

Наибольшими значениями ионной силы раствора, активностей ионов K^+ и Ca^{2+} и вместе с тем меньшими значениями калийного потенциала характеризуются верхние горизонты аллювиальных почв, что свидетельствует о меньшей энергии адсорбционных мест калия в ППК гумусово-аккумулятивных горизонтов.

Нефть оказывает негативное влияние на калийное состояние почв. Под ее воздействием уменьшается содержание обменных форм калия и, как следствие этого, увеличивается необменная адсорбционная способность аллювиальных почв. Наиболее чувствительным показателем изменения калийного состояния почв, оказавшихся в зоне нефтяного загрязнения, является активность ионов калия (Seredina, Protoporov, 1997). В условиях загрязнения почв нефтью интенсивность десорбции ионов калия падает, что значительно снижает концентрацию и практически двукратно

уменьшает в почвенном растворе активность ионов калия. Таким образом, вследствие снижения концентрации калия и обменных его форм происходит одновременное увеличение значений калийного потенциала, что свидетельствует об ухудшении условий калийного питания растений в загрязненных нефтью почвах.

Таблица 3.22

Изменение некоторых параметров калийного состояния аллювиальной лугово-болотной почвы под воздействием нефти

Горизонт	Глубина, см	Обменный калий, мг-экв/100 г	$C_{K^+} \cdot 10^{-5}$, моль/л	$C_{Ca^{2+}} \cdot 10^{-3}$, моль/л	$\alpha_{K^+} \cdot 10^{-5}$	$\alpha_{Ca^{2+}} \cdot 10^{-3}$	$\mu \cdot 10^{-2}$	Калийный потенциал	$-\Delta K_0$, мг-экв/100 г	$AR_0 \cdot 10^{-2}$ (моль/л) ^{0,5}	ПБС ^К , (мг-экв/100 г) · (моль/л) ^{-0,5}
Аллювиальная лугово-болотная тяжелосуглинистая (фоновая), разрез 52											
A _{Fe}	0–11	0,35	11,50	2,52	10,46	1,72	0,47	2,60	0,30	0,38	79
B _{1Fe,g}	16–26	0,40	9,20	2,08	8,45	1,47	0,37	2,65	0,37	0,29	128
B _{2Fe,g}	40–50	0,20	3,07	1,26	2,87	0,96	0,39	3,04	0,05	0,14	36
BC _{Fe,g}	65–75	0,11	3,83	1,20	3,58	0,92	0,39	2,92	0,06	0,25	24
C _{Fe,g}	105–115	0,18	7,16	1,22	6,70	0,93	0,33	2,65	0,15	0,40	37
Аллювиальная лугово-болотная легкоглинистая (загрязнённая), разрез 51											
A _{Fe}	0–11	0,27	6,39	1,56	5,93	1,16	0,76	2,75	0,23	0,71	32
B _{1Fe,g}	16–26	0,21	3,83	1,22	3,58	0,93	0,63	2,92	0,06	0,20	30
B _{2Fe,g}	40–50	0,18	6,14	1,28	5,73	0,97	0,38	2,79	0,15	0,32	47
BC _{Fe,g}	75–85	0,11	4,34	1,32	4,05	1,32	0,36	2,88	0,07	0,30	23
C _{Fe,g}	105–115	0,30	10,99	1,08	10,31	0,84	0,37	2,44	0,32	0,42	76

Говорить в таком случае об изменениях свободной энергии в реакции обмена $2K_p^+ + Ca_n^{2+} \leftrightarrow 2K_n^+ + Ca_p^{2+}$ в сторону увеличения сорбции подвижного K^+ и десорбции Ca^{2+} как основной причине повышения значений активности иона K^+ , по-видимому, не следует, так как увеличения концентрации и активности иона Ca^{2+} в загрязненных почвах не наблюдается.

Показатели буферных свойств почв относятся к её фундаментальным признакам. Почвенный буферный механизм играет роль посредника взаимосвязи между внешними воздействиями на почву и составом жидкой, газообразной и твёрдой фаз почвы. Буферность отдельных частей профиля почв различна: при этом верхние горизонты оказываются более устойчивыми к данному типу нагрузок, но обладают менее высокой активностью восстановления, в то время как нижние горизонты, являясь изначально менее устойчивыми к техногенным воздействиям, восстанавливаются быстрее. Как указывает Н.А. Канунникова (1989), буферная способность почвы в отношении данного элемента тем выше, чем сильнее его ион адсорбируется почвой.

Потенциальная буферная способность в отношении калия (ПБС^К) незагрязненных нефтью аллювиальных почв колеблется от 79 до 128 (мг-экв/100 г) · (моль/л)^{-0,5}, что находится в пределах, установленных ранее для аллювиальных почв поймы Оби (Середина, Ревушкина, 1986). Форма кривых ПБС^К в профиле исследованных почв близка к S-образной, что связано с наличием нескольких типов неспецифических обменных позиций, свойственных разбухающим минералам группы монтмориллонита с разным зарядом, преобладающим в минералогическом составе илистой фракции почв поймы долины Оби. Нефть оказывает определенное влияние и на такие величины, как подвижность калия в почвах ($-\Delta K_0$) и равновесная активность (AR_0). Под воздействием нефтяного загрязнения в почвах происходит возрастание значений AR_0 , тогда как содержание подвижного калия ($-\Delta K_0$) явно понижается. Это связано с тем, что под влиянием нефти происходит блокирование неспецифических обменных позиций лабильных минералов, что приводит к уменьшению значений $-\Delta K_0$ и соответственно величины РВС^К. В этой связи следует отметить, что при изучении морфологических признаков загрязненных нефтью почв отмечается увеличение количества железистых новообразований. Одной из причин повышенной ожелезненности является дополнительное поступление железа из нефтяной эмульсии. Известно, что при сходном составе силикатной фазы почв потенциальная буферная способность илистых фракций может существенно снижаться при

высоком содержании несиликатных форм железа и алюминия, блокирующих обменные позиции. Рассматривая $-\Delta K_0$ как количество непосредственно доступного для растений калия, занимающего неспецифические позиции в ППК, следует отметить, что верхняя часть профиля загрязненных нефтью почв характеризуется меньшими значениями обменного калия по сравнению с аналогичными горизонтами фоновых аналогов.

Таким образом, сравнение свойств загрязненных нефтью почв с их фоновыми аналогами позволяет говорить о том, что нефть специфически воздействует на многие характеристики калийного режима почв, приводя к трансформации отдельных форм калия и ухудшению основных термодинамических показателей.

Поскольку в нативных условиях на почвы одновременно воздействует множество различных факторов, довольно сложно понять, какой вклад в изменение калийного состояния почв вносит каждый из них. В связи с этим влияние нефти на некоторые показатели физико-химических свойств и основные параметры калийного состояния почв исследовалось в условиях лабораторного моделирования, где возможно изучение каждого фактора в отдельности при строгом контроле других факторов. Состояние почвы характеризуют химические свойства различной природы и количественной мерой их служат различные показатели. Одну группу составляют свойства почв, устойчивые к воздействию естественных и антропогенных факторов, другую – свойства, чутко реагирующие на любое изменение среды. В естественных природных условиях в почвах складывается определенное, оптимальное для данной ситуации, устойчивое соотношение между формами калия. При изменении этого соотношения (интенсивное потребление калия растениями, внесение удобрений, а тем более загрязнение нефтью) динамика и трансформация форм калия может протекать совершенно в ином направлении.

Исследования влияния нефтяного загрязнения на основные параметры калийного режима почв в условиях лабораторного моделирования позволяют убедиться, что содержание основных форм калия (обменной, необменной и водорастворимой) изменяется в зависимости как от продолжительности взаимодействия нефти с почвой,

так и от вариантов опыта. С помощью однофакторного дисперсионного анализа установлено влияние фактора «варианты опыта» на некоторые характеристики калийного режима аллювиальной дерново-глеевой почвы.

Как следует из результатов дисперсионного анализа, непосредственного влияния нефти на изменение водорастворимой формы калия не обнаружено, хотя и прослеживается тенденция уменьшения его количества пропорционально увеличению степени загрязнения. Это связано, вероятно, с тем, что в процессе загрязнения почв нефтью возможно блокирование наиболее легкодоступных обменных позиций на поверхности глинистых кристаллитов, в результате чего происходит своеобразная «консервация» калия нефтяными углеводородами. Как было указано выше, нефть содержит многие металлы в виде металлоорганических соединений. Можно предположить, что какая-то часть первоначально «законсервированного» калия затем входит в более сложные комплексы с углеводородами нефти.

Использование в опыте минеральных удобрений существенно повышает количество водорастворимого калия, что подтверждается статистически. Это и естественно, так как из всех видов калийных удобрений наиболее подвижным является калий хлористых солей, который и был внесен в почву в составе NPK.

Учитывая, что нефтяное загрязнение в дозе 25 г на 100 г почвы приводит к уменьшению водорастворимого калия до минимального значения (0,88 мг / 100 г), а удобрения существенно повышают его количество в незагрязненной почве (3,16 мг / 100 г), то максимальные различия следовало ожидать между этими двумя вариантами опыта. Это подтверждается в процессе статистической обработки при использовании метода множественных сравнений.

Несколько по-иному протекает динамика обменного калия под влиянием нефтяного загрязнения. С усилением нефтяной нагрузки его количество постепенно уменьшается с 3,14 до 2,32 мг / 100 г почвы. Многие авторы указывают на существование динамического равновесия между различными соединениями калия. При техногенном загрязнении почв происходит нарушение естественного равновесия между формами калия, наблюдаемое во все сроки,

кроме второго (30 дней). В этом сроке можно проследить противоположную направленность динамики обменных и необменных форм, отражающую характер их взаимодействия. Так, величина обменного калия в первом сроке опыта в варианте с сильной степенью загрязнения составляет 2,32 мг / 100 г почвы, а во втором сроке его содержание увеличивается в 2,5 раза. Одновременно с этим приблизительно во столько же раз уменьшается и количество необменного калия.

Как указывают некоторые авторы (Williams, Jenny, 1952), высвобождение калия зависит от сопутствующих ионов почвы. Аммоний, например, подавляет высвобождение калия из необменных форм, а ионы H^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} более энергично, чем NH_4^+ , замещают необменный калий. В работе Н.П. Солнцевой и Ю.И. Пиковского (1980) указывается на возможность дополнительного поступления в почву кальция из нефтяной эмульсии. В связи с этим в первом сроке с увеличением дозы загрязнителя до 25 г на 100 г почвы наблюдается возрастание количества обменного кальция при одновременном уменьшении содержания обменных и необменных форм калия.

Следует подчеркнуть, что в начальный период загрязнения нефтью почва находится в неустойчивом состоянии, поэтому перестройка ее почвенного поглощающего комплекса происходит, очевидно, не сразу, а с течением времени. Так, в третьем сроке опыта (45 дней) под воздействием нефти увеличивается необменная адсорбционная способность аллювиальной дерново-глеевой почвы и, как следствие этого, статистически значимо уменьшается количество обменных форм калия (рис. 3.15).

Это может объясняться еще и тем, что в данном сроке во всех вариантах опыта величина рН водной вытяжки достигает своего максимального значения. Повышение рН может приводить к растворению прослоек гидроксида алюминия в минералах почвенных хлоритов, присутствующих во многих почвенных горизонтах. В результате этого в межпакетных промежутках трехслойных силикатов освобождаются дополнительные обменные позиции, что приводит к необменному поглощению калия.

Прочное связывание металлов в большой степени зависит от рН почвенного раствора. Об этом свидетельствует довольно высокая

корреляция между рН водной вытяжки и необменным калием ($r_s = 0,63$, $p = 0,008$), наблюдающаяся при длительной экспозиции опыта (45 дней).

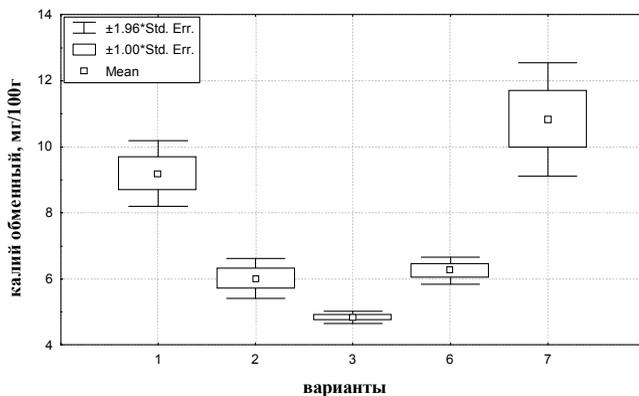


Рис. 3.15. Влияние нефти на содержание обменного калия (1 – контроль; 2 – 5 г нефти; 3 – 25 г нефти; 6 – 25 г нефти + NPK; 7 – NPK)

При одинаковой дозе загрязнения (25 г нефти на 100 г почвы), количество необменного калия в этом сроке увеличивается по сравнению со вторым почти в 3 раза (рис. 3.16). Можно предполагать, что в первые сроки после загрязнения нефтью в почвах наблюдается подавление биохимической активности. Почвенная микрофлора является основным деструктором углеводов нефти. После адаптации к условиям загрязнения её численность увеличивается, но при этом обедняется видовое разнообразие.

В результате интенсивного развития почвенной микрофлоры происходит усиленная иммобилизация минерального азота (Славнина и др., 1989), недостаток которого в почве может лимитировать процесс биодegradации при избытке органического углерода.

Результаты исследований, проведенных ранее, свидетельствуют о том, что в загрязненных нефтью почвах резко ухудшаются водно-физические свойства, затормаживаются ферментативные реакции. Кроме того, установлено, что под влиянием гидрофобного загрязнителя происходит, как было показано ранее, снижение ве-

личины ОВП, что указывает на усиление восстановительных процессов в почвах. Можно предполагать, что переувлажнение почв способствует переходу калия в подвижную форму вследствие изменения ориентации гидроксидных групп при восстановлении железа в октаэдрических позициях калийсодержащих слюдястых и иллитовых минералов.

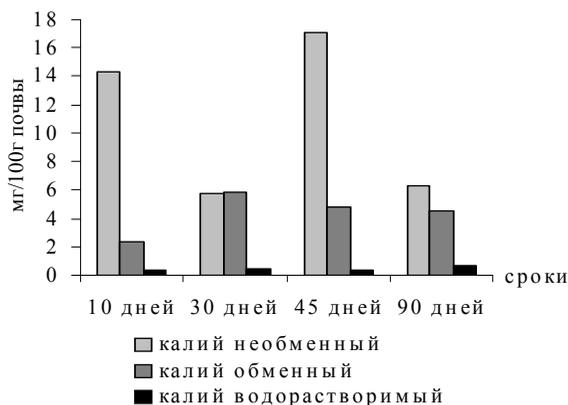


Рис. 3.16. Динамика форм калия в аллювиальной дерново-глеевой почве (вариант с 25%-ным загрязнением нефтью)

Одновременно происходит ухудшение фосфатного и калийного режима почв зоны нефтяного загрязнения и уменьшение содержания основных питательных элементов. При внесении минеральных удобрений наблюдается активизация почвенной микрофлоры, что в свою очередь способствует ускорению деструкции нефтяных углеводов.

Влияние минеральных удобрений на фоне сильной степени загрязнения (25%) проявляется не сразу. Очевидно, нефть замедляет действие азотно-фосфорно-калийных удобрений. Возможно, что уже во втором сроке (30 дней) наряду с пополнением почвенного раствора доступными формами элементов питания, внесение удобрений (НРК) одновременно стимулирует деятельность микроорганизмов и частично снимает эффект негативного воздействия

нефти. По истечении трех месяцев эксперимента наблюдается довольно резкое повышение количества водорастворимого калия (рис. 3.17), что, по-видимому, связано с деструкцией нефтяных углеводов и переходом калия обменных позиций в почвенный раствор.

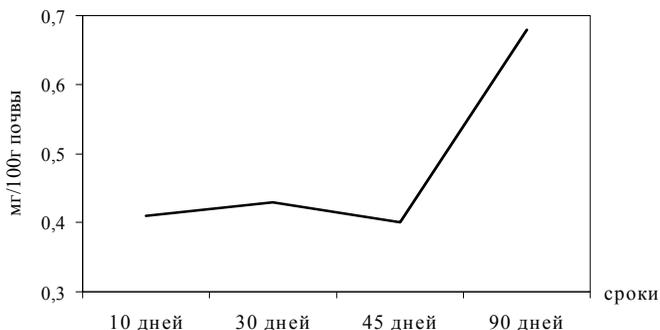


Рис. 3.17. Изменение водорастворимой формы калия в аллювиальной дерново-глиево-й почве (вариант с 25%-ным загрязнением нефтью)

Это подтверждается уменьшением обменных и гидролизуемых 2н НСI форм калия в данном сроке, что лишним раз подчеркивает наличие существующего в природных условиях динамического равновесия между подвижными соединениями калия. Об этом свидетельствует наличие статистически значимых корреляционных зависимостей между некоторыми показателями калийного состояния аллювиальной дерново-глиево-й почвы.

Обменная и водорастворимая формы калия одинаково реагируют на внесение минеральных удобрений, об этом свидетельствует и высокая положительная корреляция между этими величинами ($r_s = 0,83$, $p = 0,000$) (рис. 3.18).

Некоторые авторы (Канунникова, 1989; Соколова и др., 1991) указывают на то, что различные в генетико-классификационном отношении почвы по-разному реагируют на техногенное загрязнение. Результаты модельного эксперимента, проведенного на дерново-подзолистой почве по аналогичной схеме, подтверждают основные закономерности изменения форм калия, выявленные для

аллювиальной дерново-глеевой почвы. Однако в ней ярче проявляется влияние нефти (особенно высоких доз) на поведение водорастворимых и обменных форм калия.

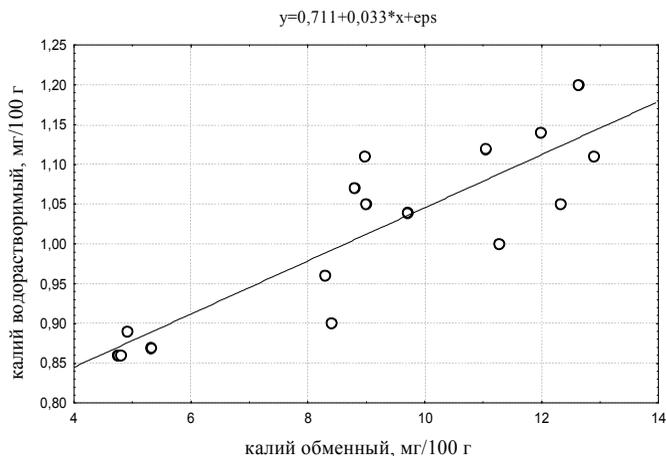


Рис. 3.18. Корреляционная зависимость между обменным и водорастворимым калием в варианте с NPK

Отмеченные в связи с загрязнением нефтью изменения в почвенном поглощающем комплексе дерново-подзолистой почвы, так же как и аллювиальной дерново-глеевой почвы, растянуты во времени и происходят постепенно. Так, статистически значимое влияние нефти на величину обменного калия обнаруживается через месяц после загрязнения: оно выражается в снижении количества обменного калия в варианте с высокой дозой нефти (25 г на 100 г почвы) по сравнению с контролем. В этом же варианте при компостировании почвы в течение 30 дней по сравнению с менее длительной экспозицией опыта происходит незначительное увеличение обменных и необменных соединений калия и уменьшается количество водорастворимых форм. Внесение минеральных удобрений оказывает влияние на содержание доступных для питания растений соединений калия. По сравнению с контролем в вариантах с минеральными удобрениями отмечается статистически значимое

увеличение обменных его форм. Использование минеральных удобрений на фоне высокой дозы загрязнения нефтью (25%) оказывает наибольшее действие в первый срок опыта, сглаживая отрицательное влияние нефти на калийный режим почвы. Эта закономерность наиболее четко отмечается в первый срок опыта и проявляется в значительном (почти в 2 раза) увеличении содержания обменного калия в варианте 25 г нефти + NPK.

Положительное действие NPK на состояние необменного и водорастворимого калия проявляется лишь при длительном компостировании почвы (45 дней). Возможно, в это время интенсифицируется деятельность почвенных микроорганизмов, разрушающих углеводороды нефти; при этом освобождается часть обменных позиций почвенного поглощающего комплекса и происходит перегруппировка форм калия. Результаты проведенного опыта на дерново-подзолистой почве свидетельствуют о неоднозначном поведении различных форм калия в условиях техногенного загрязнения. Так, наиболее сильное и статистически значимое влияние нефтяное загрязнение оказывает на содержание водорастворимой формы калия, поскольку на фоне высокой дозы нефти оно прослеживается во все сроки опыта (рис. 3.19). При этом следует отметить, что, в отличие от более доступных растениям форм калия – обменной и водорастворимой, данный техногенный загрязнитель не оказывает значимого влияния на величину необменного калия.

Для характеристики особенностей поведения калия техногенно загрязненных почв наряду с общепринятыми формами калия изучены термодинамические показатели – активности ионов кальция и калия, калийный потенциал и потенциальная буферная способность почв в отношении калия. В условиях лабораторного моделирования выявлено влияние фактора (варианты опыта) на все термодинамические показатели калийного состояния аллювиальной дерново-глеевой почвы.

Четко прослеживается следующая закономерность: активность ионов калия (α_{K^+}) по всем срокам опыта уменьшается по мере увеличения степени загрязнения почв нефтью, причем самые низкие значения этой величины наблюдаются в вариантах с сильной степенью загрязнения (25%). Однако более детальный анализ с по-

мощью множественных сравнений позволяет говорить о статистически значимом влиянии нефти лишь на концентрацию и активность кальция в первый срок экспозиции опыта. Возможно, в это время идет активное внедрение кальция в ППК, с чем связано уменьшение концентрации, а следовательно, и активности кальция в почвенном растворе.

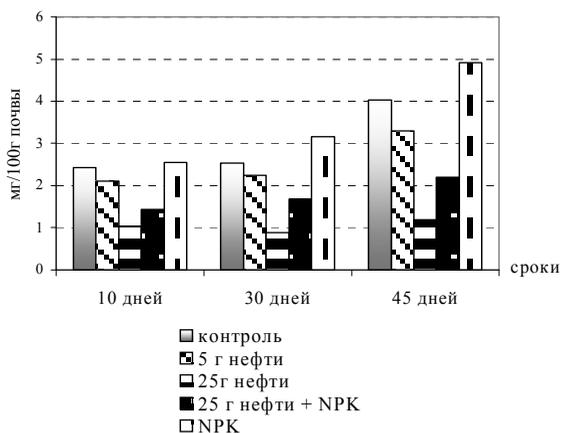


Рис. 3.19. Изменение водорастворимого калия по вариантам опыта

В ходе проведения модельного опыта установлено, что по мере увеличения дозы загрязнителя повышаются значения калийного потенциала ($pK - 0,5pCa$). Это подтверждается рядом исследований (Канунникова, 1989; Шаймухаметов и др., 1991; Соколова и др., 1999), указывающих на то, что при снижении активности ионов калия в почвенном растворе повышается величина калийного потенциала, что свидетельствует о неблагоприятных условиях питания растений данным элементом. На протяжении всего периода наблюдений наиболее низкая активность ионов калия и, соответственно, самые высокие значения калийного потенциала отмечаются при 25%-ном загрязнении почв.

Близость величин активности и концентраций ионов калия в этом варианте опыта (25 г нефти на 100 г почвы) во все сроки наблюдений указывает на то, что неблагоприятное воздействие

нефти на калийный режим почв не уменьшается в течение достаточно длительного промежутка времени (90 дней). При статистической обработке значимого влияния нефти на величину калийного потенциала не было выявлено, но можно отметить тенденцию к увеличению значений калийного потенциала при загрязнении почвы нефтью. Так, например, во второй срок опыта отмечается рост величины калийного потенциала от 2,71 в контрольном варианте до 2,95 в варианте с 25%-ным загрязнением, что свидетельствует об ухудшении условий питания растений.

Одной из актуальных задач природоохранных мероприятий является разработка научно-обоснованных способов рекультивации почв, загрязненных углеводородами нефти (Пиковский, 1993; Трофимов и др., 2000; Гольдберг и др., 2001). Наиболее эффективным приёмом оптимизации калийного режима почв является внесение как органических, так и минеральных удобрений.

Полное минеральное удобрение способствует улучшению термодинамических показателей калийного состояния почв – C_{K^+} , α_{K^+} , $pK - 0,5pCa$. При компостировании почвы в течение 45 дней статистически значимые различия по величине концентрации, активности ионов калия и калийному потенциалу наблюдаются между вариантом с высокой дозой нефти (25 г нефти) и этой же дозой на фоне NPK. Во все сроки опыта минимальные значения $pK - 0,5pCa$ характерны для вариантов с NPK и NPK + 25 г нефти, что приближает условия калийного питания растений на данных вариантах, в соответствии с градациями Вудруффа (Woodruff, 1955), к оптимальным. Интенсивность перехода калия из почвы в раствор, выраженная через характеристику калийного потенциала, с течением времени меняется очень незначительно.

Активность ионов калия в суглинистых почвах связана прямой корреляционной зависимостью с содержанием обменного калия, что объясняется существующим динамическим равновесием между калием почвенного раствора и калием, находящимся в обменной форме. Взаимное изменение величины калийного потенциала и активности калия дает основания считать эти величины взаимозависимыми. Тем более что обратная корреляционная зависимость

была отмечена между калийным потенциалом (КП) и концентрацией калия (C_{K+}) по всем вариантам опыта (табл. 3.23).

Т а б л и ц а 3.23

Корреляционные зависимости между некоторыми показателями калийного состояния аллювиальной дерново-глеевой почвы

Пара количественных признаков	Коэффициент корреляции Спирмена (r_s)	Достигнутый уровень значимости (p)
Контроль		
Калийный потенциал и калий обменный	-0,59	0,017
Калий необменный и калий водорастворимый	-0,63	0,009
5 г нефти на 100 г почвы		
Калийный потенциал и концентрация ионов калия	-0,96	0,000
Калий обменный и концентрация ионов калия	0,66	0,005
Калий обменный и калийный потенциал	-0,77	0,000
Калий обменный и калий необменный	-0,56	0,024
Калий необменный и калий водорастворимый	-0,55	0,028
25 г нефти на 100 г почвы		
Калийный потенциал и концентрация калия	-0,69	0,003
25 г нефти на 100 г почвы + NPK		
Калий обменный и калий водорастворимый	0,53	0,036
NPK		
Калий обменный и концентрация ионов калия	0,66	0,005
Калий необменный и концентрация ионов кальция	0,53	0,033
Калий обменный и калийный потенциал	-0,61	0,012
Калий обменный и калий водорастворимый	0,83	0,000

В варианте с 5%-ным загрязнением нефтью эта зависимость максимальна ($r_s = 0,96$, $p = 0,000$); по мере увеличения степени загрязнения ослабевает. При усилении нефтяной нагрузки на почву нарушаются связи между различными свойствами.

Наряду с термодинамическим потенциалом важным показателем является мера устойчивости (стабильности), которая определяет буферные свойства почв. Она, как и потенциал, представляет термодинамическую характеристику свойств почвенной системы. Почвенный буферный механизм рассматривается как посредник между внешними воздействиями на почву и равновесным составом её жидкой, газообразной и твердой фаз.

В условиях модельного опыта установлено, что нефть оказывает существенное влияние на величину потенциальной буферной способности аллювиальной дерново-глеевой почвы (табл. 3.24).

Таблица 3.24

Изменение ПБС^К в аллювиальной дерново-глеевой почве

Вариант опыта	$-\Delta K_o$, мг-экв/100 г	$AR_o \cdot 10^{-2}$, моль/л ^{0,5}	ПБС ^К , (мг-экв/100 г) · (моль/л) ^{-0,5}
Контроль	0,07	0,25	28
Нефть 5 г	0,08	0,40	20
Нефть 25 г	0,05	0,60	8,3

Наблюдается следующая закономерность: при увеличении дозы нефти до 25 г на 100 г почвы происходит уменьшение (более чем в 3 раза) значений ПБС^К по сравнению с контрольными вариантами. Значительное снижение калийной потенциальной буферной способности обусловлено, вероятно, высоким содержанием несиликатных форм железа и алюминия, блокирующих обменные позиции почвенного поглощающего комплекса. Кроме того, нефтяная эмульсия может являться источником поступления в почву дополнительных количеств данных элементов.

Нефть оказывает влияние и на такие показатели калийного состояния почв, как подвижность калия ($-\Delta K_o$) и равновесная активность (AR_o). Общее количество наиболее подвижного калия ($-\Delta K_o$), которое почва отдает в раствор при полном отсутствии в нём ионов калия, практически не изменяется в варианте с 5%-ным загрязнением по сравнению с контролем.

Увеличение степени загрязнения до 25% способствует уменьшению данного показателя при одновременном возрастании значений фактора интенсивности. Считается, что чем сильнее выражено адсорбционное поглощение калия в почве, тем меньше размеры её истощения, поскольку десорбция катионов из ППК буферует концентрацию данного элемента в почвенном растворе. Из результатов опыта следует, что параллельно с уменьшением количества обменного калия происходит снижение величины ПБС^К, что связано с уменьшением резервов этого элемента в почвенном поглощающем комплексе. Однако пополнение его в условиях сильного техногенного загрязнения, как правило, затруднено.

Все вышеизложенное позволяет констатировать, что загрязнение почв нефтью, особенно в высоких дозах, не только влияет на содержание наиболее доступных для питания растений форм калия – обменного и водорастворимого, уменьшая исходный уровень обеспеченности почв, но и отражается на их буферном механизме, нарушая динамическое равновесие между обменными и необменными формами. Под воздействием нефти как в нативном состоянии, так и в условиях модельного опыта интенсивность десорбции почвой калия заметно падает, что приводит к снижению активности данного иона и одновременному повышению калийного потенциала. Параллельно с этим наблюдается изменение потенциальной буферной способности почв в отношении калия. Существенное уменьшение значений ПБС^К в почвах, загрязненных нефтью, особенно в вариантах с сильным загрязнением, свидетельствует о снижении поступления ионов калия в почвенный раствор и, как следствие этого, ухудшении условий питания растений данным элементом.

С помощью дискриминантного анализа в данной работе изучалась степень различия вариантов опыта по некоторым почвенным параметрам. Для анализа использованы автоморфные (подзолистая грунтово-глееватая) и аллювиальные (дерново-глеевая) почвы. После дискриминации массива данных аллювиальной дерново-глеевой почвы для каждой из групп (вариантов) были получены следующие проценты правильной классификации. Для первого (контроль) и пятого (NPK) вариантов он составил 100%, для второго (5 г нефти) и четвертого (25 г нефти + NPK) – 87,5%, для третьего (25 г нефти) – 93,7%; средний процент классификации равен 93,7. Поскольку при использовании метода Standard одна переменная вошла в модель незначимо, был проведен пошаговый анализ Forward stepwise ($F_e = 2,0$, $F_g = 1,9$). Таким образом, выделены те дискриминантные переменные, по которым исследуемые группы (варианты) оказались наиболее различными (табл. 3.25).

Для выявления тех показателей химического состояния почв, которые вносят наибольший вклад в дискриминантную функцию, были получены стандартизованные коэффициенты для канонических переменных. По первой оси наиболее информативными являются гидролитическая кислотность, степень насыщенности ос-

нованиями, рН водный и калийный потенциал. По второй оси – гидролитическая кислотность, рН солевой, калий водорастворимый и гигроскопическая влага (табл. 3.25).

Т а б л и ц а 3.25

Стандартизованные коэффициенты

Дискриминантные переменные	Ось 1	Ось 2
Калийный потенциал	-0,89017	0,189945
Калий водорастворимый	0,32866	-0,906911
Ёмкость катионного обмена	0,66644	0,298524
Калий необменный	0,64220	0,347753
рН водный	-1,12872	-0,105381
Гидролитическая кислотность	2,03549	1,598419
рН солевой	0,18294	1,323716
Степень насыщенности основаниями	1,46754	0,473112
Калий обменный	0,70445	-0,115903
Гигроскопическая влажность	0,25237	-0,773627
Собственное значение	11,11322	1,278200

Анализируя распределение наблюдений в осях дискриминантных функций, обнаруживаем, что некоторые из рассматриваемых групп перекрываются друг с другом (рис. 3.20).

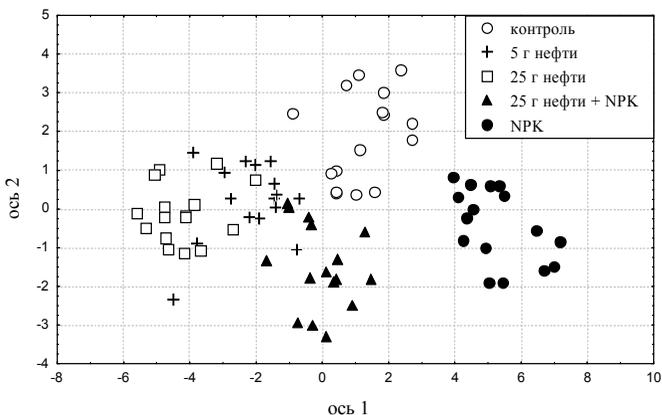


Рис. 3.20. Распределение наблюдений в осях дискриминантных функций (аллювиальная дерново-глеевая почва)

Наиболее обособлены контроль и NPK, вариант с 25 г нефти и 25 г нефти + NPK. Вариант с 5%-ным загрязнением частично перекрывается с двумя последними. Достаточно хорошо видно, что незагрязненные варианты довольно четко отделены в пространстве этих двух осей от загрязненных нефтью.

Сходные результаты показал и дисперсионный анализ. Как указывалось ранее, загрязнение почв нефтью вызывает в первую очередь глубокую перестройку почвенного поглощающего комплекса и изменение щелочно-кислотных условий. Эти изменения, в свою очередь, обуславливают существенную трансформацию и многих других почвенных показателей, в частности, в худшую сторону изменяется калийный режим почв.

Таким образом, загрязнение почв нефтью, особенно в высоких дозах, статистически значимо влияет на уровень наиболее доступных для питания растений форм калия – обменного и водорастворимого, уменьшая исходную степень обеспеченности почв данным элементом. Внесение торфа на фоне сильного загрязнения почв нефтью (25%) увеличивает активность ионов калия и улучшает калийное питание растений не только в фоновых, но и в загрязненных нефтью почвах (табл. 3.26). Минеральные удобрения способствуют улучшению калийного режима техногенно загрязнённых почв, статистически значимо увеличивая содержание подвижных соединений калия.

В заключение следует отметить, что разработка комплекса наиболее общих и важных параметров экосистем дает возможность оценить степень их отклонения от некоторого состояния, принимаемого условно за норму, и оценить уже имеющуюся степень нарушения. Основной принцип выбора этих параметров – это не стремление наиболее полно охарактеризовать почву, а акцентирование внимания на тех свойствах, которые в наибольшей степени подвержены изменениям под воздействием антропогенных факторов и которые служат интегральным показателем этих изменений.

Результаты статистической обработки данных, полученных в ходе проведения модельных опытов, позволяют выделить критерии для оценки техногенного загрязнения почв нефтью и разработки программы почвенно-экологического мониторинга нефтегазоносных районов Западной Сибири. Как дискриминантный, так и дисперсион-

ный анализ свидетельствуют о том, что при диагностике нефтяного загрязнения почв наряду с физико-химическими показателями (гидролитическая кислотность, актуальная кислотность, ёмкость катионного обмена, степень насыщенности основаниями) наиболее существенными также являются некоторые показатели калийного состояния почв (калий обменный и калийный потенциал).

Материалы исследований по оценке азотного, фосфатного и калийного состояния почв могут быть использованы для решения проблем рекультивации территорий, подверженных влиянию нефтегазового комплекса, и для разработки программ комплексно-экологического мониторинга.

Таблица 3.26

Влияние загрязнения нефтью аллювиальной луговой почвы на активность калия и калийный потенциал

Вариант опыта	$C_{K^+} \cdot 10^{-5}$	$C_{Ca^{2+}} \cdot 10^{-3}$	Ионная сила $\mu \cdot 10^{-3}$	$\alpha_{Ca^{2+}} \cdot 10^{-3}$	$\alpha_{K^+} \cdot 10^{-5}$	КП
	Моль/л					
I срок (10 дней)						
Контроль (без нефти)	2,30	4,46	13,4	7,25	2,30	3,57
Нефть 5 г	2,30	3,99	12,0	6,34	2,30	3,54
25 г	1,53	3,84	11,5	6,05	1,53	3,70
25 г + торф	10,57	4,23	12,7	6,83	5,36	3,33
Торф	5,37	4,69	14,1	7,73	5,36	3,21
II срок (45 дней)						
Контроль (без нефти)	3,07	5,18	18,6	9,12	2,66	3,55
Нефть 5 г	3,45	4,04	12,1	6,44	3,07	3,42
25 г	2,30	3,38	11,9	6,32	2,58	3,78
25 г + торф	4,27	4,58	13,8	7,50	3,77	3,36
Торф	5,16	4,93	14,8	8,20	4,54	3,29
III срок (90 дней)						
Контроль (без нефти)	4,35	5,06	15,2	8,48	4,94	3,27
Нефть 5 г	3,83	4,06	12,2	6,48	4,56	3,25
25 г	3,32	3,95	11,8	6,26	2,26	3,42
25 г + торф	4,37	4,62	13,1	7,48	4,90	3,24
Торф	6,65	4,98	15,0	8,31	5,66	3,20

Примечание. Нефть в опытах смешивали с почвой в расчете 1 г / 100 г почвы. Торф вносили в дозе из расчета 10 г на 100 г почвы.

Таким образом, в загрязненных нефтью почвах отмечается:

- 1) нарушение экологического равновесия в почвенной системе;
- 2) изменение морфологических, физических, физико-химических и химических характеристик почвенных горизонтов и строения почвенного профиля;
- 3) нарушение природного соотношения между отдельными группами и фракциями органического вещества почв;
- 4) проникновение нефти и нефтепродуктов в грунтовые воды;
- 5) снижение почвенного плодородия и возникновение токсикологически опасных ситуаций.

3.6. Нормативная база по влиянию нефтяного загрязнения на почвы и основные критерии его оценки

В настоящее время нефтегазовая индустрия превращается в доминанту энергетического роста и является необходимым условием обеспечения общества энергией. С этим связаны рост и расширение предприятий нефтегазовой отрасли с параллельным увеличением техногенного воздействия на все компоненты окружающей среды. Предприятия нефтяной и газовой отраслей следует рассматривать как источники комплексного и концентрированного воздействия на окружающую среду, прежде всего через гидро-, лито- и атмосферу. Последствия такого воздействия нередко проявляются на значительных расстояниях от источников. Обмениваясь с окружающей средой веществом, энергией и информацией, промышленные предприятия формируют единую природно-техногенную систему, или технобиогеоценоз. Взаимодействие осуществляется путем переноса, за счет гидравлической связи, фильтрации, сорбции, хемосорбции, осаждения и испарения. Все ресурсы окружающей среды обеспечивают жизнедеятельность экосистем, поэтому извлечение и использование какого-либо ресурса недр трансформируют водно-, воздушно- и почворегулирующие защитные функции наземных экосистем.

Как указывают Д.С. Орлов и О.С. Безуглова (2000), многие биогеохимические функции человека характеризуются токсичностью и подавлением естественных биогеохимических функций

живого вещества и поэтому являются чужеродными для биосферы. Примером такого воздействия являются загрязнения природной среды нефтью и нефтепродуктами. Воздействие нефтегазового комплекса на природу обусловлено токсичностью природных углеводородов и сопутствующих им разнообразных химических веществ, используемых в технологических процессах, а также спецификой добычи, подготовки и транспорта, хранения, переработки и разнообразного использования нефти и газа.

С открытием в Западной Сибири новых месторождений углеводородного сырья возросла техногенная нагрузка на природные экосистемы, изменения и трансформации которых в результате добычи нефти носят региональный характер. Общими особенностями нефтедобывающих районов является формирование региональных геохимических полей повышенных концентраций углерода нефтяного происхождения (Солнцева, 2000). В результате нерационального использования водных ресурсов, многочисленных аварий на нефтегазопроводах, сброса загрязненных вод нанесен значительный вред водным экосистемам. Примером могут служить данные, полученные А.И. Гриценко с соавторами (1997), свидетельствующие о том, что на многих участках р. Оби и ее притоках было выявлено содержание органических загрязняющих веществ, превышающее ПДК в десятки раз. Спецификой нефтегазовых предприятий является наличие небалансовых сточных вод, образующихся в результате отделения высокоминерализованных пластовых вод от добываемой пластовой смеси. Основные потоки сточных вод представляют собой: конденсатно-пластовые сточные воды, подтоварные воды из резервуарных потоков, технические воды после промывки оборудования, воды прямоточных схем охлаждения оборудования и т.д. При этом большую часть вод составляют собой высоко- и среднеминерализованные сточные воды. Пластовые воды кроме солей содержат нефть, песок, глинистые частицы, сероводород и углекислый газ. В отличие от пластовых вод, подтоварные воды, образующиеся в результате обводнения нефтепродуктов и нефти за счет влаги, сбрасывают из резервуаров. И те и другие воды практически сразу поступают в гидросферу. Фактический состав и концентрации загрязнителей в стоках

нефтепромыслов изменяются в широких пределах. Например, содержание капельной и пленочной нефти колеблется от 350 до 2 700 мг/л, эмульгированной нефти – от 50 до 350 мг/л. Кроме того, в Западной Сибири вовлечено в строительство более 500 тыс. га лесных массивов, в результате чего потери древесины составили примерно 50 млн м³.

При освоении, обустройстве и эксплуатации месторождений нефти и газа в значительной мере изменяется естественный природный ландшафт. В связи с механическим нарушением и химическим загрязнением происходит постепенная деградация почв. Наибольший ущерб природе наносят аварии на магистральных нефте- и газопроводах. Так, при одном порыве нефтепровода выбрасывается в среднем 2 т нефти, что выводит из строя 1000 м³ земли, а в результате аварии на нефтеконденсатопроводе на поверхность почвы в среднем попадает не менее 2 млн т/год нефтепродуктов (Гриценко, Аकोпова, Максимов, 1997).

Деградация почв возникает в результате разных природных и антропогенных факторов, принимая формы химического загрязнения, опустынивания, заболачивания и т.д. Интенсивность техногенного воздействия, вызывающего необратимые деградационные процессы, для разных почв неодинакова в силу различий их буферности, а следовательно, устойчивости к этому воздействию (Добыча полезных... 1982). Обострение проблем окружающей среды в связи с интенсификацией техногенных нагрузок на все ее компоненты и формированием геохимических полей не только локальных, но и глобальных и региональных масштабов определило приоритетность изучения закономерностей техногенной трансформации почв как центрального звена экосистемы. Почва находится на пересечении практически всех потоков вещества в геосистемах, служит естественным фильтром и вместе с тем депонирующей средой для различных соединений. Интенсивная добыча нефти неизбежно сопровождается загрязнением окружающей среды, и прежде всего почвенного покрова (Булычев, 1971). Следует подчеркнуть, что в настоящее время акцент исследований постепенно смещается от инвентаризации современного состояния почв к оценкам их вторичных изменений – изучению отдельных

следствий технопедогенеза – почвообразовательного процесса, испытывающего в какой бы то ни было форме воздействие техногенных факторов (Солнцева, 1998; 2002).

В зоне техногенеза собственно техногенные воздействия являются только началом изменений, так называемым пусковым механизмом посттехногенных процессов, которые находят свое отражение в почвах. Масштабы техногеннообусловленной эволюции почв чрезвычайно велики. В частности, процессы техногенного галогенеза только в связи с добычей углеводородного сырья и последующая галогеохимическая эволюция почв и почвенного покрова на территории России проявляются от тундр до сухих степей и полупустынь. Средние размеры промыслов, где десятки лет осуществляются эти процессы, составляют сотни, а некоторые гиганты занимают тысячи квадратных километров. При этом происходит преобразование не только свойств почв, но и геологической среды.

Антропогенное воздействие сопровождается увеличением поступления различных загрязняющих веществ, негативно влияющих на все компоненты биосферы. По мнению А.И. Сысо и др. (2001), при этом меняется биогеохимическая организованность как отдельных ландшафтов, так и крупных территорий. Под воздействием техногенных факторов в почвах происходят последовательно сменяющие друг друга преобразования физико-химических и биотических процессов. Ответные реакции почв при геохимических воздействиях, как правило, значительно длиннее, а отдаленные следствия – конечные звенья цепи – оказываются менее предсказуемы. При этом в почвах могут возникать специфические, характерные для определенного сочетания природных и техногенных факторов, процессы: а) вообще не имеющие аналогов в природных условиях, например, битуминозный галогенез (процесс очень распространенный на территориях добычи углеводородного сырья, включая северные сильно заболоченные районы); б) имеющие аналоги, но в других биоклиматических условиях (Солнцева, Садов, 2000).

По мнению С.Я. Трофимова с соавторами (2000), нефть, попадая в почву, может находиться в следующих состояниях: в жидком подвижном состоянии в свободной, растворенной водной или вод-

но-эмульсионной фазе в порах; в свободном неподвижном состоянии в порах и трещинах, выполняя роль цемента между почвенными частицами и агрегатами; в сорбированном состоянии, связанном с органической и / или органоминеральной массой; в виде сплошного слоя на поверхности почвы.

В районах нефтегазодобычи Западной Сибири нарушения состояния природной среды разнообразны, а загрязнение ландшафтов полиэлементно (Середина и др., 2006). Нарушения сложившейся на осваиваемых территориях ландшафтно-геохимической обстановки и биогеохимического круговорота элементов приводит к негативным изменениям почв и водных объектов, к гибели существующих там биогеоценозов. Ответные реакции почв на воздействие – это непреложный закон природы, согласно которому вещества, энергия, информация и динамические качества отдельных экологических систем и их иерархии взаимосвязаны настолько, что любые изменения одного из этих показателей вызывают соответствующие функционально-структурные количественные перемены качества экосистем, где эти изменения происходят.

Несмотря на чрезвычайную остроту рассматриваемой проблемы, многие вопросы, связанные с оценкой воздействий нефтяного загрязнения на почвенный покров, до сих пор остаются не решенными и вызывают многочисленные дискуссии. В частности, нет единства в вопросе о методах определения нефти в почве, не существует и научно обоснованных критериев допустимого содержания нефти в почвах, учитывающих многообразие их строения, происхождения и функций. Обычно критерием степени загрязнения почв служит превышение в них ПДК вредных веществ, однако не для всех загрязнителей почв они разработаны. По-видимому, во многом такая ситуация обусловлена многоплановым воздействием нефти на почвенную систему, что и создает трудности в выработке критериев ее допустимого содержания. Нефтяное загрязнение в любых экосистемах обуславливает долговременный экологический эффект (Андерсон и др., 1980).

До последнего времени сведений о влиянии нефти на почвенно-растительный покров было недостаточно для разработки нормативной базы, в особенности применительно к болотным и таеж-

ным ландшафтам Западной Сибири. Однако разрозненные эмпирические данные послужили в ряде случаев предпосылкой для установления временных нормативов содержания нефти в почвах. Многие нефтедобывающие предприятия используют временные нормативы, разработанные без учета природных условий регионов, что в ряде случаев влечет за собой необходимость проведения неоправданных мероприятий, которые могут нанести вред окружающей среде.

Основной причиной повышенного содержания углеводов считается диффузия легких фракций из нефтяной залежи. Однако в естественных органогенных почвах содержание битуминозных веществ растительного происхождения часто имеет значительные величины. При количестве углеводов от 10 до 500 мг/кг почвы, если они не содержат много ароматических соединений и токсичных примесей, как правило, не отмечается существенного негативного влияния на почвенную биоту и растения (Ellis, Adams, 1961).

В Инструкции по рекультивации земель, загрязненных нефтью, введенной на предприятиях Миннефтепрома в 1987 г. (РД 39-0147103-365-86), представлены ориентировочные уровни загрязненности почв нефтью для разных ландшафтно-геохимических районов, при превышении которых необходимо проведение мелиоративных мероприятий (табл. 3.27).

Таблица 3.27

Ориентировочные уровни загрязненности почв нефтью

Группа ландшафтно-геохимических районов (по М.А. Глазговской)	Степень загрязнения	Содержание остаточной нефти, мг/кг	Степень отмирания растительности в следующем вегетационном периоде	
			травянистая	древесная
Мерзлотно-тундрово-таежные	Умеренная	Меньше 5 000–10 000	Неполное	< 50%
	Сильная	Больше 10 000	Полное	> 50%
Таежно-лесные	Умеренная	Меньше 30 000	Неполное	< 75%
	Сильная	Больше 30 000	Полное	> 75%

Сроки и этапность мероприятий по рекультивации определяются в соответствии с уровнем загрязнения в данной природной зоне

и состоянием биогеоценоза. При этом выделяются два уровня загрязнения:

– умеренное – может быть ликвидировано в ближайшие пять лет за счет процессов самоочищения, в этом случае достаточно ограничиться санитарно-гигиеническими мерами;

– сильное – может быть ликвидировано в течение более длительного времени, и для ускорения процессов требуется проведение специальных мероприятий.

Однако приводимые цифры нельзя рассматривать как допустимый уровень содержания нефти, поскольку при этом не выполняются требования, отвечающие понятию «допустимый уровень содержания» (Трофимов и др., 2000). Таким образом, допустимый уровень содержания нефти в почве следует считать таким, при котором обеспечивается выполнение почвой своих экологических функций и не происходит негативного воздействия на сопредельные среды (воздух, воду), растения и человека. Почвы следует считать загрязненными нефтью и нефтепродуктами, если концентрация последних достигает уровня, при котором начинается угнетение или деградация растительного покрова или существенная перестройка структуры растительного сообщества. При этом нарушается функционирование почвенного биоценоза: происходит резкое упрощение структуры комплекса почвенной биоты, снижается интегральная биологическая активность; падает продуктивность сельскохозяйственных земель; происходит вымывание нефтепродуктов из почв в подземные и поверхностные воды.

По мнению ряда авторов ландшафтно-литолого-геоморфологические условия, которые определяют возможность и скорость миграции нефти и сопутствующих загрязнителей в ландшафтах и переход в сопредельные среды, модифицируют особенности физико-химических и биологических свойств почв в пределах данной почвенно-биоклиматической зоны, обуславливая интенсивность трансформации или накопления компонентов нефти в почве и существенно влияя на величину предельного потенциала самоочищения. Нефтяное загрязнение отличается от многих других антропогенных воздействий тем, что оно дает не постепенную нагрузку на среду, а, как правило, «залповую», что вызывает быструю ответную реакцию

экосистемы. Механизм самовосстановления экосистем после нефтяного загрязнения очень сложный. Ликвидация последствий разливов нефти в основном проводится таким образом, что происходит необратимое уничтожение плодородного слоя почвы, например при сжигании нефти, засыпке загрязненных участков грунтом, выводе загрязненных почв в отвалы. Все это приводит к ежегодному росту непригодных земель (Головенко, Никифоров, 1991).

Таким образом, конкретное значение допустимого уровня содержания нефти в почвах с учетом отмеченных выше факторов, по всей видимости, может быть установлено только опытным путем. В связи с этим требуется углубленное изучение специфики каждого конкретного почвенно-географического района или провинции, на территории которых располагаются нефте- и газопромыслы. Следует устанавливать ПДК по нефти для конкретного района, а также разрабатывать меры по рекультивации таких территорий с учетом их специфических особенностей.

Многофазность, полидисперсность и гетерогенность обеспечивают устойчивость почв по отношению к загрязняющим веществам, которая превышает таковую для биологических и минеральных природных сред (Соколова, Мотузова, Малинина, 1991). Интегральная устойчивость геосистемы складывается из многих показателей, в которые входят оценки интенсивности процессов самоочищения от продуктов загрязнения, поступающих в воздух, поверхностные воды, почвы (геохимическая устойчивость), оценки восстановительных и защитных свойств растительности (биологическая устойчивость), а также показателей физической устойчивости литогенной основы (Букс, 1987). Этим же автором предлагается оценочная шкала литологического состава, в которой наибольшей самоочищающей способностью обладают карбонатные породы. К главным кислотно-основным буферным реакциям почв относятся растворение карбонатов и силикатов, реакции катионного обмена, растворение соединений алюминия и железа. В связи с этим понятна высокая способность к самоочищению карбонатных пород.

Основываясь на материалах полевых исследований и дешифрирования аэро- и космоснимков (Огородников, Середина, 1999), можно выделить три степени загрязнения почв нефтью:

1. Слабая степень загрязнения намечается там, где нефть прямо не попадает на почву, а приносится с паводковыми водами, которые, уходя, оставляют нефтяную пленку на поверхности почвы, воды. При этом верхний гумусовый горизонт почвы может приобретать более темный цвет из-за увеличения количества углеводов в нем.

2. Средняя степень загрязнения нефтью наблюдается при непосредственном попадании нефти на поверхность почвы при аварийных разливах, при прохождении полых вод с нефтью, при транспортировке нефти. На почве появляются нефтяные пятна, пленки, почвенные горизонты обогащаются углеводородами, ощущается нефтяной запах. При прекращении воздействия почва восстанавливает свое прежнее состояние сравнительно быстро, в течение 1–2 лет.

3. Высокая степень загрязнения нефтью наблюдается при попадании больших масс нефти на почву. Это может происходить только при аварийных разливах в процессе добычи и транспортировке нефти. В этом случае нефть сплошным слоем покрывает поверхность почвы, местами образуется плотная нефтяная корка.

Одной из актуальных задач природоохранной практики является разработка научно обоснованных нормативов допустимого содержания нефти в почве. Выявление комплекса наиболее общих и важных параметров экосистем даёт возможность оценить степень отклонения экосистемы от некоторого состояния, принимаемого условно за норму, и оценить уже имеющуюся степень нарушенности. Для целей экологического нормирования предложены следующие параметры (Снакин и др. 1993): содержание легкорастворимых солей (для слоя 0–20 см, %); величина рН почвы (*in situ*, 0–20 см); ОВП (Eh) почвы (0–20 см); содержание гумуса (0–20 см, %); водопроницаемость гумусового горизонта почвы (0–20 см, мл/мин); плотность почвы (горизонт 0–20 см, г/см²); уровень грунтовых вод (м); активная биомасса почвенных микроорганизмов (0–20 см, мг/с в 100 г почвы); фитотоксичность почвы (% к контролю); генотоксичность почвы (рост числа мутаций по отношению к контролю). Важными для эколого-химической характеристики являются также следующие показатели почв: общее содержание азота (аммонийного, нитратного и связанного с органическим веществом), питательных веществ для

растений – кальция, магния, калия, фосфора, микроэлементов, а также способность их к усвоению растениями.

Для почв в России предельно допустимые концентрации (ПДК) суммарного содержания нефтепродуктов установлены лишь в последнее время. Ранее ПДК были установлены только для бензина (0,1 мг/л) и некоторых ароматических углеводородов (бензол, кумол, стирол, альфаметилстирол, толуол и ксилолы), значения которых лежат в диапазоне 0,1–0,5 мг/кг (Другов, Родин, 2000). Эти же авторы приводят допустимый уровень загрязнения почв нефтью и нефтепродуктами. Почвы считаются загрязненными, если концентрация нефти и нефтепродуктов в них достигает уровня, при котором:

- 1) начинается угнетение или деградация растительного покрова;
- 2) падает продуктивность сельскохозяйственных земель; нарушается природное равновесие в биогеоценозе;
- 3) происходит вытеснение одним-двумя бурно произрастающими видами растительности остальных видов, ингибируется деятельность микроорганизмов, исчезают виды альгофлоры, мезофауны и т.п.;
- 4) происходит вымывание нефти и нефтепродуктов из почв в подземные или поверхностные воды;
- 5) изменяются водно-физические свойства и структура почв;
- 6) заметно возрастает доля углерода нефти и нефтепродуктов в некарбонатном (органическом) углероде почв (до 10% и более от всего органического углерода).

Некоторые авторы (Штина, Некрасова, 1988) предлагают критерием экологически допустимых нагрузок считать не дозу загрязнителя, определяемую химическими анализами, а состояние почвенной биоты. Действие и последствие нефтяного загрязнения на почвенных животных определяется, прежде всего, интенсивностью загрязнения. В зоне наиболее сильного загрязнения крупные беспозвоночные исчезают полностью, численность мелких беспозвоночных резко снижается.

Объединением «Сургутнефтегаз» был разработан стандарт (СТП 5753490–012–89), согласно которому на участках, прошедших весь цикл рекультивационных работ, содержание остаточной

нефти и бенз(а)пирена в почве не должно превышать 500 мг/кг и 20 мкг/кг соответственно (табл. 3.28).

В 1995 г. после аварийного разлива нефти в Республике Коми был принят Временный регламент приемки рекультивированных земель, в котором установлены дифференцированные значения допустимого содержания нефти в почве: для сельхозугодий – 500 мг/кг, для лесных территорий – 1000 мг/кг и для промышленных площадей – 3000 мг/кг.

Т а б л и ц а 3.28

Допустимое остаточное содержание нефти и бензапирена в различных средах после проведения рекультивационных работ

Объект исследования	Показатели	
	Остаточная нефть	Бенз(а)пирен
Почва	500 мг/кг	20 мкг/кг
Вода	0,05 мг/л	0,005 мкг/л
Донные отложения рек, ручьев	3 мг/кг	0,1 мкг/кг

Дальнейшая практика показала, что достичь требуемого Стандартом и Регламентом содержания остаточной нефти не удастся даже при активных рекультивационных мероприятиях, поскольку допустимое содержание нефти в почве (500 мг/кг) для наиболее распространенных в этом регионе торфянисто-подзолистых и торфяных почв едва выходит за рамки фоновых значений вследствие высокого содержания в этих почвах битуминозных веществ растительного происхождения.

В «Инструкции по выявлению деградированных сельскохозяйственных угодий и загрязненных земель» (1995) установлены 5 уровней загрязнения нефтью (табл. 3.29), однако в данной классификации нет градаций содержания нефти и нефтепродуктов для разных биоклиматических зон, а также дифференциации почв по гранулометрическому составу.

В общей классификации уровней загрязнения почвогрунтов нефтепродуктами (Гольдберг В.М. и др., 2001) выделяются нижний и верхний безопасный уровень содержания нефтепродуктов (табл. 3.30).

Таблица 3.29

**Уровни загрязнения сельскохозяйственных угодий нефтью
и нефтепродуктами**

Элемент, со- единение	Содержание нефти (мг/кг), соответствующее уровню загрязнения				
	1-й уро- вень допу- стимый	2-й уро- вень низ- кий	3-й уро- вень сред- ний	4-й уро- вень высо- кий	5-й уро- вень очень высокий
Нефть и нефте- продукты	< 1 000	от 1 000	от 2 000	от 3 000	> 5 000

Таблица 3.30

**Классификация уровней загрязнения почвогрунтов нефтепродуктами
(Гольдберг В.М. и др., 2001)**

Уровень загрязнения	Общее содержание нефтепродуктов в почвогрунте	
	мг/кг	%
Фоновый	До 100–500	До 0,01–0,05
Низкий	500–1 000	0,05–0,1
Умеренный	1 000–5 000	0,1–0,5
Средний	5 000–10 000	0,5–1,0
Высокий	10 000–50 000	1,0–5,0
Очень высокий	Более 50 000	Более 5,0

Нижний безопасный уровень содержания нефтепродуктов (НП) в почвогрунтах для территории России отвечает низкому (второму) уровню загрязнения и составляет 1 000 мг/кг. Ниже этого уровня в почвенных экосистемах разных природных зон происходят относительно быстрые процессы самоочищения, а негативное влияние на окружающую среду незначительно. Верхний безопасный уровень содержания НП в почвогрунтах не одинаков для разных природных условий. Он зависит от гранулометрического состава почвогрунтов (пески, супеси, суглинки, глины), их происхождения (естественные, техногенные).

Для различных природных условий авторами рекомендованы следующие верхние пределы безопасного уровня загрязнения почвогрунтов нефтепродуктами:

- мерзлотно-тундрово-таежные районы – до 1 000 мг/кг (низкое загрязнение);

- таежно-лесные районы – до 5 000 мг/кг (умеренное загрязнение);
- лесостепные и степные районы – до 10 000 мг/кг (среднее загрязнение).

Специальные мероприятия по очистке почвогрунтов от загрязнения требуются в первую очередь при высоком (10 000–50 000 мг/кг) и очень высоком (более 50 000 мг/кг) уровнях. При выборе и обосновании рациональных методов очистки загрязненных подземных вод и почвогрунтов следует ориентироваться на доведение данной очистки не до природного фона или до уровня ПДК, а до обоснованного относительно безопасного уровня, составляющего для грунтов 1 000–1 500 мг/кг, а для подземных вод – 1,0–1,5 мг/л, ниже которого очистка будет происходить уже только под влиянием естественных (природных) факторов, но под контролем человека. Несмотря на то что авторы указывают на необходимость выделения уровней загрязнения в зависимости от гранулометрического состава почв, конкретных значений в классификации не приводится. К недостаткам относится также отсутствие дифференциации на органическую и минеральную части почв; не учитывается назначение земель, к которым применимы выделенные уровни содержания нефтепродуктов.

Кроме отечественных разработок в области нормирования нефтяного загрязнения почв, большой интерес представляет опыт зарубежных исследователей. Обобщая результаты исследований, проведенных в разных странах, МакДжилл (McGill, 1977) предложил классификацию уровней загрязнения почв нефтью и выделил градации для минеральной и органической части почв (табл. 3.31).

Согласно Макджилю безопасные пределы концентрации нефти и нефтепродуктов существенно различаются в зависимости от климатических показателей территории и типов почв. В среднем безопасный уровень содержания нефти в почве – до 1 г/кг, начало серьезного ущерба – около 2 г/кг, прекращение роста растений отмечалось при содержании нефти около 3,5 г/кг почвы. В Германии и Голландии были разработаны критерии экологической оценки загрязнения почв и грунтовых вод в жилых районах (Bewertungskriterien, 1990; Brandenburgische... 1990; Neue... 1995),

где указаны допустимые концентрации нефтяных углеводородов с учетом категории земель (табл. 3.32).

Таблица 3.31
Классификация уровней загрязнения почв нефтью (McGill, 1977)

Степень повреждения	Содержание нефти в почве, мг/кг сухой почвы	
	Минеральная часть почвы	Органическая часть почвы
Легкая – умеренная: некоторое уменьшение роста растительности	5 000–20 000	40 000–150 000
Умеренная – высокая: только некоторые растения нормально развиваются, при осторожном регулировании они остаются зелеными; можно восстановить почву в течение трех лет; без рекультивации 6–10 лет	20 000–50 000	150 000–750 000
Высокая – очень высокая: нефть пропитывает почву на глубину 10 см, только очень немногие растения выживают; при правильной рекультивации почва может быть восстановлена за 3–5; без рекультивации – 20 лет	более 50 000	более 750 000

Таблица 3.32
Допустимые концентрации нефтяных углеводородов (минеральных масел) в почвах и грунтовых водах

Германия						Голландия			
Почва, мг/кг			Грунтовые воды, мкг/л			Почва, мг/кг		Грунтовые воды, мкг/л	
Категория			Категория			Допустимо	Требуется вмешательства	Допустимо	Требуется вмешательства
I	II	III	I	II	III				
300	3000	5000	500	1000	2000	50	5000	50	600

Примечание. I – водоохранные зоны, заповедники; II – древние речные долины; III – водоразделы.

Допустимый уровень загрязнения почвы нефтепродуктами в России, по данным исследований, может приближаться к 5 000 мг/кг (табл. 3.33).

**Показатели загрязнения земель органическими веществами
(Мажайский, 2008)**

Элемент	Содержание, мг/кг, соответствующее уровню загрязнения				
	1-й уровень, допустимый	2-й уровень, низкий	3-й уровень, средний	4-й уровень, высокий	5-й уровень, очень высокий
Нефть, мазут, смазочные масла	–	1 000–2 000	2 000–3 000	3 000–5 000	> 5 000

В разных странах уровень загрязнения почв и грунтов, выше которого требуются интенсивные мероприятия по санации и рекультивации почв, находится в пределах от 5 000 до 10 000 мг/кг. При загрязнении от 1 000 до 10 000 мг/кг требуются мягкие мероприятия по усилению процессов самоочищения: устранение источника загрязнения, рыхление, увлажнение, аэрация и т.д. Считается, что в течение года содержание нефтепродуктов снизится до безопасного уровня. При загрязнении выше 10 000 мг/кг требуется выбор оптимального способа рекультивации и санации (Пиковский, 1993). Относительно высокий уровень допустимых концентраций нефти в Западной Европе в определенной мере обусловлен мягким атлантическим климатом, обеспечивающим сравнительно длительный вегетационный период, в течение которого активно протекают процессы микробиологической и химической деструкции нефтепродуктов.

Таким образом, при разработке приведенных выше классификаций уровней загрязнения почв нефтью и нормативов допустимого остаточного содержания нефти в почве чаще всего учитывался один из критериев, что являлось причиной невозможности или ограниченности их применения на практике.

3.7. Охрана, санация и рекультивация почв, загрязненных нефтью

Проблема охраны почв от нефтяного загрязнения в наши дни приобретает особую актуальность. Связано это с тем, что нефть и

нефтепродукты являются самым используемым энергоносителем, применяемым в транспорте. В настоящее время большинство земель в той или иной мере загрязнены нефтепродуктами. Особенно отчетливо это выражено в тех регионах, через которые проходят нефтепроводы, а также богатых предприятиями химической промышленности, использующими в качестве сырья нефть или природный газ.

Загрязняющие почву химические вещества могут оказывать на живые организмы как прямое, так и косвенное действие (Артемьева, Жеребцов, Борисович, 1988). В первом случае они поступают из почвы в растение и нарушают его метаболизм. Отмечено нарушение фотосинтетической активности растений при значительном загрязнении почвы. Нефть и нефтепродукты поступают в клетки и сосуды растений и вызывают разнообразные токсические эффекты, нарушения метаболизма. Многочисленными работами установлено, что нефтяное загрязнение почвы нефтепродуктами приводит к замедлению роста и развития растений и почвенных водорослей, снижению урожайности сельскохозяйственных культур. Главными причинами замедленного развития растений или их гибели в результате загрязнения служат нарушения в поступлении воды, питательных веществ и кислородное голодание.

Косвенное воздействие заключается во влиянии химических веществ на свойства почвы и, соответственно, на ее плодородие. Например, отмечается нарушение структуры почвенного микробценоза и развитие фитотоксичной микрофлоры. Разливы нефти и нефтесодержащих жидкостей обычно носят локальный характер и незначительны по размерам. На загрязненных участках при наличии сплошного покрытия нефтяной пленкой вдоль линий нефтепроводов отмечается полная гибель растительности и наблюдаются процессы заболачивания. В местах активного развития эрозийных процессов обычно наблюдается дальнейшее разрушение почвенно-растительного покрова. Оно усиливается при сочетании эрозии с загрязнением. Частичное сохранение (самовосстановление) растительности наблюдается в нижней части эродированного участка.

Почвенные животные также угнетаются высокими дозами нефти. В лабораторном опыте это было показано на примере мик-

роскопических клещей *Tyrophagus putrescentiae*. В полевых экспериментах даже при дозе 8 л/м происходит полное угнетение всех зоологических групп, причем в первую очередь погибают крупные беспозвоночные, более устойчивы простейшие. Токсичным по отношению к растениям считается такой уровень содержания химического вещества в почве, при котором на 5–10% снижается урожай или высота растений. Действие на организм человека паров сырой нефти зависит от ее состава. Сами пары сырой нефти малотоксичны. Большее воздействие оказывает соприкосновение жидкой нефти с кожей, вызывая дерматиты и экземы.

Экологические последствия загрязнения почв нефтью и нефтепродуктами зависят от трех групп факторов: параметров загрязнения, свойств почвы и характеристик внешней среды. К первой группе факторов относятся химическая природа загрязняющих веществ, концентрация их в почве, срок от момента загрязнения и др. Ко второй группе факторов принадлежат структура почвы, гранулометрический состав, влажность почвы, активность микробиологических и биохимических процессов и др.

Чем крупнее частицы почвы, тем легче нефть и нефтепродукты проходят внутрь ее, в ее нижние слои. От структуры почвы также зависит степень аэрации почвы, а следовательно, интенсивность испарения и окисления нефти. Влажная почва отталкивает гидрофобные нефть и нефтепродукты, препятствуя их впитыванию.

К внешним факторам относятся температура воздуха, ветренность, уровень солнечной радиации и особенно доля ультрафиолетового излучения в свете, растительный покров и др. Чем выше температура воздуха, тем выше скорость окислительных процессов, посредством которых разлагается на воздухе нефть. Соответственно в летнее время нефть быстрее разлагается; легкие фракции испаряются, тяжелые окисляются. Зимой, при отрицательной температуре, большинство тяжелых фракций переходят в твердое состояние и вообще не окисляются, поэтому основная часть (если не все) процессов разложения нефти и нефтепродуктов происходят именно летом. Ветер обдувает верхний слой почвы свежим воздухом, создавая динамически повышенную концентрацию кислорода над ней, способствуя окислению. К тому же ветер создает токи

воздуха в воздушной системе почвы, по крайней мере той ее части, что осталась после загрязнения. Выветривание верхнего загрязненного и окисленного слоя также способствует дальнейшему очищению. Ультрафиолетовое излучение способствует окислительным реакциям и поэтому сильно ускоряет разложению нефти на поверхности земли и особенно на водных гладях. При сильном нефтяном загрязнении растительный покров обычно вымирает. Однако если загрязнение не сильно велико, то он может способствовать очищению почвы. Образующийся от него за несколько лет растительный опад создает над загрязненным слоем чистый гумусовый слой, богатый аэробной микрофлорой, которая может вести окисление лежащих ниже нефтепродуктов.

Загрязнение окружающей среды этими веществами обусловлено огромными масштабами использования нефти во всем мире. Ежегодная мировая добыча сырой нефти составляет свыше 2,5 млрд т, причем спрос на нефть продолжает расти и увеличивается в год примерно на 8%, соответственно растет и добыча нефти – в среднем на 5% в год. При добыче, транспортировке, переработке, использовании нефти и нефтепродуктов потери их составляют 50 млн т в год. Основные причины потери – аварии на нефтепромыслах, разрывы нефтепроводов (Мотузова, Безуглова, 2007). Ежегодно десятки тонн нефти загрязняют полезные земли, и до сих пор этой проблеме не оказывают должного внимания. Вместе с тем загрязнение нефтепродуктами почвы снижает ее плодородие, что является важным экономическим фактором. Таким образом, становится явной потребность в защите почвы от нефтяного загрязнения и нормирование допустимого содержания нефти в почве.

Сократить содержание нефти в почве можно двумя принципиальными методами. Первый метод заключается в очищении, тем или иным образом почвы от нефтяного загрязнения, которое уже произошло. Второй – в предотвращении попадания нефтепродуктов в почву.

Охрана почв от нефтяного загрязнения требует проведения следующих мероприятий:

- Выработка норм допустимого содержания нефти и нефтепродуктов в почве.

- Проведение анализа хозяйственно важных земель (особенно вблизи нефтепроводов, хмпредприятий, буровых установок) на содержание в них нефтепродуктов.

- Их капитальный ремонт или закрытие – в случае если ремонт невозможен (например, в случае старения или выработки ресурса), если установлено, что это предприятие, нефтепровод, буровая установка является источником нефтяного загрязнения.

- Наказание лиц, ответственных за произошедшее загрязнение.

- Проведение мероприятий по рекультивации и мелиорации земель, загрязненных нефтепродуктами.

- Многие работы посвящены вопросам трансформации нефти и нефтепродуктов в почве, самоочищению и рекультивации почв. В основном методы очистки почв основаны на способности микроорганизмов использовать углеводороды нефти в качестве источника питания и энергии. Большинство методов связано с применением микроорганизмов. В целях повышения биологической активности и ускорения минерализации углеводородов в нефтезагрязненных почвах рекомендуется применение минеральных или органоминеральных удобрений, активного ила микробиологических производств. Предлагается внесение в загрязненные почвы разного рода биологических добавок, содержащих соединения, легко используемые микроорганизмами, для ускорения окисления нефти. Предлагаются методы трансформации нефти с участием дождевых червей. Показана возможность мелиорации нефтезагрязненных почв с помощью фосфогипса – отхода производства фосфорных удобрений.

Разрабатываются методы по активации аборигенной углеводородоокисляющей микрофлоры путем оптимизации агрофизических и агрохимических свойств загрязненных почв для ускорения деградации загрязнителей.

Часто восстановить земли можно только путем удаления загрязненного почвенного горизонта вместе с нефтью. Далее может следовать или засев культурами, которые в получившихся условиях смогут дать наибольшее количество биомассы, или завоз «здоровой» земли.

Таким образом, восстановление загрязненной нефтепродуктами почвы проходит в три основных этапа: 1) удаление загрязненной

нефтью земли; 2) рекультивация нарушенного при этом ландшафта; 3) мелиорация.

На первом этапе вывозится минимальное количество загрязненной почвы и свозится в места захоронения или используется там, где от нее не требуется плодородных свойств (нанесение дамб и т.д.). На втором производится завоз нового плодородного слоя и вскрышных пород с хорошими почвообразующими свойствами, формирование нужного рельефа. Характер проведения этих работ зависит от таких факторов, как вид последующего использования рекультивируемых площадей, климат и окружающий рельеф. На третьем, соответственно, производится приспособление к сельскохозяйственному использованию, которое заключается, как правило, в обеспечении нужного водного режима, защите от эрозии, оползней и т.д. Третий этап не является обязательным, но поскольку восстановление земель производится в основном под сельскохозяйственные нужды, то он, как правило, также необходим.

3.8. Почвенно-экологический мониторинг нефтяного загрязнения

Для снижения воздействия проектируемых объектов и сооружений нефтегазодобычи на все составляющие природной среды необходимо осуществлять постоянное наблюдение и контроль за их состоянием, для этого рекомендуется проведение комплексного экологического мониторинга.

Основная цель экологического мониторинга – изучение последствий горных работ на месторождении, влияния существующих и проектируемых объектов и сооружений нефтегазодобычи, производственной и социальной инфраструктуры на природные компоненты и тенденции их изменения; выявление их причинно-следственных связей, а также прогнозирование будущего состояния природной экосистемы рассматриваемого района в зависимости от уровней добычи нефти и газа и соответствующей техногенной нагрузки.

Организация системы комплексного экологического мониторинга включает в себя мониторинг атмосферы, водных сред, почв,

биомониторинг, мониторинг ландшафта и экзогенных геологических процессов, социально-экологический мониторинг и т.д. Основными задачами экологической службы мониторинга почвенного покрова являются (Мотузова, Безуглова, 1999):

- регистрация современного уровня загрязнения почвы и изменения ее химического состава;
- определение тенденций изменения химического состава почв во времени, прогноз уровня их загрязнения в будущем; разработка рекомендаций по предотвращению или уменьшению загрязнения.

В настоящее время существуют два метода контроля: визуальный и инструментальный (физико-химические методы анализа). Визуальный метод используется для ежедневного наблюдения за состоянием земель. Инструментальный метод анализа позволяет идентифицировать токсиканты, а также дает точную количественную информацию об их содержании. Сущность визуального метода контроля заключается в осмотре месторождения и регистрации мест нарушения и загрязнения земель, оценке состояния растительности и т.д. Такие работы выполняются обходчиками и операторами. Периодичность осмотра соответствует режиму работы указанных работников.

Инструментальный метод контроля ведется на эпизодических и режимных пунктах наблюдения службой по охране окружающей среды. Эпизодические пункты определяются по необходимости для уточнения конкретного источника загрязнения по сообщениям населения, а также по требованиям вышестоящих и контролирующих организаций. Режимные пункты наблюдения устанавливаются на местах аварийных разливов. Выбирают в качестве таких пунктов также участки после засыпки шламовых амбаров и захоронения отходов, территории действующих факелов, резервуаров для хранения нефти и т.д. Отбор проб производится на пробных площадках, закладываемых так, чтобы исключить искажение результатов анализов под влиянием окружающей среды. Перспективным представляется метод оценки степени загрязнения почв нефтепродуктами с использованием диффузной отражательной ИК-спектрометрии.

Необходимо помнить, что почвенный покров является важнейшей, незаменимой оболочкой планеты, обеспечивающей стабиль-

ность существования биосферы, биологический круговорот веществ на Земле. Нефтяное загрязнение почвы, в отличие от загрязнения океана, по своим масштабам не является глобальным. Однако локальный характер его не снимает остроты вопроса рекультивации земель, пострадавших так или иначе от хозяйственной деятельности человека. В мировой литературе превращения нефтяных углеводородов в почвах и осадках рассматриваются в трех основных аспектах:

1) нефтегазопоисковое зондирование, определение восходящих потоков углеводородов в почвенном слое над залежью;

2) рекультивация почв после аварийных выбросов нефти в процессе эксплуатации нефтяных скважин и нефтепроводов;

3) утилизация технологических отходов нефтеперерабатывающих предприятий путем их аппликации на почвенный слой.

Неизбежный вынос на поверхность нефти и нефтепродуктов в результате аварий и в процессе нефтедобычи приводит к гибели растений и деградации очень неустойчивых почв Западной Сибири, ведет к общему сдвигу биосферных процессов на Земле.

4. КИСЛОТНОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВ

Почва – открытая подсистема в геохимическом ландшафте, потоки веществ и энергии в которой связаны с приземной атмосферой, растительностью, поверхностными и почвенно-грунтовыми водами. Антропогенное воздействие приводит к нарушению естественных процессов в почве. Среди актуальных проблем загрязнения окружающей среды одно из важнейших мест занимает выпадение на поверхность суши кислотных осадков. Первое место по загрязняющему действию занимают соединения серы, так как сера легко растворяется в воде и переходит в водную фазу, поступая на поверхность почвы в виде сернистой или серной кислоты. Мировая антропогенная эмиссия двуокиси серы составляет около 130 млн т в год. В центральной части нашей страны на сельскохозяйственные угодья ежегодно поступает около 0,5 млн т серной кислоты. По данным отечественных и зарубежных ученых в результате выпадения кислотных осадков увеличиваются случаи респираторных заболеваний у человека и животных, повышается коррозионный износ материалов, происходит закисление почв и замкнутых водоемов. Под воздействием кислоты в подземных водах резко повышается содержание тяжелых металлов – свинца, кадмия, цинка и особенно алюминия, который поступает через корневые системы в древесные ткани и оказывает токсическое или даже летальное действие на растения (Середина, Протопопов, 2004).

Нерациональное расходование ресурсов планеты, огромные масштабы сжигания топлива, экологически несовершенные технологии – яркие признаки бурного развития промышленности, что в итоге сопровождается химическим загрязнением воды, воздуха и почвы. Кислотные дожди – только одно из проявлений таких загрязнений. Актуальность изучения данной темы непосредственно связана с все более ухудшающейся экологической ситуацией как в нашей стране, так и во всем мире (Филаретова и др., 2012).

4.1. Общие представления о кислотных осадках

Кислотные осадки являются проблемой, которая в случае ее бесконтрольного развития может вызвать в результате существенные экономические и социальные издержки. Окисление почв и вод – это комплекс причин, исходных условий и следующих один за другим процессов в химической и биологической системах, которые мы обобщенно называем нашей окружающей средой. Часть процессов окисления являются природными, но данные изменения кислотности в системах почвы и воды ни по скорости, ни по общему охвату не могут быть сравнены с окислением, ставшим результатом собственной деятельности человека в промышленной и энергетической областях, а также в определенной части современного использования земли (Никонова, Копцик, 1999).

По словам канадского министра окружающей среды Дж. Робертса, «кислотный дождь» – одна из наиболее тяжелых форм загрязнения окружающей среды, которую только можно себе представить, опасная болезнь биосферы. Кислотные осадки потому именуют кислотными, что кислотность их выше нормальной. Кислотные дожди (или, более правильно, кислотные осадки) наносят значительный экологический, экономический и эстетический ущерб. Впервые проблема кислотных дождей стала предметом серьезного обсуждения на XXVIII Генеральной ассамблее Международного союза по теоретической и прикладной химии (ИЮПАК), проходившей в Мадриде в сентябре 1975 г. В 1983 г. вступила в силу «Конвенция о трансграничном загрязнении воздуха на большое расстояние», в которой указано, что страны должны стремиться к ограничению и постепенному уменьшению загрязнения воздушной среды, включая загрязнения, выходящие за пределы своего государства. В июле 1985 г. в Хельсинки 20 государств Европы и Канада подписали Протокол о 30%-ном снижении выбросов оксидов серы на территории этих государств или их трансграничных потоков на территории соседних государств. Проблема охраны атмосферного воздуха от загрязнений отражена и в российском законе об охране окружающей среды (2002) (Израэль, Назаров, 1989).

4.1.1. Причины образования кислотных дождей

Ежегодно в атмосферу Земли выбрасывается около 200 млн т твердых частиц (пыль, сажа и др.), 200 млн т сернистого газа (SO_2), 700 млн т оксида углерода (II), 150 млн т оксидов азота (NO_x), что составляет в сумме более 1 млрд т вредных веществ. Главными кислотообразующими выбросами в атмосферу являются диоксид серы SO_2 (сернистый ангидрид, или сернистый газ) и оксиды азота NO_x (монооксид, или оксид азота NO , диоксид азота NO_2 и др.).

Начало ощутимого влияния человека на химический состав атмосферных осадков справедливо связывают с индустриализацией общества, продолжающейся последние 100–150 лет. С промышленными выбросами в атмосферу поступает большое количество веществ, приводящих к образованию кислот, в том числе таких сильных, как серная, азотная, соляная, фтористоводородная. Выбросы хлористого водорода и фтористого водорода приурочены к специфическим видам производства (например, производство алюминия), и их влияние на химию атмосферы носит локальный характер. Выбросы оксидов серы и азота характерны практически для любой отрасли промышленности (эти вещества выбрасываются в атмосферу автомобильным транспортом, в результате деятельности металлургических предприятий и электростанций, а также при сжигании угля и древесины и т.д.). Абсолютные значения выбросов чрезвычайно велики. Они сравнимы с соответствующими природными геохимическими потоками, а на региональном уровне даже существенно превышают их (Заиков, Маслов, 1991).

Сера содержится в таких полезных ископаемых, как уголь, нефть, железные, медные и другие руды; одни из них используют как топливо, другие направляют на предприятия химической и металлургической промышленности.

Среди соединений серы, находящихся в твердом и жидком состоянии, принимаются в расчет только серная кислота и сульфаты (сульфат и гидросульфат аммония), а также морская соль.

4.1.2. Загрязнение атмосферы соединениями серы

Соединения серы попадают в атмосферу как естественным путем, так и в результате антропогенной деятельности (табл. 4.1).

Таблица 4.1

Природные и антропогенные источники загрязнений атмосферы соединениями серы (Хорват, 1991)

Источники	Количество выбросов в год	
	млн т	%
Природные	30–40	29–39
Процессы разрушения биосферы	2	2
Вулканическая деятельность	30–200	–
Поверхность океанов	60–70	59–69
Антропогенные	60–70	59–69

При отсутствии источников загрязнения диоксид серы (SO_2) встречается в атмосфере в виде ничтожных следов. Единственным крупным естественным источником диоксида серы является вулканическая деятельность. В основном SO_2 поступает в атмосферу в результате человеческой деятельности. Главная причина загрязнения им атмосферы – сжигание ископаемого топлива, которое содержит серу. В процессе горения часть серы окисляется до SO_2 . Среди используемых видов топлива первое место по поставке диоксида серы занимает каменный уголь, второе – нефть, а природный газ находится на третьем месте. Наиболее распространенными соединениями серы, поступающими в атмосферу, являются диоксид серы (SO_2), сульфиты (SO_3), сероуглерод (CS_2) и сероводород (H_2S) (Лавриненко, 1986).

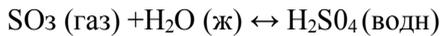
В результате антропогенной деятельности в атмосферу попадают значительные количества серы, главным образом в виде ее диоксида. Среди источников этих соединений на первом месте стоит уголь, сжигаемый в зданиях и на электростанциях, который дает 70% антропогенных выбросов. Содержание серы в угле достаточно велико. В процессе горения сера превращается в сернистый газ, а часть серы остается в золе в твердом состоянии. Содержание серы в различных видах ископаемого топлива приведены в табл. 4.2.

Содержание серы в различных видах топлива (Хорват, 1991)

Вид топлива	Содержание серы, %
Лигнин	1,1–1,6
Северный бурый уголь	2,8–3,3
Каменный уголь	1,4
Нефть и нефтепродукты	0,1–3,7

Основными источниками образования SO_2 является также металлургическая промышленность (переработка сульфидных руд меди, свинца и цинка), а также предприятия по производству серной кислоты и переработке нефти.

Основной вред окружающей среде наносит не столько сам диоксид серы, сколько продукт его окисления – SO_3 . Процесс окисления осуществляется под действием кислорода на пылеобразных частицах оксидов металлов в качестве катализаторов, в атмосферной влаге или под действием солнечного света. Газообразный SO_3 растворяется в капельках влаги с образованием серной кислоты:



4.1.3. Загрязнение атмосферы соединениями азота

Оксиды азота образуются в атмосфере как естественным, так и антропогенным путем при горении ископаемого топлива. Загрязнение атмосферы оксидами азота в целом сравнительно невелико. Однако в районах с развитой химической промышленностью имеются локальные зоны повышенного содержания NO , NO_2 в воздухе (табл. 4.3).

Основными антропогенными источниками поступления оксидов азота в атмосферу являются сжигание всех видов природного топлива (12 млн т/год), транспорт (8 млн т/год) и промышленность (1 млн т/год).

Природные источники оксидов азота – это грозовые разряды и молнии, а также биогенные вещества. Летучие органические соединения, в отличие от оксидов серы и азота, поступают в атмо-

сферу главным образом из природных источников (65% от общего количества). Основным источником этих веществ – растения, в результате жизнедеятельности которых образуются сложные органические вещества.

Таблица 4.3

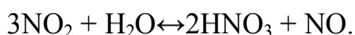
**Соединения азота и их концентрации
в приземном слое атмосферы (Хорват, 1991)**

Соединение	Концентрация азота, мкг/м ³		
	Загрязненный район	Отдаленный район	Океан
NO	5–50	0,05–0,5	0,05
NO ₂	5–50	0,2–2,0	0,2
HNO ₃	2	0,2–2	0,2
NH ₃	–	0,1–10	0,3
NO ₃	2	0,1–0,4	0,02
NH ₄	–	1,0–2,0	0,4

Монооксид азота NO образуется в малых количествах в цилиндрах двигателей внутреннего сгорания при прямом взаимодействии кислорода с азотом. В среднем выделение NO автомобилем составляет 1–2 г на 1 км пробега. Одним из важных свойств NO является его способность реагировать с кислородом с образованием NO₂:



Вследствие этой реакции некоторое количество диоксида азота присутствует в выхлопных газах двигателей внутреннего сгорания. Газообразный диоксид азота растворяется в капельках влаги с образованием азотной кислоты:



Вымывая из атмосферы H₂SO₄ и HNO₃, осадки становятся кислотными. Их pH зависит от количества как кислот, так и воды, в которой они растворены. Сильные дожди обычно менее кислотные. У туманов pH может упасть ниже всего, поскольку здесь кислоты растворены в относительно меньшем количестве влаги.

В настоящее время известно, что кислоты могут выпадать из атмосферы и без воды, сами по себе или с частицами пыли. Такие

сухие кислотные отложения могут накапливаться на поверхности растений и при смачивании небольшим количеством влаги, например при выпадении росы, давать сильные кислоты. Следовательно, к кислотным осадкам надо отнести и кислотную росу (Гинзбург, 2004). Чистая дождевая вода не является нейтральной. В отсутствие любых загрязнителей у дождевой воды обычно слабокислая реакция (pH = 5,6), поскольку в ней легко растворяется углекислый газ из воздуха с образованием слабой угольной кислоты (содержание углекислого газа в воздухе примерно 0,032% по объему или 0,046% по массе). В результате образуется слабая угольная кислота:



Таким образом, кислотными точнее называть осадки с pH 5,5 и ниже. Исходя из данных табл. 4.4 можно видеть, что наибольшим поставщиком диоксида серы (% от общего количества) являются источники выработки тепла и электроэнергии, а оксида азота (% от общего количества) – транспорт.

Т а б л и ц а 4.4

Источники загрязнённых выбросов в атмосферу (Гинзбург, 2004)

Источники	Диоксид серы (% от общего количества)	Оксид азота (% от общего количества)
Источники выработки тепла и электроэнергии	55	37
Промышленность	44	13
Транспорт	1	50

4.1.4. Распространение кислотных осадков

Кислотные осадки – не новое явление. Впервые они зарегистрированы еще в 1907–1908 гг. в Англии. К настоящему времени отмечены случаи выпадения осадков с pH 2,2–2,3. Такие значения близки к кислотности лимонного сока или бытового уксуса (Хорват, 1990). Наиболее распространены кислые осадки в северном полушарии. Здесь значительны выбросы кислых веществ и благо-

приятны условия для их мокрого осаждения в виде дождей, снега, туманов.

Длительные периоды с отрицательными температурами усугубляют продолжительность действия кислых осадков, поскольку они в значительной мере нейтрализуются аммиаком. Зимой же его выделение из почв, органики, минеральных удобрений и других источников незначительны вследствие прекращения действия микроорганизмов-аммонификаторов. Высокие уровни выпадений серы (550–750 кг/кв. км в год) и суммы соединений азота (370–720 кг/кв. км в год) в виде больших по площади ареалов (несколько тыс. кв. км) наблюдаются в густонаселенных и промышленных регионах страны. Исключением из этого правила является ситуация вокруг г. Норильска, след загрязнений от которого превышает по площади и мощности выпадения в зоне осаждения загрязнений в районе Москвы, на Урале. На территории большинства субъектов Федерации выпадение серы и нитратного азота от собственных источников не превышает 25% от их суммарных выпадений. Вклад собственных источников по сере превышает этот порог в Мурманской (70%), Свердловской (64%), Челябинской (50%), Тульской и Рязанской (по 40%) областях и в Красноярском крае (43%). В целом, на европейской территории страны лишь 34% выпадений серы имеет российское происхождение. Из оставшейся части 39% поступает от европейских стран, а 27% из прочих источников. При этом наибольший вклад в трансграничное подкисление природной среды вносят Украина (367 тыс. т), Польша (86 тыс. т), Германия, Белоруссия и Эстония.

Особенно опасной ситуация представляется в зоне гумидного климата (от Рязанской области и севернее в европейской части и всюду на Урале), так как эти регионы отличаются естественной повышенной кислотностью природных вод, которая благодаря этим выбросам еще более возрастает. В свою очередь это ведет к падению продуктивности водоемов и росту заболеваемости зубов и кишечного тракта у людей. В России очаги образования кислых осадков приходятся на Кольский полуостров, Норильск, Челябинск, Красноярск и другие районы. В наши дни в Санкт-Петербурге pH дождя колеблется от 4,8 до 3,7, в Красноярске – от

4,9 до 3,8, в Казани – от 4,8 до 3,3. В городах до 70–90% загрязнений в атмосферу, в том числе и для образования кислых осадков, поставляет автотранспорт [294].

Кислотные осадки уже являются серьезной проблемой в Северной и Центральной Европе, на северо-востоке Соединенных Штатов, на юго-востоке Канады, в некоторых районах Китая, Бразилии и Нигерии. Все большую угрозу они начинают представлять в промышленных регионах Азии, Латинской Америки и Африки и в некоторых местах на западе Соединенных Штатов. Выпадают кислотные осадки и в ряде тропических районов, где промышленность практически не развита, главным образом из-за выделения оксидов азота при сжигании биомассы. Большая часть кислотообразующих веществ, произведенных в одной стране, переносится преобладающими приземными ветрами на территорию другой. Более трех четвертей кислотных осадков в Норвегии, Швейцарии, Австрии, Швеции, Нидерландах и Финляндии приносится в эти страны ветром из промышленных районов Западной и Восточной Европы.

По оценке Национальной академии наук, ущерб от кислотных осадков в Соединенных Штатах уже составляет, по крайней мере, 6 млрд долларов в год и будет резко возрастать, если не предпринять немедленных действий (Гинзбург, 2004).

4.2. Воздействие кислых осадков на различные компоненты экосистем

4.2.1. Действие кислых осадков на почвы

По своему химическому составу, в том числе по показателю рН, почвы могут резко отличаться друг от друга. Оптимальный диапазон рН почв для жизнедеятельности большинства растений находится в пределах 5–7. Изменения рН внутри этого диапазона не вызывают какого-либо заметного снижения плодородия почв. Однако падение рН ниже 5 приводит к значительному изменению свойств почв и прогрессирующему уменьшению их плодородия.

При $pH = 3$ почвы становятся практически бесплодными. Следовательно, в наибольшей степени закислению подвержены почвы, имеющие начальную кислую реакцию. К таким почвам относятся широко распространенные кислые подзолы с $pH = 4-5$ (Соколова, Дронова, 1993).

На почвы кислые осадки оказывают наиболее ощутимое отрицательное воздействие в северных и тропических районах. В первом случае это связано с тем, что подкисляются и без того кислые (подзолистые и их разновидности) почвы (Protopopov, Seredina, Molokova, 2002). Эти почвы, как правило, не содержат природных соединений, нейтрализующих кислотность (карбонат кальция, доломит и др.). Тропические почвы хотя и имеют нейтральную и щелочную реакцию, но также не содержат веществ – нейтрализаторов кислотности в силу интенсивного и постоянного промывания дождями.

Попадая в почву, кислые осадки увеличивают подвижность и вымывание катионов, снижают активность редуцентов, азотфиксаторов и других организмов почвенной среды (Заиков, Маслов, 1991). При pH , равной 5 и ниже, в почвах резко увеличивается растворимость минералов, из них высвобождается алюминий, который в свободной форме ядовит. Кислые осадки также повышают подвижность тяжелых металлов (кадмия, свинца, ртути). В ряде мест кислые осадки и продукты их действия (алюминий, тяжелые металлы, нитраты и др.) проникают в грунтовые воды, а затем в водоемы и водопродную сеть, где также способствуют высвобождению из труб алюминия и других вредных веществ. Результатом этого является ухудшение качества питьевой воды.

Происходящие в составе почвы изменения могут преобразовывать состав микроорганизмов в почве, воздействовать на их активность и тем самым влиять на процессы разложения и минерализации, а также на связывание азота и внутреннее закисление. Несмотря на выпадающие кислотные осадки, почва обладает способностью к выравниванию кислотности среды, т.е. до определенной степени она может сопротивляться усилению кислотности. Сопротивляемость почвы определяет, как правило, наличие известняковых и песчаниковых пород (в состав которых входит карбонат

кальция CaCO_3), которые в результате гидролиза имеет щелочную реакцию (Никонова, Копчик, 1999).

4.2.2. Действие кислых осадков на водные экосистемы

Практически одновременно с закислением осадков был отмечен феномен закисления воды озер. Впервые это явление в широких масштабах было обнаружено в Швеции и Норвегии, а затем и в США и Канаде. Причиной закисления вод озер является поступление на площадь водосбора озера кислот, как с осадками, так и в результате сухого поглощения. Попадая в водные источники, кислые осадки повышают кислотность и жесткость воды. Многие гидробионты очень чувствительны к изменению этих показателей.

В водных экосистемах кислотные осадки вызывают гибель рыб и других водных обитателей. Подкисление воды рек и озер серьезно влияет и на сухопутных животных, так как многие звери и птицы входят в состав пищевых цепей, начинающихся в водных экосистемах (Башкин и др., 1998).

При pH водной среды ниже 6 обычно сильно подавляется деятельность ферментов, гормонов и других биологически активных веществ, от которых зависит рост и развитие организмов. При этом взрослые организмы менее зависимы от pH среды. В данном случае гибель чаще наступает не от прямого действия загрязнителей на организмы, а через невозможность их размножения. Когда pH снижается до 6,5–6,0, погибают многие моллюски, ракообразные, гибнет икра земноводных. При pH, равном 6,0–5,5, гибнут наиболее чувствительные планктонные организмы и насекомые, сиговые рыбы, форель, хариус, лосось, плотва, окунь и щука. Рыба гибнет не только от прямого действия кислоты. Вытесненный из горных пород и донных отложений подвижный алюминий повреждает жаберный аппарат. Из-за нарушения кальциевого равновесия рыба теряет способность к воспроизводству. При pH менее 5,5 мхи и нитчатые водоросли вытесняют основную растительность водоема, иногда в воду даже переселяется сфагновый мох – обитатель суши. При pH

ниже 4,5 в воде озер вымирают микроорганизмы, развиваются анаэробные процессы с выделением метана и сероводорода.

В настоящее время на Земле насчитываются тысячи озер, в значительной мере лишившихся своих обитателей. Около 20% рек и озер Швеции, Норвегии и Канады (а это несколько десятков тысяч) потеряли более половины обитающих в них организмов. Так, в Швеции в 14 000 озер уничтожены наиболее чувствительные виды, а 2 200 озер практически безжизненны. В США около 1 000 озер заметно подкислено, а более 3 000 имеют кислотность, неблагоприятную для многих обитателей. Ярким примером негативного воздействия кислотных осадков на природные экосистемы является закисление озер. Особенно интенсивно оно происходит в Канаде, Швеции, Норвегии и на юге Финляндии (табл. 4.5).

Т а б л и ц а 4.5

Закисление озер в мире (Башкин, Козлов и др., 1998)

Страна	Состояние озер
Канада	Более 14 тыс. озер сильно закислены; каждому седьмому озеру на востоке страны нанесен биологический ущерб
Норвегия	В водоемах общей площадью 13 тыс. км ² уничтожена рыба и еще на 20 тыс. км ² – поражена
Швеция	В 14 тыс. озер уничтожены наиболее чувствительные к уровню кислотности виды; 2 200 озер практически безжизненны
Финляндия	8% озер не обладают способностью к нейтрализации кислоты. Наиболее закисленные озера в южной части страны
США	В стране около 1 тыс. подкисленных озер и 3 тыс. почти кислотных (данные фонда охраны окружающей среды). Исследования АООС в 1984 г. показали, что 522 озера имеют сильную кислотную среду и 964 находятся на грани этого

Что касается состояния рек и озер России (Хотунцев, 2002), то качество воды большинства водных объектов в течение всех последних лет наблюдений и контроля со стороны Госкомэкологии не отвечает нормативным требованиям из-за сильного загрязнения промышленными сточными водами. Все основные реки России и их крупные притоки оцениваются как «загрязненные» или «сильно загрязненные». При таком положении кислотные осадки мало изменяют качественные характеристики воды.

4.2.3. Действие кислых осадков и атмосферных загрязнений на леса

Колоссальный вред кислые осадки или компоненты, их образующие, оказывают на леса. Механизм влияния в данном случае, пожалуй, наиболее многообразен. Кислые осадки способствуют выщелачиванию из растений элементов – биогенов (особенно кальция, магния и калия), сахаров, белков и аминокислот. Они повреждают защитные ткани, увеличивают вероятность проникновения через них патогенных бактерий и грибов, способствуют появлению вспышек численности насекомых. Конечный результат таких воздействий – снижение фитоценозами продуктивности, а нередко и их массовая гибель.

В результате закисления в почве происходит растворение питательных веществ, жизненно необходимых растениям; эти вещества выносятся дождями в грунтовые воды. Одновременно выщелачиваются из почвы и тяжелые металлы, которые затем усваиваются растениями, вызывая у них серьезные повреждения. Используя такие растения в пищу, человек также получает вместе с ними повышенную дозу тяжелых металлов (Никонова, Копчик, 1999).

Появляется все больше данных об отрицательном влиянии кислых осадков на растения через почву. Это влияние наиболее ощутимо в результате подвижности алюминия и тяжелых металлов. Свободный алюминий повреждает молодые корни, создает очаги для проникновения в них инфекций, а также вызывает преждевременное старение деревьев (болезнь Альцгеймера). Наиболее сильно повреждаются хвойные леса. Это в первую очередь связано с большой продолжительностью жизни их хвои, что способствует накоплению в ней токсикантов. Первым признаком поражения хвойных лесов газами и кислыми осадками является сокращение сроков жизни хвои и уменьшение ее размера. Наиболее сильно повреждаются леса в тундровых условиях (на бедных почвах, в гористых местностях, в зоне туманов и т.п.). Кроме хвойных, высокой поражаемостью отличаются также бук, граб и другие твердолиственные виды. Очень высокой чувствительностью к загрязнению атмосферы характеризуются многие виды лишайников.

Они обычно первыми исчезают из экосистем и являются индикаторами неблагоприятного состояния среды.

Большие площади пораженных и погибших от загрязнения атмосферы почв лесов имеются в ФРГ, Швеции, Финляндии, Австрии, Польше, Канаде, на севере США и в других регионах. В ФРГ массовое поражение лесов зарегистрировано в начале 1980-х гг. В хвойных лесах, особенно пихтовых, повреждения отмечались у 60–70% деревьев, а в среднем у 10% всех видов древесных растений. В России повреждено около 1,5–2 млн га лесов. Основные очаги поражения расположены в районе Норильска, Мончегорска, Братска (Хотунцев, 2002). В последнее время много внимания уделяется поражению лесов в результате совместного действия традиционных загрязнителей (SO_2 , NO_2) и озона. Последний является в основном продуктом фотохимического смога. В его присутствии интенсивно разрушается хлорофилл как в результате прямого влияния, так и через ускорение расходования витамина С, который является важным агентом защиты хлорофилла от окисления.

4.3. Изменение почв под воздействием кислых осадков в условиях модельных лабораторных и полевых экспериментов

4.3.1. Методологические подходы и методы проведения модельных опытов

В настоящее время весьма дискуссионным остается вопрос методики проведения экспериментов по влиянию кислых осадков на почвы. Полевые и лабораторные модельные эксперименты, используемые исследователями для изучения механизмов взаимодействия твердых и жидких почвенных фаз с модельными кислыми осадками, при всем их разнообразии можно разделить на несколько групп (Соколова, Дронова, 1993).

Одни из опытов осуществляются в лабораторных условиях, и результаты подобных исследований наиболее часто встречаются в

литературе, другие опыты проводятся в полевых условиях. Результаты второй группы модельных экспериментов в литературе встречаются довольно редко. Каждая группа методик имеет свои достоинства и недостатки, которые заключаются в следующем.

Согласно методикам первого типа большая часть лабораторных экспериментов, в которых моделируют влияние кислых метеорных вод на химические свойства почв, представляет собой опыты в колонках или монолит-лизиметрах с почвенными образцами, через которые пропускают определенное количество модельных кислых осадков. Достоинством метода служит то, что он позволяет исследовать химический состав фильтрата, просачивающийся через образец, как правило, с ненарушенным сложением и структурой. В большинстве случаев образец отбирается из одного горизонта. Недостаток методики заключается в отсутствии растительного покрова, что не дает возможности учитывать его влияние на процессы выщелачивания элементов из образца и позволяет наблюдать изменения показателей химических свойств почвенной толщи только в пределах одного генетического горизонта.

Другая методика проведения модельного эксперимента по взаимодействию почв с кислыми метеорными водами заключается в том, что образец почвы помещают в сосуд и однократно или многократно обрабатывают модельными кислыми растворами. К недостаткам метода следует отнести отсутствие учета растительности и использование образцов с нарушенным сложением и структурой.

Третьим методическим приемом экспериментального моделирования взаимодействия почв с кислыми осадками является полив исследуемого участка почвы раствором кислоты в полевых условиях. Преимуществом последнего приема служит возможность наблюдать изменение почвенных свойств в пределах всего почвенного профиля с учетом влияния на каждый горизонт раствора, вытекающего из вышележащей толщи. При этом почвенные горизонты, подвергающиеся воздействию модельных кислых осадков или просачивающихся из вышележащей почвенной толщи кислых фильтратов, имеют естественные структуру и сложение.

Необходимо также иметь в виду, что большинство модельных экспериментов проводили в условиях отсутствия растительности,

которая в естественной обстановке поглощает из почвы значительное количество соединений азота, серы и оснований. Поэтому вынос этих компонентов с дренажными водами в модельных экспериментах обычно выше, чем в природной обстановке.

Поэтому ещё одним преимуществом третьего приема служит присутствие естественных растительных сообществ в пределах экспериментальной площадки на протяжении всего времени проведения модельного эксперимента.

При интерпретации результатов модельных экспериментов следует учитывать зависимость результатов не только от значения рН, но и от разновидности аниона кислоты. В частности, многие почвы обладают способностью к обменному и необменному поглощению некоторых анионов (сульфатов, фосфатов и т.д.), что существенно влияет на сорбционные свойства почв и на характер изменений почвенных характеристик под влиянием кислоты.

Т.А. Соколова и Т.Я. Дронова (1993) на основании проведенных модельных полевых и лабораторных экспериментов с кислотным загрязнением выявили следующие закономерности. Значимые изменения в свойствах почв регистрируются при воздействии кислых растворов с $\text{pH} < 3,5$. В результате взаимодействия почвы с кислыми растворами происходит снижение рН почвы, измеряемое в зависимости от буферности почвы и концентрации кислоты величинами от десятых долей до 1–2 единиц рН. Основным механизмом взаимодействия почвы с кислотой является реакция ионного обмена, в результате которой обменные Са, Mg, Mn в ППК замещаются протоном. В органогенных горизонтах происходят также реакции протонирования растворимых органоминеральных комплексов и аминогрупп в твердой фазе. Под влиянием растворов HCl и HNO₃ емкость катионного обмена почвы может снижаться на 20–60%; при воздействии раствора H₂SO₄ это явление может и не наблюдаться, если почва обладает способностью к поглощению сульфат-иона. При длительном воздействии концентрированной кислоты (рН 2) в почвах происходит мобилизация и миграция по профилю несиликатных соединений Fe и Al, растворение прослоек гидроксида Fe и Al и в минералах группы почвенных хлоритов. В результате концентрация Al в растворе может сильно повышаться (до 120 мг/л).

Воздействие кислых растворов вызывает снижение миграционной способности органического вещества и нитрификационной способности почв.

4.3.2. Влияние разлива серной кислоты на экологические функции почв (по материалам исследований В.П. Серединой, Н.Ф. Протопопова, 2004)

Серная кислота попадает в почву не только в виде кислотных осадков, но и в результате аварий на предприятиях. Так, в декабре 1996 года в г. Томске возникла чрезвычайная ситуация, связанная с утечкой концентрированной серной кислоты на территории предприятия «РОЛТОМ». Разлив 92%-ной концентрированной серной кислоты произошел из металлической цистерны, установленной на территории данного предприятия. Площадь загрязнения составила 3350 м². Сразу же после загрязнения были проведены природоохранные мероприятия. Загрязненный кислотой снег был вывезен на полигон отходов. Одновременно была предусмотрена приемная емкость, куда по дренажной сети стекали загрязненные талые воды. В почву на территории загрязнения была внесена известь. В ходе исследования почв составлена карта, отражающая характер и степень загрязнения территории (Серединая, Протопопов, 2004).

Для своевременного предотвращения негативного воздействия кислоты на биогеоценозы необходимо знание потенциальных возможностей почвы в нейтрализации кислоты, изучение тенденций изменения ее свойств под влиянием техногенного загрязнителя. Многие специалисты, занимающиеся этой проблемой, проводили исследования только в рамках модельных опытов с искусственным загрязнением образцов почв кислотой. Такие эксперименты являются лишь отдельными аналогами процесса взаимодействия кислоты и почвы. Изменение почвы как среды обитания в процессе ее антропогенного закисления, произошедшего в результате аварийного разлива серной кислоты в естественных условиях, определило необходимость исследования трансформаций свойств, а также

динамики изменения отдельных параметров химического состояния почв в результате воздействия техногенного загрязнителя не только в момент загрязнения, но и в последствии (через пять лет). Методика исследования включала сопряженный анализ фоновых и загрязненных серной кислотой серых лесных почв. С этой целью было заложено четыре разреза. Первый разрез – фоновый – был заложен за границей разлива серной кислоты, второй – на территории загрязнения в год разлива серной кислоты (1996 г.), третий – через год на техногенно загрязненной территории (1997 г.), четвертый – через пять лет (2002 г.) после разлива серной кислоты. Для статистической оценки последствия разлива серной кислоты через пять лет после аварии проведен отбор проб на фоновой территории и на территории, подвергшейся загрязнению (Середина, Протопопов, 2004).

Общей особенностью строения техногенных геохимических ореолов в почвах является их приуроченность к самому верхнему почвенному горизонту, выступающему в качестве механического барьера. Далее техногенные элементы включаются в радиальные (вертикальные) и в латеральные (горизонтальные) миграционные потоки, зависящие от общей ландшафтно-геохимической обстановки и наличия на путях миграции геохимических барьеров.

Сопряженный анализ показал, что в серой лесной почве фоновой территории (не загрязненной серной кислотой) в верхних горизонтах не содержится сульфат-иона. Небольшое его количество отмечается в нижележащих горизонтах, что объясняется обогащенностью почвообразующих пород минеральными и подвижными формами серы. Поступление в почву загрязняющих веществ, связанных с разливом серной кислоты, существенно изменяет картину распределения сульфат-иона (рис. 4.1).

Во-первых, в верхней части почвенного профиля наблюдается интенсивное накопление загрязнителя, обусловленное закреплением его в гумусовом горизонте, где в различных условиях работают сорбционный и биогеохимический барьеры. Об этом свидетельствуют и экспериментальные данные: максимальные концентрации (14 078 мг/кг почвы) сульфат-иона в момент загрязнения отмечаются в верхнем гумусово-аккумулятивном горизонте A_1 , т.е.

горизонте, в значительной степени обогащенном органическим веществом. Это подтверждается данными, указывающими на то, что основное количество серы закрепляется в органическом веществе почв за счет С-связей.

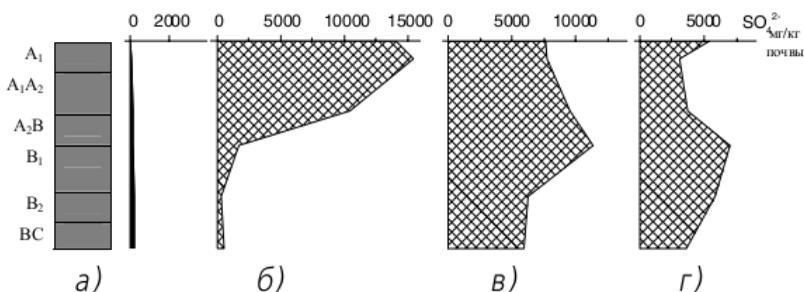


Рис. 4.1. Распределение сульфат-иона в профиле серых лесных почв: а) фоновая; б) загрязненная серной кислотой (в момент разлива); в) загрязненная серной кислотой (в последствии, через год); г) загрязненная серной кислотой (в последствии, через пять лет)

Во-вторых, количество сульфатов техногенного происхождения в иллювиальном горизонте B_1 в момент загрязнения представлено относительно небольшими величинами (1 728 мг/кг почвы). Из экспериментальных материалов следует, что в начальный период загрязнения наиболее значительно процесс закисления проявляется в поверхностных горизонтах почв (приблизительно до глубины 40 см).

В зависимости от продолжительности и интенсивности развития загрязнения техногенные компоненты в том или ином количестве проникают в нижележащие горизонты – A_2B_1 и B_1 . Через год после разлива серной кислоты в условиях периодически промывного водного режима, характерного для серых лесных почв, сульфаты выносятся из верхних горизонтов в нижележащие. В результате элювиально-иллювиальных процессов в горизонте A_1 содержание сульфатов уменьшилось почти в 2 раза, в то время как максимальное количество SO_4^{2-} сосредоточено в горизонте B_1 (11 328 мг/кг почвы). Увеличение количества сульфат-иона в горизонте B_1 серой лесной почвы связано с тем, что иллювиальный горизонт является в данном случае геохимическим барьером, пре-

пятствующим проникновению кислоты вглубь профиля. Можно предположить, что процесс адсорбции сульфат-иона протекает по-разному как в различных типах почв, так и в различных генетических горизонтах. Как известно, наиболее интенсивно поглощают сульфат-ион содержащиеся в почвах гидроксиды железа и алюминия, которые в значительных количествах присутствуют в иллювиальных горизонтах и которые были хорошо диагностированы нами при морфологических исследованиях.

Совершенно иная картина изменения содержания сульфатов наблюдается в серой лесной почве, загрязненной серной кислотой, в последствии. В целом концентрация сульфатов в профиле данной почвы через пять лет после разлива серной кислоты снизилась почти в три раза по сравнению с таковой в момент аварии. Количество сульфат-иона в горизонте A_1 представлено небольшими величинами (5383 мг/кг почвы). Абсолютный минимум концентрации техногенного компонента (3059 мг/кг почвы) наблюдается в элювиальном горизонте A_1A_2 . Несколько повышенным содержанием сульфат-иона по сравнению с элювиальными горизонтами характеризуются иллювиальные горизонты B_1 , B_2 – 7 026–5 900 мг/кг почвы. Среднестатистические показатели свидетельствуют о том, что разница между содержанием сульфат-иона в образцах верхних горизонтов серых лесных почв, загрязненных серной кислотой (в последствии, через пять лет) и их фоновыми аналогами все еще значительна и достоверна.

В результате разлива серной кислоты значительно изменились кислотно-основные свойства почв (табл. 4.6). Загрязнение серной кислотой привело к закислению верхних горизонтов исследуемых почв, что отрицательно сказалось на жизненном состоянии и структуре биогеоценоза.

Такое заметное снижение значений актуальной кислотности может быть связано не только с поступлением кислоты и выносом щелочных компонентов, но и с тем, что на момент взятия образцов в них осталось некоторое количество не успевшей вступить в буферные реакции серной кислоты.

Таблица 4.6

**Влияние разлива серной кислоты на свойства исследуемых почв
(Середина, Протопопов, 2004)**

Горизонт	Глубина, см	Гумус, %	Обменные катионы, мг-экв/100 г		Нг., мг-экв/100 г	V, %	рН водной	рН солевой
			Ca ²⁺	Mg ²⁺				
Серая лесная деградированная почва (фон), разрез 1								
A	0–10	3,0	15,2	3,6	1,4	93	6,3	5,7
A ₁ A ₂	20–30	1,1	8,6	4,6	1,9	87	6,4	5,0
A ₂ B ₁	40–50	0,6	14,0	2,0	1,8	89	6,6	4,5
B ₁	70–80	0,6	11,4	4,0	1,6	92	6,4	4,2
B ₂	100–110	0,4	15,5	2,9	1,3	93	6,2	4,8
Серая лесная деградированная почва, загрязненная H ₂ SO ₄ (в момент разлива), разрез 2								
A ₁	0–10	1,9	16,8	16,8	37,4	47	2,9	2,6
A ₁ A ₂	20–30	1,7	12,8	15,5	41,1	41	2,7	2,4
A ₂ B	40–50	0,7	15,4	7,6	29,4	41	2,9	2,5
B ₁	70–80	0,7	11,0	7,0	4,8	70	4,4	3,5
B ₂	100–110	0,6	11,4	3,0	2,1	87	5,5	4,0
BC	120–130	0,3	9,0	5,0	1,8	90	6,3	4,4
Серая лесная деградированная почва, загрязненная H ₂ SO ₄ (в последствии через год), разрез 3								
A ₁	0–10	1,6	8,6	5,8	7,9	64	3,0	3,1
A ₁ A ₂	20–30	1,6	6,4	5,8	7,3	62	3,1	3,1
A ₂ B	40–50	1,7	6,5	1,9	9,2	47	3,1	3,4
B ₁	70–80	0,5	7,2	2,8	9,5	51	3,2	3,9
B ₂	100–110	0,6	8,1	2,2	7,4	58	3,5	3,5
BC	120–130	0,2	9,2	0,8	7,0	59	3,5	3,5
Серая лесная деградированная почва, загрязненная H ₂ SO ₄ (в последствии через 5 лет), разрез 4								
A ₁	0–10	1,4	12,2	6,1	3,4	84	4,2	4,0
A ₁ A ₂	20–30	1,1	8,2	6,1	2,7	84	4,0	3,9
A ₂ B	40–50	0,6	10,2	7,2	4,3	82	4,3	3,5
B ₁	70–80	0,3	12,2	9,3	5,3	78	4,5	3,9
B ₂	100–110	0,3	10,2	6,1	4,5	78	4,3	3,9
BC	120–130	0,2	8,2	4,3	3,7	77	3,9	3,7

Потенциальная кислотность позволяет получить представление об общем содержании кислотных компонентов в почвах. В рамках потенциальной кислотности определялись: рН солевой суспензии

и гидролитическая (Нг) (рН-зависимая). По величине рН солевой вытяжки фоновую почву можно отнести к почвам со слабокислой реакцией среды. Под воздействием техногенного загрязнителя кислотность почв очень резко возрастает (значения рН солевой вытяжки в загрязненных вариантах составляет 2,6 ед.). Процесс подкисления обусловлен поглощением почвой ионов водорода кислоты.

По мнению М.И. Макарова, Н.П. Недбаева (1994), процессы, способствующие задержанию ионов, многообразны и включают в себя адсорбцию сульфатов, протонирование органических кислот, выветривание минералов и адсорбцию водорода из почвенного поглощающего комплекса. Последний процесс утилизации свободных ионов в почве наиболее эффективен и приводит к существенным изменениям кислотно-основных свойств почвы. При усиленном кислотном воздействии наиболее значительным процессом становится выветривание минералов, связанное с кислотным гидролизом первичных минералов (Середина, Протопопов, 2004).

Через год после разлива серной кислоты величина рН солевой суспензии повышается, но незначительно (табл. 4.6). Однако через пять лет после аварии среднестатистические показатели величин актуальной и потенциальной кислотности верхних горизонтов исследуемых почв указывают на то, что реакция среды сдвигается в сторону подщелачивания (чему способствовало, прежде всего, известкование почв), и по величине рН водной и солевой суспензии загрязненные варианты исследуемых почв приближаются к фоновым.

Как известно, гидролитическая кислотность почв (Нг) обусловлена ионами водорода, которые очень прочно удерживаются коллоидным комплексом и могут быть вытеснены гидролитически щелочной солью (1 М CH_3COONa). В отсутствие обменной кислотности она не вредна растениям, так как ионы водорода гидролитической кислотности малоподвижны. В верхнем горизонте серых лесных почв фоновой территории гидролитическая кислотность представлена небольшими величинами (1,4 мг-экв/100 г почвы), что вполне согласуется с данными для аналогичных почв юга Западной Сибири. Максимальные значения гидролитической кислотности незагрязненных почв приурочены к горизонтам A_1A_2

и A_2B_1 , что можно объяснить снижением содержания в этих горизонтах значений рН, гумуса и илстых частиц (Середина, Протопопов, 2004).

В момент разлива серной кислоты значения Нг увеличиваются более чем в 25 раз по сравнению с фоном, достигая в элювиальном горизонте A_1A_2 41,1 мг-экв/100 г почвы, что связано с повышенным поступлением ионов водорода в почву.

Через год после разлива серной кислоты в результате проведенного известкования величина гидролитической кислотности значительно понижается и составляет 7,9 мг-экв/100 г почвы. В последствии, через пять лет после аварии, значения гидролитической кислотности приблизились к почвам фоновых вариантов. В результате статистического анализа выявлено, что величина гидролитической кислотности в поверхностных образцах серых лесных почв, загрязненных серной кислотой (в последствии, через пять лет), хотя и значительно уменьшилась, но все-таки еще достоверно отличается от фона.

Катионообменные свойства почв тесно связаны с наличием отрицательных зарядов на поверхности минеральных и органических компонентов почвенного поглощающего комплекса (ППК). Отрицательные заряды ППК компенсируются положительно заряженными противоионами – обменными катионами. Сумма обменных катионов будет тем больше, чем выше содержание гумуса и тяжелее гранулометрический состав. Величина обменных катионов подчеркивает подтиповые различия серых лесных почв (Середина, Протопопов, 2004).

Так, в поверхностном горизонте A_1 фоновой серой лесной почвы сумма обменных катионов составляет 18,8 мг-экв/100 г почвы. В соответствии с элювиально-иллювиальной дифференциацией в распределении обменных катионов по профилю почв можно наметить два максимума, соответствующие перегнойно-аккумулятивному и иллювиальному горизонтам, обогащенным органическими и минеральными коллоидами; меньшие величины наблюдаются в элювиальных горизонтах. В результате разлива серной кислоты величина поглощенных оснований в момент загрязнения серых лесных почв почти в два раза превышает содержание обменных

катионов на фоновой территории, достигая максимального значения в гумусовом горизонте (см. табл. 4.6). Можно предположить, что увеличение суммы обменных оснований в техногенно загрязненных почвах связано с дополнительным переходом катионов в обменные позиции с позиций, ранее заблокированных гидроксидами железа и алюминия, растворяющихся при подкислении почвенного раствора. Увеличение их величины под воздействием серной кислоты может быть частично связано также и с тем, что образцы данной почвы отбирались после известкования, которое способствовало насыщению почвенного поглощающего комплекса кальцием извести. Обращает на себя внимание резкое увеличение в техногенной почве содержания обменного магния: его величина в верхних горизонтах достигает значительных величин – 16,8 мг-экв/100 г почвы, что, по видимому, происходит вследствие вытеснения ионом водорода поглощенного магния и переходом его из внутренних (интермиллярных) позиций кристаллических решеток глинистых минералов на обменные. Через год после разлива серной кислоты произошло некоторое выщелачивание обменных катионов, в результате чего их сумма значительно уменьшилась.

В соответствии с суммой обменных катионов и величиной гидролитической кислотности находится и степень насыщенности почв основаниями (V). В гумусовом горизонте A_1 серых лесных почв, расположенных на фоновой территории, величина степени насыщенности достигает 93%. В момент разлива серной кислоты этот показатель снижается практически в два раза по сравнению с фоновыми аналогами, составляя в горизонте A_1 всего лишь 47%. Это свидетельствует о том, что серые лесные почвы при загрязнении их серной кислотой из разряда насыщенных основаниями переходят в разряд сильно ненасыщенных. Спустя пять лет с момента разлива серной кислоты величина степени насыщенности стабилизируется, приближаясь к характерным для данного подтипа почв интервалам.

Содержание гумуса в поверхностном горизонте A_1 серой лесной фоновой почвы в целом невысокое и составляет не более 3%. Распределение гумуса в естественных почвах носит аккумулятивный характер, и его основное количество приурочено к верхним слоям. Характер профильного распределения гумуса фоновых

почв резко убывающий. Изменение кислотно-основных свойств почв в результате разлива серной кислоты в первую очередь влияет на жизнедеятельность микроорганизмов, активизируя одни группы и подавляя другие. От концентрации водородных ионов зависит уровень ферментативной активности почв, в большей мере связанной с микробиологическими процессами. Результирующей этих процессов является изменение соотношения скоростей минерализации и гумификации растительного материала и, как следствие, темпов гумусонакопления. Если сопоставить содержание и распределение гумуса в профиле фоновой серой лесной почвы и загрязненной серной кислотой (в момент аварии), то можно видеть, что в последней количество гумуса резко уменьшается. Можно предположить, что одной из причин снижения содержания гумуса является растворение некоторых фракций гумусовых веществ под влиянием кислоты и миграция их по почвенному профилю.

В большинстве случаев более гумусированные почвы характеризуются лучшими показателями водного, воздушного и теплового режимов; при неблагоприятных условиях в большей степени способны обеспечивать растения питательными макро- и микроэлементами. Гумусовые вещества придают определенную стабильность структурному состоянию почв, сорбционным процессам и буферности. Однако результаты определения содержания гумуса, проведенные в последствии (через пять лет после разлива серной кислоты), свидетельствуют о том, что этого периода недостаточно для естественного обновления и воспроизводства почвенного гумуса.

Таким образом, при воздействии кислотных осадков на почвы существенно изменяются катионообменные свойства почв, прежде всего сумма обменных оснований, степень насыщенности основаниями и гидrolитическая кислотность. При этом большое значение в чувствительности почв к подкислению имеет их гранулометрический состав и содержание органического вещества.

4.4. Изменение свойств почв при различных кислотных нагрузках

На современном этапе антропогенные воздействия на все компоненты окружающей среды, в том числе и на естественные экосистемы, неуклонно растут. Они не ограничиваются только прямым воздействием на локальном уровне, а оказывают значительное косвенное воздействие посредством выпадения загрязняющих веществ на территории экосистем в результате трансграничного переноса. Чем выше уровень антропогенной нагрузки на экосистему, тем выше риск нарушения механизмов, обеспечивающих ее устойчивость к поступлению загрязняющих веществ.

Оценка трансформации экосистем в результате воздействия хозяйственной деятельности на окружающую среду с учетом трансграничного переноса возможна с использованием критерия «критическая нагрузка». Этот критерий оценки ущерба в рамках Конвенции о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния (КТЗВБР) определяется как «количественная оценка выражения одного или более загрязнителей, ниже которой не наблюдаются значительные вредные воздействия на определенные чувствительные элементы окружающей среды, согласно данным на сегодняшний день» (Шарыгина, 2012).

Количественная оценка величин критических нагрузок основана на определении баланса вещества в экосистеме с учетом его приходной и расходной составляющих. Превышение реальных выпадений загрязняющих веществ над критическими нагрузками и объем этих превышений является показателем состояния экосистемы. Необходимость использования методологии критических нагрузок для регулирования интенсивности антропогенных нагрузок на различных территориях объясняется предоставляемыми возможностями по установлению количественных зависимостей между уровнем выбросов, сбросов или стоков загрязняющих веществ и возникающими в окружающей среде ответными неблагоприятными эффектами и нарушениями.

Российская законодательная база также предусматривает использование критической нагрузки в качестве норматива допусти-

мого воздействия на окружающую среду. Федеральный закон «Об охране окружающей среды» предусматривает, что нормирование в области охраны окружающей среды производится с целью установления нормативов качества окружающей среды и нормативов допустимого воздействия на окружающую среду при осуществлении хозяйственной и иной деятельности, гарантирующих экологическую безопасность населения, сохранение генофонда, обеспечивающих рациональное использование и воспроизводство природных ресурсов в условиях устойчивого развития хозяйственной деятельности. При этом под воздействием понимается антропогенная деятельность, связанная с реализацией экономических, рекреационных, культурных интересов и вносящая физические, химические, биологические изменения в окружающую среду (Шарьгина, 2012).

Нормирование допустимого воздействия на окружающую среду предполагает учет допустимой нагрузки на экосистемы и другие рецепторы. Допустимой считается такая нагрузка, под воздействием которой отклонение от нормального состояния системы не превышает естественных изменений и, следовательно, не вызывает нежелательных последствий у живых организмов и не ведет к ухудшению качества окружающей среды. Таким нормативом, устанавливающим допустимую нагрузку на окружающую среду, является предельно допустимая (критическая) нагрузка.

Федеральным законом «Об охране атмосферного воздуха» предписано использование критических нагрузок в системе нормирования выбросов загрязняющих веществ в атмосферу. В законе говорится, что «норматив предельно допустимого выброса вредного (загрязняющего) вещества в атмосферный воздух устанавливается для стационарного источника загрязнения атмосферного воздуха с учетом технических нормативов выбросов и фоновое загрязнение атмосферного воздуха при условии непревышения данным источником гигиенических и экологических нормативов качества атмосферного воздуха и предельно допустимых (критических) нагрузок на экологические системы...».

При расчетах величин критических нагрузок серы и азота последовательно определяются несколько показателей, характеризующих устойчивость экосистем в отношении данного класса за-

грязняющих веществ: максимальная нагрузка по сере ($Cl(S)_{max}$); минимальная нагрузка по азоту ($Cl(N)_{min}$); нагрузка по «питательному» азоту ($Cl(N)_{nutr}$); максимальная нагрузка по азоту ($Cl(N)_{max}$).

Использование комплекса показателей обусловлено спецификой воздействия оксидов серы и азота на экосистемы, а именно: совокупным действием этих соединений как кислотных агентов и полифункциональностью поведения азота в окружающей среде (загрязняющее вещество и элемент питания одновременно) (Шарыгина, 2012).

- Максимальная нагрузка по сере определяет допустимые параметры поступления в экосистемы соединений подкисляющего действия, при котором щелочно-кислотные условия в почвах не опускаются ниже установленной для соответствующего растительного сообщества критической (пороговой) концентрации.

- Минимальная нагрузка по азоту характеризует тот наименьший уровень поступления азота, который обеспечивает сохранение продуктивности рассматриваемых экосистем.

- Нагрузка по «питательному» азоту позволяет, напротив, оценить количественно поступление азота, не вызывающее его избытка в экосистемах (эвтрофирования), что может быть причиной смены видовой разнообразия биоценозов.

- Максимальная нагрузка по азоту определяет допустимые параметры поступления в экосистемы оксидов азота, при которых не происходит падения уровня кислотности ниже критического уровня и, одновременно, сохраняется благоприятный для биоты питательный режим почв.

Расчет критических нагрузок для наземных экосистем осуществляется для всех возможных комбинаций почв и растительных видов. Принимая во внимание широкое разнообразие экосистем, величины критических нагрузок кислотности серы и азота сравниваются с поступлением этих соединений с атмосферными осадками и выявляются экосистемы, для которых величины критических нагрузок превышены.

Расчет и картографирование критических нагрузок при мониторинге атмосферных выпадений серы и азота могут быть исполь-

зованы для идентификации регионов, где современные выпадения превышают величины критических нагрузок. Устойчивость экосистем является одним из важнейших критериев их оценки с позиций взаимодействия общества с природой. В условиях растущего воздействия человека на среду его обитания все более осознается необходимость количественного определения степени этой устойчивости. В частности, с возрастанием эмиссии соединений азота и серы в атмосферу возникает необходимость количественной оценки устойчивости различных экосистем к подкислению, за меру которой берется критическая нагрузка по кислотности. Природное почвенное подкисление вызвано незамкнутостью циклов элементов в экосистеме. Основными элементами, изменения в циклах которых влияют на продукцию или редуцию кислотности, являются С, N, S и физиологически активные катионы. Избыточное (выше величины критической нагрузки) поступление подкисляющих соединений в экосистемы из атмосферы приводит к изменению геохимической обстановки, трофического статуса экосистем, высвобождению и накоплению ранее связанных токсичных элементов.

Почва представляет собой важнейший геохимический барьер на пути миграции загрязняющих веществ и, как компонент биогеоценоза, во многом определяет устойчивость экосистем к подкислению. Характер и степень проявления негативных последствий воздействия кислотных выпадений определяются, прежде всего, особенностями функционирования и емкостью буферных систем в разных почвах. Самой крупной буферной кислотнo-основной системой в почвах является почвенно-поглощающий комплекс, свойства которого определяются содержанием органического вещества и составом глинистых минералов. Интегральным показателем изменения физико-химических свойств почвы под влиянием кислотных осадков может считаться снижение значений рН почв. Кроме того, кислотные осадки вызывают увеличение обменной и гидролитической форм кислотности (Копчик, Макаров, Киселева, 1998).

Как указывают данные авторы, характер взаимодействия кислотных осадков с почвой зависит от преобладания в почвах органических или минеральных компонентов, рН и Eh почв, генетиче-

ских особенностей почв. В лесных подстилках подзолистых почв протон кислоты связывается с анионом угольной кислоты и органическими анионами. Способность почвенного раствора нейтрализовать кислоту может быть ориентировочно оценена по содержанию в растворе кальция, магния, калия.

Кислые осадки могут вызывать снижение рН почвенного раствора. Они обуславливают изменение структуры кислотности в верхних горизонтах почв, а именно повышение вклада минеральных источников кислотности по сравнению с органическими. Кислые осадки снижают насыщенность почв основаниями, способствуют выносу ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} из почвенного поглощающего комплекса.

Подкисление сопровождается повышением растворимости соединений металлов, в результате чего содержание их в растворе может возрасти до токсичных уровней. Кислые осадки ведут к повышению подвижности ионов железа и алюминия. Эти условия способствуют трансформации окристаллизованных форм оксидов железа в аморфные. Процесс закисления почв сопровождается снижением окислительно-восстановительного потенциала. В почвенном растворе при его подкислении изменяется соотношение ионов. В частности, в растворе кислых почв не только повышается общее содержание алюминия, но и увеличивается доля свободных ионов, более токсичных, чем связанные (Копчик, Макаров, Киселева, 1998).

Изменение кислотно-основных условий влияет на состояние коллоидов амфолитоидной природы, к которым относятся протеины, гидроксиды железа и алюминия. В силу изменения заряда поглощательная способность этих компонентов почвы в отношении катионов и анионов меняется. При подкислении почв поглощение загрязняющих веществ в катионной форме снижается, а в анионной форме увеличивается.

Закисление ведет к угнетению биоты. Наблюдается снижение общей численности микроорганизмов, снижение интенсивности дыхания, нарушение цикла азота. Прежде всего страдают нитрифицирующие и аммонифицирующие микроорганизмы. Грибы более устойчивы, поэтому их доля в микробоценозе возрастает. Под влиянием кислых осадков происходит снижение скорости де-

струкции растительных остатков, скорости минерализации гумуса, повышение количества фульвокислот и агрегации гуминовых кислот, уменьшение содержания водорастворимых органических веществ, изменение элементного состава гумусовых кислот

В почвах действуют механизмы сопротивления воздействию кислых осадков. Явление кислотно-основной буферности почв открыто давно. Ранние работы в этой области были посвящены преимущественно исследованию механизмов буферности почв в связи с расчетами доз извести, необходимой для нейтрализации избыточной кислотности. В последние десятилетия интерес к этой проблеме возрос в связи с воздействием кислых осадков на почвы и экосистемы в целом стран северного полушария. Кислотно-основная буферность определяется как способность почвы противостоять изменению рН при добавлении кислоты или основания. В зависимости от свойств почв и диапазона значений рН буферные реакции почвы обуславливают различные почвенные компоненты. Разработан ряд классификаций механизмов буферности почв.

Некоторые авторы (Башкин и др., 1998) полагают, что при увеличении кислотной нагрузки происходит смена реакций, протекающих с участием протона кислотных выпадений. При наличии карбонатов кислотные выпадения растворяют их, при этом карбонаты переходят в бикарбонаты, в раствор поступает дополнительное количество ионов Ca^{2+} .

При отсутствии карбонатов протон вступает во взаимодействие с глинистыми минералами, при этом идет высвобождение из структур минералов катионов I и II групп. Эта область носит название силикатной области, она соответствует диапазону рН 5,0–6,2.

При более кислой реакции (рН 4,2–5,0) протон включается предположительно в реакции катионного обмена. В результате внедрения протона в ППК в почвенный раствор поступают обменные основания.

При рН 3,0–4,2 происходит растворение алюмосодержащих минералов, освобождение мономеров Al^{3+} . Это так называемая алюминиевая область буферности почв. При рН ниже 3,0 (3,0–2,5) происходит растворение свободных несиликатных форм железа и переход в раствор ионов Fe^{3+} .

Оценка и картографирование критических нагрузок кислотных выпадений и их превышений для лесных почв европейской территории бывшего Советского Союза были проведены с помощью простого балансового метода в квадратах сети $1,0^\circ$ долготы на $0,5^\circ$ широты. Современный уровень кислотных выпадений на большей части территории России не приводит к подкислению почв, в том числе самых чувствительных песчаных подзолов. Однако высокое поступление кислотных компонентов из атмосферы на Кольском полуострове, в западных регионах России, некоторых областях Белоруссии, Украины и стран Балтии превышает их критические нагрузки и увеличивает риск повреждения лесных экосистем. Неопределенность в оценке величин критических нагрузок может быть достаточно велика благодаря неопределенности пороговых значений химических критериев подкисления почв, методов оценки и данных. Неопределенность данных обусловлена как ограниченным экспериментальным материалом, так и высоким пространственным варьированием свойств почв. Безусловно, полученные результаты являются предварительными и отражают текущее состояние проблемы оценки критических нагрузок кислотных выпадений в России. Составленные карты могут быть дополнены и уточнены по мере накопления исходных данных и совершенствования методов оценки (Башкин и др., 1998).

Соотношение основных катионов (Ca, Mg, K, Na) с алюминием, а также концентрация свободного иона Al^{3+} используются как индикаторы равновесных геохимических и биогеохимических процессов. На основании многочисленных экспериментальных данных принято, что критическое соотношение основных катионов с алюминием должно быть выше 1:1, а концентрация Al^{3+} в почвенном растворе – меньше или равна 1,8 мг/л (0,2 мг экв/л)

В зависимости от типа воздействия наиболее чувствительными элементами в наземных и водных экосистемах могут быть (Заиков, Маслов, 1991):

1) почвенные микроорганизмы и почвенная фауна, водные и донные организмы, ответственные за биогеохимические циклы (например, снижение их биоразнообразия);

2) наземная фауна и водные растения (например, снижение воспроизводства, отсутствие биоразнообразия, эвтрофирование);

3) человек, как замыкающее звено в биогеохимической пищевой цепи (например, возрастающая в кислых условиях миграция тяжелых металлов в почвах и водах приводит к их избыточному поступлению в организм человека и др.).

Как указывает Л.К. Садовникова (2006), критическая нагрузка представляет собой индикатор устойчивости экосистемы, поскольку показывает величину максимально допустимого поступления загрязняющих веществ, выше которой существует риск повреждения биогеохимической структуры и функций городской экосистемы. Путем измерения или оценки определенных звеньев биогеохимических циклов серы, азота, основных катионов и некоторых других сопряженных элементов можно определить уровень устойчивости или чувствительности как биогеохимических циклов, так и общей структуры экосистемы к поступлению подкисляющих и эвтрофирующих соединений. Может быть рассчитан критический уровень поступления кислотности и / или критический уровень поступления питательных веществ, который определяет возможность изменения биоразнообразия в экосистеме (табл. 4.7).

Таблица 4.7

Критические нагрузки по веществам, влияющие на растительность и водные экосистемы (Гинзбург, 2004)

Показатели	Критические нагрузки, т/км*год		
	Параметры		Норма
	Экологическое бедствие	Чрезвычайная экологическая ситуация	
Соединения серы	> 5	3–5	< 0,32
Соединения азота	> 4	2–4	< 0,28

Используя эти величины, можно рассчитать критическую нагрузку кислотности для каждой экосистемы на территории того или иного городского района. Расчет критических нагрузок осуществляется для всех возможных комбинаций почв и растительных видов в наземных экосистемах или водной биоте (включая рыб) и природных типов вод для водных экосистем. Принимая во внимание широкое разнообразие городских экосистем, величины

критических нагрузок кислотности, серы и азота сравниваются с поступлением этих соединений с атмосферными осадками, удобрениями, бытовыми и промышленными отходами и выявляются экосистемы, для которых величины критических нагрузок превышены. Сопоставляя величины превышений для различных территорий, можно определить такой уровень необходимого сокращения эмиссии соединений серы и азота, при котором величины критических нагрузок не были бы превышены. Это сокращение должно осуществляться как на локальном, так и на региональном уровнях, поскольку соединения серы и азота за время жизни в атмосфере могут быть перенесены на значительные расстояния (до нескольких тысяч километров).

Однако кислотные дожди в ряде случаев могут быть и полезны. В частности, они обогащают почвы азотом и серой, которых на очень больших территориях явно недостаточно для получения высоких урожаев. Если же такие дожди выпадают в районах распространения карбонатных, а тем более щелочных почв, они снижают щелочность, увеличивая подвижность элементов питания, их доступность растениям. Поэтому полезность или вредность каких-либо выпадений необходимо рассматривать конкретно и дифференцированно по типам почв (Хорват, 1990). В конечном итоге величины критических нагрузок могут рассматриваться как биогеохимические стандарты для оценки допустимого антропогенно-го воздействия на экосистемы различного уровня.

4.5. Оценка изменения почв под влиянием кислых осадков в природных условиях

Значения рН осадков можно вычислить, если достаточно точно известно содержание основных анионов и катионов (Определение кислотности... 2007). Химический состав природных вод изучается с конца прошлого столетия, что позволяет судить о кислотности дождей в период конца прошлого – начала этого веков. Расчеты показывают, что в Европе и Северной Америке в первые десятилетия XX в. осадки имели нейтральную или щелочную реакцию. Ис-

ходя из этого, некоторые исследователи считают, что в доиндустриальную эпоху значение рН осадков над континентами превышало 5,6. Основным щелочным агентом в этом случае мог быть кальций.

4.5.1. Методологические подходы к оценке изменения почв под влиянием кислых осадков в природных условиях

Самый распространенный прием оценки подкисления почв в природных условиях – сравнение данных анализов для почв определенных регионов или конкретных участков, полученных несколько десятилетий назад, с современными аналитическими данными для почв тех же территорий. Основной массив сведений, полученных таким способом, относится к подзолам, буроземам и оподзоленным буроземам Южной Швеции, некоторых регионов Германии и США, в которых наблюдается наиболее отчетливое влияние кислотных осадков на почвы и экосистемы в целом (Мотузова, Безуглова, 2007). Другим способом оценки подкисления почв является сравнение современных аналитических данных для одних и тех же почвенных таксонов, находящихся в областях, в разной степени подверженных влиянию кислотных выпадений, а также прямое изучение баланса протонов в экосистеме.

Важное практическое значение имеет разработка методов оценки устойчивости почв к подкислению. Для этих целей используют ориентировочную оценку на основании гранулометрического и минералогического состава почв, их емкости поглощения и гумусированности; оценку буферности почв в кислотно-щелочном интервале методом потенциометрического титрования; оценку буферности в кислотно-щелочном интервале по данным модельных опытов; оценку буферности почв в кислотно-щелочном интервале по данным полевых исследований.

При оценке деградации почв под влиянием подкисления важное практическое значение имеет определение следующих показателей:

1. Значение рН, до которого может быть изменена конкретная почва до появления в ней такого количества токсикантов (свинца,

кадмия, алюминия, марганца), которые вызывают сильную и нейтральную деградацию почв.

2. Значения pH, которые в данной почве резко угнетают развитие растений, биоты, приводят к нейтральной деградации водно-физических свойств почв, к недопустимой с точки зрения экологии миграции соединений в грунтовые воды.

3. Количество ионов водорода, которое может поступать в почву для достижения указанных значений pH. Очевидно, что для достижения разных степеней деградации почв требуется и различное количество поступающих в почву ионов водорода.

4. Количество лет, за которое может быть достигнута деградация почв при существующем уровне выпадения кислотных осадков (отдельно для разных почв и элементов рельефа).

5. Количество лет, за которое может быть достигнута деградация почв за счет подкисления при применении существующей системы земледелия.

6. Допустимые дозы природного и антропогенного кислотного воздействия на почву, компенсируемые естественными процессами почвообразования.

Проведённые в природных условиях наблюдения за изменением различных почвенных характеристик в районах интенсивных кислотных выпадений показывают, что изменение значений pH в водной и солевой суспензиях под влиянием кислотных осадков достигает 0,5–1 единиц pH и более. В менее кислых почвах величины pH снижаются в большей степени, чем в почвах, имеющих более низкие pH. За счет замедления процесса разложения органического вещества при подкислении в органогенных горизонтах почв возрастают запасы C и N. Подкисление вызывает весьма неблагоприятные изменения в составе почвенного раствора: если в естественных условиях кислотность почвенного раствора связана преимущественно с органическими соединениями, то в почвах, подвергающихся влиянию кислотных выпадений, главную роль играют минеральные кислоты – серная и азотная (Мотузова, Безуглова, 2007).

Широко известно, что алюминий, растворенный в сильнокислой среде, ядовит для живущих в почве организмов. Во многих почвах, например в северных умеренных и бореальных лесных зонах,

наблюдается поглощение более высоких концентраций алюминия по сравнению с концентрациями щелочных катионов. Хотя многие виды растений в состоянии выдержать это соотношение, при выпадении значительных количеств кислотных осадков отношение алюминий / кальций в почвенных водах настолько возрастает, что ослабляется рост корней и создается опасность для существования деревьев. Среди других нарушений, происходящих в почве вследствие ее подкисления, следует отметить нарушение процессов питания растений, разрушение их корневой системы.

Многообразно косвенное влияние: загрязнения выступают в роли пусковых механизмов биологических и биохимических процессов, ослабляющих растение, нарушающих его рост, повышающих чувствительность к климатическим изменениям, делающих его менее устойчивым к вредителям – грибам, бактериям, жукам и др. В то же время подкисление почвы азотнокислыми дождями стимулирует развитие лесных вредителей. Наибольший урон кислотные дожди нанесли лесам Центральной Европы, в частности, 35% лесов Германии (на площади более 2,5 млн га) повреждены ими. Ущерб от кислотных дождей для европейских лесов оценивается в 118 млн м³ древесины в год (из них около 35 млн м³ на европейской территории России). В меньшей степени от кислотных дождей страдают сельскохозяйственные растения, поскольку подкисление почв здесь можно контролировать агрохимикатами.

Количество оснований в почвенном растворе может как возрастать, так и уменьшаться, это зависит от продолжительности и интенсивности кислотных выпадений и от богатства основаниями исходной почвы (Хотунцев, 2002).

4.5.2. Изменение почв под влиянием кислых осадков, по данным наблюдений в районах их выпадения

Защелочивание среды в 80-х гг. прошлого века привело к возникновению обширных зон со средневзвешенными по объему значениями pH осадков 4,1 и ниже на северо-западе США. В то же время в северной части Германии, Нидерландах, Дании, юге Норвегии и Швеции средневзвешенная по объему осадков кислотность со-

ставляла 4,1–4,3 ед. рН. Значительная часть территории России характеризуется значениями рН снежного покрова 5,5–7,5. Области повышенной кислотности (рН = 4,5–5,5) наблюдаются в ряде промышленных районов с развитой цветной металлургией (Никель, Мончегорск, Карабаш, Челябинск, Медногорск) и нефтехимией (Пермь, Уфа). Наблюдениями Роскомгидромета установлено, что из 138 городов России очень кислые осадки с величиной рН 3,5–4,5 наблюдались в 3% случаев; рН 4,6–5,6 – 20%; рН 5,6–7,5 – 70%, более 7,5–7%. На протяжении многих лет устойчивое подкисление природных осадков наблюдается вдоль западных границ России, а также в регионах с развитой промышленностью (восток Урала, запад Таймыра, центральные районы, район оз. Байкал), где в отдельные периоды встречались осадки с рН 3,5. Основным кислотоопределяющим анионом в этих районах является сульфат-ион, хотя с 1997 г., видимо, из-за снижения валовых объемов выбросов диоксида серы, в подкислении осадков начала возрастать роль азотной кислоты (Мотузова, Безуглова, 2007).

Наибольшие в мире значения кислотности (рН = 2,25) установили в Китае в 1981 г. в районе с сильным загрязнением воздуха. Эта атмосферная вода, фактически являющаяся кислотой, представляет непосредственную опасность для окружающей среды и человека. В каждом литре содержалось около 0,3 г серной или азотной кислоты, в то время как даже используемый в хозяйстве уксус имеет рН = 2,8 (Хорват, 1990).

В Центральной Европе нанесен ущерб от окисления 1,6 акров пахотных земель и лугов. Кислотные дожди являются одним из основных факторов химического выветривания горных пород, оказывают разрушающее воздействие на памятники архитектуры. Они стали новой формой загрязнения окружающей среды. Вопрос об этих загрязнениях стал конфликтным между странами Западной Европы и Скандинавскими странами, между США и Канадой, а также Италией, с одной стороны, и Австрией, Швейцарией и Югославией – с другой. С целью решения этой проблемы в 1979 г. в Женеве была подписана конвенция, обязывающая искать пути сокращения выбросов серы в атмосферу с целью устранения кислотных осадков [294].

Результаты современных исследований по изучению почв промышленных территорий приведены в работе С.А. Чжан и др. (2008). Город Братск является крупным промышленным центром. На его территории находятся Братский алюминиевый завод (БрАЗ), Братский лесопромышленный комплекс (БЛПК), ТЭЦ, в результате работы которых в атмосферу выбрасываются большие объемы пыли, содержащей тяжелые металлы и другие загрязняющие вещества. Преобладающими компонентами пылегазовых выбросов являются фтористый водород (HF), сероводород (H₂S), сернистый газ, хлор (Cl), сульфат натрия (Na₂SO₄), метилмеркаптан, техногенная пыль, тяжелые металлы, смолистые вещества, кремний. Район расположен в пределах южной тайги Среднесибирского плоскогорья. На этой территории распространены светлохвойные сосновые и сосново-лиственненные брусничные леса на дерново-подзолистых остаточнокarbonатных и дерново-карбонатных, оподзоленных на пестроцветной карбонатной коре выветривания почвах.

Из-за близкого расположения промышленных источников происходит перемешивание пылегазовых выбросов, что усложняет установление доли участия каждого предприятия в загрязнении природной среды. Тем не менее с определенной достоверностью это удастся выявить по ведущим или характерным для каждого предприятия химическим элементам. Поступающее в природную среду через атмосферу техногенное вещество в виде пыли, обогащенной рядом химических элементов, оседает в основном в подстилке и верхнем дерновом горизонте почв (0–5; 1–10 см). Под воздействием техногенного загрязнения происходит подкисление почв, меняется состав гумуса и почвенной микрофлоры, что приводит к снижению общей устойчивости и продуктивности насаждений, произрастающих на этих почвах. При воздействии загрязненного атмосферного воздуха почва поглощает значительную часть поллютантов, при этом изменяется ее химический состав, физико-механические свойства, особенно верхних, корнеобитаемых горизонтов почвы, активность микробиологической трансформации веществ. В результате почва сама становится токсичной средой для роста и развития растений и является источником вторичного загрязнения биосферы.

Вокруг каждого промышленного объекта химические элементы накапливаются в почвах в определенных ассоциациях, отражающих специфику производства предприятия. Ввиду того, что твердое вещество выбросов алюминиевого завода в атмосферу на 60–70% состоит из оксида алюминия и на 15–20% из так называемой «анодной массы», вокруг завода образуется ареал с повышением содержания в почвах фторидов, и особенно насыщен этими элементами слой подстилки мощностью 6–8 см. Содержание здесь алюминия достигает 30–35%, а фтора – 1,5–2% от абсолютно-сухого вещества. Повышенное содержание фтора, который, как известно, отрицательно влияет на жизнедеятельность микрофлоры, замедляет процесс разложения подстилки. Поэтому её мощность значительна и равна 6–8 см, т.е. в 2–3 раза больше, чем в фоновых лесах. Наиболее характерным показателем является кислотность верхнего горизонта почвы (рН). На отдельных участках в местах выпадения осадков подкисляется верхний горизонт. Причем эта кислотность постепенно сдвигается в горизонт глубиной от 10 до 20 см. Затем с увеличением глубины более 20 см в горизонтах В и ВСк кислотность снижается, реакция почвы становится нейтральной, т.е. кислотность горизонтов почвы не отличается от кислотности почв, находящихся вне зоны промышленных выбросов. В зоне технического воздействия алюминиевого завода дождевая вода имеет слабокислую реакцию (рН от 5,4 до 6,6), а снеговая – близкую к нейтральной (рН 6,2–6,7). В зоне воздействия лесопромышленного комплекса реакция атмосферных осадков меняется на щелочную (рН до 9,0) вследствие взаимодействия газообразных веществ с твердым веществом выбросов в присутствии влаги. В результате почва воспринимает не кислотные растворы, а солевые, имеющие меньшую токсичность. Поэтому основное поражение растений связано прежде всего с прямым токсичным действием газов, а не кислот. Дожди с рН 4,3–4,5 под факелами предприятий выпадают редко.

На основании химического анализа верхних горизонтов почвы можно говорить о том, что наибольшее накопление загрязняющих веществ характерно для лесной подстилки и гумусово-аккумулятивного горизонта почвы, а в гумусово-элювиальном и элювиальном горизонте почвы в результате процессов выноса ор-

ганических и минеральных веществ количество загрязняющих компонентов существенно снижается.

В настоящее время в Украине отмечается более 11 млн га различных типов почв с повышенной кислотностью, из которых около 8 млн приходится на пашню, более 3 млн – на природные кормовые угодья. В таких почвах параллельно с закислением происходит процесс декальцинации и дегумификации, вследствие чего плодородие почв резко снижается. За последние 100 лет черноземы лесостепной зоны западных областей Украины в богарных условиях потеряли 25%, в условиях орошения – до 60% гумуса – самого ценного компонента почв. Закисление почв и их дегумификация разрушают ценную почвенную структуру, повышают уязвимость почвенного покрова по отношению к эрозионным факторам, что приводит к механическому разрушению почв, что в конечном счете может привести к деградации ландшафта в целом [294].

Наблюдения за уровнем загрязнения почв нитратами (Шарыгина, 2012) проводились на территориях Западной Сибири, Пензенской, Самарской и Свердловской областей. Превышения 1 ПДК (130 мг/кг) нитратов в почвах не установлено. В целом за пятилетний период наблюдается тенденция к уменьшению нитратов в почвах или сохранению их на прежнем уровне.

По данным Федеральной службы по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (2012), мониторинг загрязнения почв сульфатами осуществлялся на территориях Приморского края, Иркутской, Пензенской и Самарской областей. В почвах городов Иркутской области Нижнеудинска (231 и 693 мг/кг или 1 и 4 ПДК, или примерно 1 и 4 Ф, Ф 192 мг/кг) и Тайшета (340 и 530 мг/кг или 2 и 3 ПДК, или примерно 1 и 2 Ф, Ф 298 мг/кг), включая 25-километровые зоны вокруг каждого из них, отмечались повышенные массовые доли сульфатов при отсутствии их пространственной закономерности.

В среднем с 1992 по 2012 г. массовая доля сульфатов в почвах территории г. Нижнеудинск уменьшилась примерно в 2 раза. С 2000 по 2012 г. средняя массовая доля сульфатов в почвах территории г. Тайшет увеличилась в 3,6 раза. В почвах других регио-

нов наблюдаются единичные случаи превышения 1 ПДК сульфатов. Средняя массовая доля сульфатов (36 мг/кг) в почвах 50-километровой зоны от г. Находка значительно ниже 1 ПДК, хотя по сравнению с 2000 г. увеличилась примерно в 5 раз. Только максимальная массовая доля сульфатов (402 мг/кг или 2,5 ПДК) в почвах в районе г. Находка превысила ПДК.

В некоторых областях почвы содержат известняк и другие щелочные вещества, которые могут нейтрализовать кислоты. Однако кислые почвы в других районах практически не способны к нейтрализации кислот. Кроме того, повторное воздействие на любые почвы кислотных осадков может истощить содержащиеся в них вещества, нейтрализующие кислоты.

4.6. Мониторинг кислотного состояния почв и способы защиты от кислотных дождей

4.6.1. Мониторинг кислотного состояния почв

Наиболее важным вопросом является выбор показателей мониторинга почв, периодичности наблюдений и методов измерения. Перечень показателей должен быть оптимальным, обеспечивающим реальность исполнения и не вызывающим потери информации. Система показателей должна включать обязательные для всех видов почв и специфичные для почв одного или нескольких типов параметры, а также показатели, обусловленные природой загрязняющих веществ (Гришина и др., 1991). Выбираемые для мониторинга показатели должны быть по возможности просты, а методы доступны, в том числе для сравнительно небольших лабораторий, не располагающих дорогостоящим оборудованием. Необходимо отметить, что если при контроле воздуха или вод основное внимание обращается на вредные и токсичные примеси, то при почвенном мониторинге приходится контролировать многие параметры, характеризующие систему в целом, выявлять признаки, указывающие на возникновение неблагоприятных тенденций или снижение почвенного плодородия.

В связи с неблагоприятным воздействием кислотных выпадений на почвы и другие компоненты экосистем одной из существенных задач почвенно-химического мониторинга является наблюдение за изменением кислотно-основного состояния почв. Последнее может быть охарактеризовано широким набором разнообразных экстенсивных и интенсивных показателей, включая актуальную, обменную и необменные формы кислотности, степень насыщенности ППК, известковый потенциал, формы соединения Al в почвенном растворе, показатели кислотно-основной буферности почв и способности почв нейтрализовать кислоты и ряд других. Между отдельными показателями могут наблюдаться линейные или корреляционные зависимости (Садовникова, 2006).

Выбор системы показателей, наилучшим образом отвечающий задачам мониторинга кислотно-основного состояния почв, представляет собой сложную задачу, которая в разных национальных и международных программах решается по-разному. В руководстве, разработанном специалистами Скандинавских стран, обязательная программа мониторинга кислотно-основных характеристик почв включает определение следующих показателей: pH водной и солевой суспензий, обменной кислотности, обменных оснований, степени насыщенности ППК. Эти показатели рекомендуется определять ежегодно в верхнем минеральном горизонте и раз в 5 лет – в нижележащих. Обязательная программа предусматривает также ежемесячный отбор растворов с определением в них сульфатов, N нитратов, аммонийного азота, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Mn^{2+} , Fe^{3+} , СГ, сульфат-иона, растворенного органического вещества, суммарного содержания Al и наиболее лабильных его форм, величины pH, щелочности и электропроводности.

Трудности в выборе показателей мониторинга кислотно-основного состояния почв связаны с рядом причин, в том числе и с природой самих показателей. Например, такой широко распространенный и легко определяемый показатель, как pH, не всегда отчетливо изменяется при воздействии на почву кислотных выпадений за счет буферных свойств почв. Несколько более стабильным в этом отношении показателем является обменная кислотность, но при анализе изменения этой характеристики следует иметь в виду возможность перехода обменных форм кислотности в необменные за счет

полимеризации гидроксикатионов Al в межпакетных промежутках трехслойных лабильных глинистых силикатов (Гришина и др., 1991).

Некоторые авторы рекомендуют оценивать степень подкисления почвы по снижению способности почвы нейтрализовать кислоты (СПНК), считая этот показатель наиболее фундаментальным и информативным. Однако полное определение СПНК с учетом химического состава твердой фазы почв и почвенного раствора достаточно длительно и трудоемко. При ускоренном определении этой характеристики по кривым потенциометрического титрования учитывается только та часть СПНК, которая обеспечивается быстро идущими реакциями растворения карбонатов, протонирования-депротонирования зависящих от pH обменных позиций и ионного обмена (Соколова, Дронова, 1993).

Еще одна трудность при выборе показателей мониторинга кислотно-основного состояния почв связана со значительным пространственным и сезонным варьированием большинства показателей. В существующих руководствах по почвенно-химическому мониторингу к этому вопросу нет единообразного подхода. В рекомендациях, разработанных специалистами скандинавских стран, в каждый срок наблюдений рекомендуется отбирать с заранее выбранных экспериментальных площадок размером 20×20 или 40×40 м по 2–6 смешанных образцов из каждого исследуемого горизонта, причем каждый смешанный образец составляется из 15–20 индивидуальных проб. Чтобы избежать сезонного варьирования показателей, брать образцы рекомендуется в один и тот же период года – в конце июля – августе.

Наблюдения за химическим составом и кислотностью осадков в России ведут 131 станция, отбирающие на химический анализ суммарные пробы, и 108 пунктов, на которых в оперативном порядке измеряют только величину pH. Пробы осадков на содержание от 11 до 20 компонентов анализируются в пяти кустовых лабораториях. По данным Г.В. Мотузовой, О.С. Безугловой (2007), система контроля загрязнения снежного покрова на территории России осуществляется на 625 пунктах, обследующих площадь в 15 млн км². Пробы отбирают на наличие ионов сульфата, нитрата аммония, тяжелых металлов, определяют значение pH.

Как известно, кислотно-основное равновесие характеризует такое состояние почвенной системы, при котором концентрация ионов водорода и гидроксид-иона достигает определённых соотношений и перестаёт изменяться во времени. В почве оно характеризуется как уровнем реакции среды рН, установившимся в результате почвообразовательных процессов, так и потенциальной способностью почв к регулированию процессов подкисления и подщелачивания. Основное участие в регулировании кислотно-основного равновесия принимает почвенно-поглощающий комплекс (ППК). В зависимости от характера воздействий ППК выступает как кислота или основание (Воробьева, 1998).

Регулирование активной реакции почвенного раствора и реакции среды почвы в целом определяется взаимодействием буферных систем почвенного раствора и твёрдых фаз почвы в интервале рН от 9 до 3 единиц. Их количество и состав являются определяющими в способности почвы противостоять подкислению или подщелачиванию. В природной обстановке буферность почв выражается в том, что при потреблении какого-либо элемента из почвенного раствора происходит частичное растворение твёрдой фазы, и концентрация раствора восстанавливается. Если в почвенный раствор попадают извне излишнее количество каких-либо соединений, то твёрдая фаза почв связывает такие вещества, вновь поддерживая постоянство состава почвенного раствора. Это подтверждают возможные переходы ионов калия (K^+) и трансформация калийсодержащих веществ в почве. Буферность почв обусловлена большим набором одновременно протекающих химических реакций между почвенным раствором и твёрдой частью почвы. Химическое разнообразие делает почву устойчивой как в изменяющихся условиях природной среды, так и при антропогенном воздействии.

Кислотно-основные свойства почв оценивают при решении практически любых проблем почвоведения, агрохимии, мелиорации. От кислотно-основных свойств зависит рост и развитие растений. Но не менее важен и тот факт, что кислотность и щелочность в той или иной мере обуславливают многие другие свойства почв, влияя на подвижность химических элементов в почвах и их

доступность растениям, на реальную емкость катионного обмена и состав обменных катионов, на ферментативную активность почв, их физические свойства.

Кислотно-основные свойства почв характеризуются специфическим набором показателей. Универсальным показателем, который определяют во всех почвах независимо от их свойств и используют при решении практически любых проблем, является рН. Величина рН позволяет дать сравнительную оценку активности H^+ и OH^- ионов в жидких фазах исследуемых почвенных систем – реальных почв, паст, суспензий. В почвоведении кислотность, которая связана с активностью ионов H^+ в жидких фазах почв и характеризуется величиной рН, часто называют актуальной кислотностью. В таком же понимании целесообразно использовать и термин «актуальная щелочность». Актуальная щелочность, таким образом, связана с активностью ионов OH^- в жидких фазах почв и так же, как и актуальная кислотность, характеризуется величиной рН. Оценивая активности ионов H^+ и OH^- , величина рН, тем не менее, не несет информации о количестве содержащихся в почвах кислотных и основных компонентов, которые обуславливают уровень рН. Сведения о содержании этих компонентов получают, определяя потенциальную кислотность или общую щелочность. Для удобства использования в практических целях потенциальную кислотность можно рассматривать как показатель почвенной кислотности, характеризующий количество кислотных компонентов в почве, а общую щелочность – как показатель щелочности, характеризующий количество основных компонентов в почве. Принципы определения уровней этих показателей разные, они основаны на представлении о разной природе кислотности и щелочности почв.

Принято считать, что потенциальная кислотность связана главным образом с обменными катионами почвенного поглощающего комплекса, которые проявляют свойства кислот. В связи с этим методы определения потенциальной кислотности основаны на обработке навески почвы растворами солей. В результате такой обработки H^+ и Al^{3+} , обуславливающие потенциальную кислотность, вытесняются из ППК вследствие ионного обмена. Их коли-

чество определяют титрованием щелочью. Щелочность почв в основном связывают с анионами слабых кислот, которые проявляют свойства оснований и присутствуют в почвах в составе различных солей: легко-, средне- и труднорастворимых. В соответствии с растворимостью эти соли переходят из твердых фаз в почвенный раствор или извлекаются из почвы водой при проведении анализа, поэтому методы определения компонентов, обуславливающих щелочность почв, основаны на анализе почвенных растворов, фильтратов из насыщенных водой почвенных паст, водных вытяжек. Количество извлеченных из почвы анионов-оснований определяют титрованием сильной кислотой и находят величину общей щелочности, ее иногда называют «титруемой», «титровальной». Кроме общей, определяют конкретные виды щелочности, обусловленные карбонатами, боратами и другими компонентами (Воробьева, 1998).

Таким образом, для оценки кислотности и щелочности почв используют две группы показателей. Первую группу составляют величины рН различных почвенных систем, вторую группу – потенциальная кислотность и общая щелочность. Эти две группы показателей характеризуют разные аспекты кислотно-основных свойств почв и поэтому не всегда взаимозаменяемы. Часто величину рН рассматривают как интенсивный показатель кислотно-основных свойств почв или как фактор интенсивности, а потенциальную кислотность, общую и другие виды щелочности – как экстенсивные показатели кислотности и щелочности почв или факторы емкости.

4.6.2. Способы защиты от кислотных дождей

Кислотные дожди могут оказывать как прямое, так и косвенное воздействие на живую и неживую природу. Из этого следует, что меры по частичному восполнению ущерба или предотвращению дальнейшего разрушения окружающей среды могут быть различными (URL: <http://www.oim.ru>).

Сокращение выбросов SO₂ и NO. Наиболее эффективным способом защиты следует считать значительное сокращение выбросов

диоксида серы и окиси азота. Этого можно достичь несколькими методами, в том числе путем сокращения использования энергии и создания электростанций, не использующих минеральное топливо. Другие возможности уменьшения выброса загрязнений в атмосферу – удаление серы из топлива с помощью фильтров, регулирование процессов горения и другие технологические решения.

Лучше всего было бы использовать топливо с низким содержанием серы. Однако таких видов топлива очень мало. По приближенным оценкам из известных в настоящее время мировых запасов нефти только 20% имеют содержание серы менее 0,5%. Среднее содержание серы в используемой нефти увеличивается, так как нефть с низким содержанием серы добывается ускоренными темпами (URL: <http://www.oim.ru>).

Так же обстоит дело и с углями. Угли с низким содержанием серы находятся практически только в Канаде и Австралии, но это только небольшая часть имеющихся залежей угля. Содержание серы в углях колеблется от 0,5 до 1,0%. Таким образом, энергоносители с низким содержанием серы у нас имеются в ограниченном количестве. Если мы не хотим, чтобы содержащаяся в нефти и угле сера попала в окружающую среду, необходимо принимать меры для ее удаления.

Очистка от серы. Во время переработки (дистилляции) нефти остаток (мазут) содержит большое количество серы. Удаление серы из мазута – процесс очень сложный, а в результате удается освободиться всего от 1/3 или 2/3 серы. К тому же процесс очистки мазута от серы требует от производителя больших капитальных вложений.

Сера в угле находится частично в неорганической, а частично в органической форме. Во время очистки, когда удаляют несгораемые части, удаляется также часть пирита. Однако таким способом даже при самых благоприятных условиях можно освободиться только от 50% общего содержания серы в угле. С помощью химических реакций могут быть удалены как органические, так и неорганические серосодержащие соединения. Однако в связи с тем, что процесс идет при высоких температурах и давлениях, этот способ оказался гораздо дороже предыдущего. Очистка угля и нефти от

серы, таким образом, представляет собой достаточно сложный и малораспространенный процесс, причем затраты на него весьма высоки. Кроме того, даже после очистки энергоносителей в них остается приблизительно половина первичного содержания серы. Поэтому очистка от серы является не самым лучшим решением проблемы кислотных дождей.

Применение высоких труб. Это один из наиболее спорных способов. Сущность его заключается в следующем. Перемешивание загрязняющих веществ в значительной степени зависит от высоты дымовых труб. Если мы используем низкие трубы (здесь в первую очередь необходимо вспомнить трубы электростанции), то выбрасываемые соединения серы и азота перемешиваются в меньшей степени и быстрее выпадают в осадок, чем при наличии высоких труб. Поэтому в ближайшем окружении (от нескольких километров до нескольких десятков километров) концентрация оксидов серы и азота будет высокой и, естественно, эти соединения будут причинять больше вреда. Если труба высокая, то непосредственные воздействия уменьшаются, но возрастает эффективность перемешивания, что означает большую опасность для отдаленных районов (кислотные дожди) и для всей атмосферы в целом (изменение серы в газах, образующихся во время горения топлива химического состава атмосферы, изменение климата). Таким образом, строительство высоких труб, несмотря на распространенное мнение, не решает проблемы загрязнения воздуха, зато в значительной степени увеличивает «экспорт» кислотных веществ и опасность выпадения кислотных дождей в отдаленных местах. Следовательно, увеличение высоты трубы сопровождается тем, что непосредственные воздействия загрязнений (гибель растений, коррозия зданий и т.п.) уменьшаются, однако косвенные воздействия (влияние на экологию удаленных районов) увеличиваются. Строительство высоких труб в известной степени безнравственно, поскольку страна, где происходят сильные выбросы загрязнений, переадресовывает часть кислотных осадков вместе с их неблагоприятными последствиями в другие страны (URL: <http://www.oim.ru>).

Технологические изменения. Известно, что в процессе горения топлива азот и кислород воздуха образуют окись азота NO, кото-

рая в значительной степени способствует повышению кислотности осадков. Выше было указано, что в целом в мире горение топлива дает две трети всех антропогенных выбросов. Количество оксида азота NO , который образуется при горении, зависит от температуры горения. Выявлено, что чем меньше температура горения, тем меньше возникает оксида азота, к тому же количество NO зависит от времени нахождения топлива в зоне горения и от избытка воздуха. Таким образом, соответствующим изменением технологии можно сократить количество выбрасываемого загрязняющего вещества. Количество выбрасываемых соединений серы можно значительно уменьшать, используя установку, представленную на рис. 4.2.

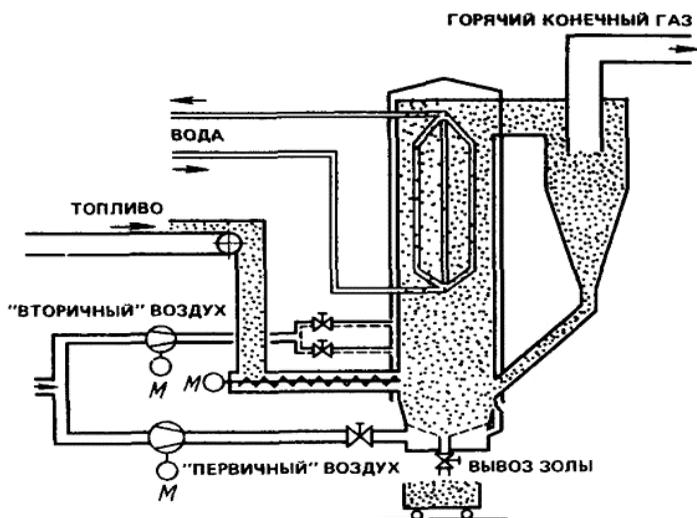


Рис. 4.2. Схема технологии сжигания топлива с большой скоростью в специальной печи (URL: <http://www.oim.ru>)

В зону горения (с перфорированной подстилкой) направляют поток несгораемого вещества, связывающего серу. Всасываемый снизу с большой скоростью воздух измельчает и перемешивает вещество, находящееся в объеме горения. С помощью этого процесса можно не только уменьшить выброс двуокиси серы, но и

снизить количество образующегося оксида азота NO, так как при этом снижается температура горения.

Сокращения выброса двуокиси серы можно также достичь очисткой конечных газов от серы. Наиболее распространенный метод – мокрый процесс, когда конечные газы барботируют через раствор известняка, в результате чего образуются сульфит или сульфат кальция. Таким способом удаляется большая часть серы. Этот способ еще не получил широкого распространения.

Известкование. Для уменьшения закисления в озера и в почву добавляют щелочные вещества (например, карбонат кальция). Эта операция называется известкованием. Его достаточно часто применяют в скандинавских странах, где известь распыляют на почву или на водосборную территорию с вертолетов. Известь, попадая в воду, быстро растворяется, а образующаяся в результате гидролиза щелочь сразу же нейтрализует кислоты. Можно подсчитать, что в 1 м³ воды необходимо внести около 5 г извести для изменения значения pH с 4,5 до 6,5. Известкование применяют для обработки кислых почв с целью их нейтрализации. Наряду с преимуществами известкование имеет ряд недостатков: в проточной и быстро перемешиваемой воде озер нейтрализация проходит недостаточно эффективно; происходит грубое нарушение химического и биологического равновесия вод и почв; не удается устранить все вредные последствия закисления. С помощью известкования нельзя удалять тяжелые металлы. Эти металлы при уменьшении кислотности переходят в труднорастворимые соединения и осаждаются, однако при добавлении новой дозы кислот снова растворяются, представляя, таким образом, постоянную потенциальную опасность для озер. Кроме описанных выше, имеются еще и другие способы защиты от загрязнений, однако их использование до сих пор не привело к значительному уменьшению выбросов оксидов серы и азота и к существенным успехам в предотвращении вредных воздействий, вызываемых кислотными дождями.

Таким образом, разрушительные последствия кислотных дождей заставили ученых задуматься о том, как препятствовать возникновению таких опасных осадков и вообще избавиться от данного

явления. Несмотря на применяемые меры, в атмосферу выбрасываются миллионы тонн диоксида серы и оксидов азота. Поэтому необходимы дополнительные решительные меры по снижению загрязнения воздуха. Единственным и самым верным способом, безусловно, является сокращение выбросов тяжелых металлов и их оксидов в атмосферу. Достичь этого возможно лишь при обеспечении каждого предприятия дорогостоящим очистным сооружением, которое сможет задерживать двуокись серы в фильтрах, что сделает воздух более чистым и свежим.

Также необходимо сократить в крупных городах и мегаполисах количество транспортных средств, которые выбрасывают колоссальное количество выхлопных газов. Ну и, конечно же, восстанавливать лесные массивы, которые в последнее время подверглись массовому вырубанию, очищать загрязненные водоемы путем разведения планктона, способного отфильтровывать и поглощать кислоты. Научиться не сжигать, а перерабатывать мусор на заводах, чтобы образованные при сжигании вещества не попадали в окружающую нас среду.

5. РАДИОАКТИВНОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВ

Первая работа по истории изучения естественной радиоактивности природных объектов на территории России принадлежит Л.Л. Зайцевой и Н.А. Фигуровскому и называется «Исследования явлений радиоактивности в дореволюционной России» (1961). В СССР изучением содержания урана и радия в почвах занимались В.И. Баранов, С.Г. Цейтлин (1941). В Московском университете М.Т. Ястребов (1959) исследовал уровень естественной радиоактивности почв в различных природно-климатических зонах СССР. Он выявил определенную зависимость между общей радиоактивностью почв и широтой места отбора образца – увеличение содержания урана в почвах происходит с севера на юг и связано с накоплением органического вещества в почвах. В конце 1940-х гг. в Радиевом институте им. В.Г. Хлопина начаты исследования искусственной радиоактивности внешней среды. Первоначально работы велись по определению концентраций искусственных радионуклидов в различных типах почв, а затем исследования были продолжены с использованием искусственных и естественных радиоактивных элементов (в качестве меток) для изучения геохимических, биологических, биогеохимических и геофизических процессов, происходящих в биосфере (цит. по: Хвостова, 2006).

Выдающиеся открытия в области физики атомного ядра послужили толчком к интенсивному развитию в XX в. ядерных технологий, направленных на разработку оружия массового поражения и создание новой отрасли промышленности – атомной энергетики. В период активного освоения атомной энергии особую значимость приобрела проблема оценки последствий поступления в окружающую среду радиоактивных веществ. Техногенные радионуклиды в качестве загрязнителей биосферы впервые появились в процессе создания ядерного оружия, его применения и последующих широкомасштабных испытаний. Вследствие резкого сокращения с середины 1960-х гг. числа ядерных испытаний произошло снижение интенсивности глобальных выпадений, и в то же время возросло

количество радионуклидов, поступающих в окружающую среду в результате работы предприятий атомной энергетики. При возникновении аварийных ситуаций на объектах ядерного топливного цикла, сопровождающихся выбросом радиоактивных веществ, загрязнению подвергаются природные экосистемы на значительной территории, что приводит к серьезным экологическим и, как следствие, тяжелым социально-экономическим последствиям.

Проблема исследования поведения радиоактивных изотопов в почве, растениях и в других звеньях биологического цикла круговорота веществ в природе возникла в результате загрязнения окружающей среды радиоактивными продуктами деления в связи с испытаниями ядерного оружия. Еще в 1988 г. было очевидно, что с прекращением экспериментальных термоядерных взрывов в атмосфере, космическом пространстве и под водой эта проблема останется актуальной, так как глобальные выпадения будут происходить еще длительное время (Пристер и др., 1988). Кроме того, с развитием атомной промышленности существует возможность попадания, хотя и в значительно меньших количествах, радиоактивных продуктов деления на земную поверхность и локального загрязнения. Попадая в атмосферу и на земную поверхность, радиоактивные изотопы включаются в биологический цикл круговорота веществ. Как показали проведенные Р.М. Алексахиним исследования (Сельскохозяйственная... 1992), радиоактивные продукты деления из внешней среды аккумулируются флорой и фауной, что способствует увеличению их количества в биологическом цикле круговорота веществ.

Почва является начальным звеном обмена экосистем. Ее функциональное состояние определяет эффективность преобразования радиационной энергии в биологические структуры. Действующим началом пусковых преобразований в почве является ее сапрофитная микрофлора первичного синтеза (продуценты) и первичного потребления (консументы), разрушающая отмершие биологические субстраты до органических мономеров, легко вступающих в повторные циклы синтеза биологического вещества.

5.1. Теоретические основы радиоактивности

Радиоактивные явления в России начали изучать сразу же после их открытия А. Беккерелем в 1896 г. В этом же году на страницах «Журнала русского физико-химического общества» (ЖРФХО) появилась заметка о том, что русские ученые, заинтересовавшись открытием А. Беккереля, сразу же попытались воспроизвести его опыты. 21 мая 1896 г. на 159-м заседании физического отделения РФХО профессор Военно-медицинской академии Н.Г. Егоров и А.Л. Гершун демонстрировали снимки, полученные с помощью урановых солей (цит. по: Хвостова, 2006).

Согласно определению из ядерной физики, радиоактивность – это способность атомных ядер химических элементов к самопроизвольному превращению в другие ядра с испусканием одной или нескольких заряженных частиц и фотонов. Радиоактивные вещества распадаются с определенной скоростью, измеряемой периодом полураспада, т.е. временем, в течение которого распадается половина всех атомов. Радиоактивный распад не может быть остановлен или ускорен каким-либо способом. Это природное свойство радиоактивных веществ неподвластно человеку.

Кроме скорости радиоактивного распада, к основным характеристикам радиоактивности также относятся: активность (количество радиоактивного вещества), доза излучения, уровень радиации (мощность дозы излучения), степень загрязнения радиоактивными веществами. В любом радиоактивном веществе происходит постепенный распад всех ядер его атомов. Чем больше период полураспада, т.е. чем меньше скорость распада, тем дольше «живет» данный радиоактивный изотоп, создавая радиоактивные излучения. Для разных изотопов период полураспада колеблется в широких пределах. Так, например, период полураспада ^{90}Sr – 29,12 года; ^{239}Pu – 24 065 лет; ^{235}U – 703,8 млн лет, а для ^{232}Th – более 14 млрд лет. Последние три входили в состав ядерного топлива IV блока Чернобыльской атомной электростанции (ЧАЭС). Период полураспада характеризует скорость распада радиоактивного вещества, но не определяет его количества – активности. Количество радиоактивного вещества принято оценивать его активностью, под ко-

торой понимают количество радиоактивных распадов ядер атомов за единицу времени (распад в секунду). За единицу радиоактивности принято количество радиоактивных превращений (распадов) в единицу времени. Единица, характеризующая 1 распад радионуклида в 1 с, называется 1 беккерель (Бк). Ранее за единицу измерения радиоактивности была принята радиоактивность 1 г радия, которая называлась 1 кюри (Ки). Между этими единицами установлено следующее соотношение: $1 \text{ Ки} = 3,7 \times 10^{10} \text{ Бк}$, или $1 \text{ Бк} = 2,7 \times 10^{-11} \text{ Ки}$. Активность радиоактивного вещества непосредственно не характеризует ионизирующего воздействия излучения: при одной и той же активности ионизирующее действие зависит от вида и энергии излучения, физических свойств облучаемой среды и других факторов. Ионизирующее действие излучений, а следовательно и их поражающее воздействие на организм характеризуется дозой излучения (облучения).

5.1.1. Источники поступления радионуклидов в окружающую среду

Проблема радиоактивного загрязнения возникла сравнительно недавно, в конце 1940-х гг., т.е. с начала производства оружейного плутония и проведения испытаний ядерного оружия. 15 июля 1945 г. Соединенными Штатами в пустыне Аламогордо была взорвана первая атомная бомба, а 29 августа 1949 г. (8-й ядерный взрыв в истории испытаний) Советским Союзом на Семипалатинском полигоне была взорвана ее копия. Эти взрывы обозначили начало ядерной эры в геохимии Земли (Изменение... 2012).

Источником ионизирующих излучений могут служить атомы определенных элементов, так называемые радионуклиды. Среди многообразия источников поступления радионуклидов в биосферу выделяют две группы: естественные и искусственные (техногенные). Основные источники приведены в табл. 5.1. Наиболее часто естественная радиоактивность встречается у элементов с атомным номером более 83. Скопление большого количества нуклонов в атомном ядре делает его настолько неустойчивым, что оно при

переходе в более стабильное состояние испускает либо α -частицы, либо β -частицы.

Т а б л и ц а 5.1

Основные источники радионуклидов (Ториков и др., 2012)

Источник	Вид излучения	Длительность и характер облучения	Площадь действия	Воздействие на организм и общества
Естественная фоновая радиация	α, β, γ	Миллиарды лет	Весь земной шар	Генетическое
Ядерные энергетические установки без надежной защиты и мощные сосредоточенные источники нейтронного и γ -излучения	γ, η	Периодическое	Сотни гектаров	Лучевое поражение
Радиоактивные отходы газообразные	α, β, γ	Хроническое	Сотни квадратных километров	Отдаленные генетические и соматические эффекты
Жидкие и твёрдые	α, β, γ	Хроническое	Сотни гектаров	Лучевое поражение
Аварийные выбросы: излучение из радиоактивного облака	α, β, γ	Острое	Несколько квадратных километров	Лучевое поражение
Ядерные испытания, мгновенное излучение	γ, η	Острое	Несколько квадратных километров	Лучевое поражение
Локальное выпадение радиоактивных осадков	α, β, γ	Преимущественно в течение недели	Несколько квадратных километров	Лучевое поражение
Мгновенное излучение в случае нанесения ядерных ударов	γ, η	Острое	Тысячи квадратных километров	Лучевое поражение
Загрязнение долгоживущими нуклидами стратосферных и локальных выделений	α, β, γ	Хроническое	Весь земной шар	Лучевое поражение, неизбежные отдаленные генетические поражения

При этом атомные ядра приходят в возбужденное состояние и при возвращении в устойчивое состояние испускают γ -лучи. Естественный радиационный фон складывается из излучений от рассеянных в почве, воде, воздухе (терригенных) радионуклидов, возраст которых совпадает с возрастом планеты. К таким относятся ^{40}K , ^{238}U , ^{232}Th и продукты распада Th и U, $^{219-282}\text{Rn}$, ^{226}Ra . Второе место в формировании радиационного фона занимают космические (космогенные) излучения, третье – короткоживущие радионуклиды, образующиеся в верхних слоях атмосферы при взаимодействии газов стратосферы с потоком ядерных частиц высоких энергий из разных областей вселенной.

Первичными геологическими источниками большинства радионуклидов фона являются верхние слои литосферы (граниты, сланцы, песчаники и др.), постоянное преобразование которых под действием сапрофитной микрофлоры почв, воды, воздуха, перепадов температур ведет к миграции излучателей в почву, растительность, животный мир (табл. 5.2).

Т а б л и ц а 5.2

Первичные источники основных радионуклидов естественного радиационного фона (Пивоваров, Михалев, 2004)

Порода литосферы и тип почвы	Концентрация радионуклидов, пКи/г (Бк/г)		
	^{40}K	^{238}U	^{232}Th
Граниты	27(0,999)	1,6(0,054)	2,2(0,00081)
Сланцы	19(0,703)	1,2(0,00044)	1,2(0,000044)
Песчаники	10(0,57)	0,5(0,00002)	0,3(0,00001)
Известняки	2,4(0,888)	0,75(0,0028)	0,2(0,000019)
Сероземы	18(0,66)	0,85(0,031)	1,3(0,048)
Черноземы	11(0,41)	0,58(0,021)	0,97(0,036)
Серые лесные	10(0,37)	0,48(0,017)	0,72(0,027)
Подзолистые	4,0(0,15)	0,24(0,009)	0,33(0,012)
Усредненные данные по литосфере	10(0,37)	0,7(0,026)	0,7(0,026)
Типичный диапазон колебаний	3–20(0,01–0,74)	0,3–1,4(0,007–0,054)	0,2–1,3(0,007–0,054)

Валовое содержание естественных радиоактивных изотопов в основном зависит от почвообразующих пород. Почвы, сформиро-

вавшиеся на продуктах выветривания кислых пород, содержат радиоактивных изотопов больше, чем образовавшиеся на основных и ультраосновных породах; тяжелые почвы содержат их больше, чем легкие. Распределение по профилю почвы относительно равномерное, но в некоторых случаях они аккумулируются в иллювиальных и глеевых горизонтах. В почвах и породах естественные радиоактивные изотопы присутствуют преимущественно в прочносвязанной форме.

Антропогенные вмешательства в состав естественного радиационного фона представляют собой: искусственные концентрации и перераспределение естественных радионуклидов; загрязнение среды экологически новейшими радиоактивными метаболитами ядерно-энергетического происхождения; производство и использование искусственных радионуклидов и других источников ионизирующих излучений в науке, медицине, промышленности.

При антропогенном воздействии изменяется нормальный фон содержания химических веществ, и их концентрация может превысить предельно допустимую, т.е. происходит загрязнение почв. Такие почвы становятся источником загрязнения растениеводческой продукции тяжелыми металлами, радионуклидами, нефтепродуктами и др.

Наиболее развитой в настоящее время является горнодобывающая отрасль промышленности. При разработках полезных ископаемых, в частности при добыче угля, происходят нарушения в химическом и физическом составе и свойствах почв, активное химическое, а в ряде случаев и опасное радиоактивное загрязнение земель предприятий и прилегающих к ним территорий (рис. 5.1).

В настоящее время все промышленные типы месторождений твердых полезных ископаемых по степени радиационной опасности, следуя рекомендациям ОСПОРБ-99 (МУ 2.6.1.2005-05), подразделяются на четыре категории (табл. 5.3): особо опасные; опасные; потенциально опасные (условно безопасные); безопасные.

Искусственная концентрация фоновых радионуклидов при добыче и сжигании топлива, переработке руд, производстве и использовании строительных материалов резко меняет фоновое геопопуляционное распределение радиоактивности среды. Наибо-

лее массивны загрязнения такого типа ^{40}K , ^{238}U , ^{232}Th от тепловых электростанций: сжигание многозольного угля сопровождается последующим выбросом сконцентрированных радионуклидов в атмосферу.



Рис. 5.1. Источники радиоактивного загрязнения окружающей среды при добыче и использовании каменного угля (Мотузова, 2013)

Таблица 5.3

Предельные значения Аэфф для классификации месторождений твердых полезных ископаемых по степени радиационной опасности (Рихванов, 2009)

Категория месторождения (класс опасности)	Аэфф, Бк/кг	
	от	до
Особо опасные	Более 3300	
Опасные	1101	3300
Потенциально опасные	101	1100
Безопасные	Менее 100	

Загрязнение почвы радиоактивными веществами может происходить через фосфорные минеральные удобрения. Уран и торий как примеси содержатся в исходном сырье (например в апатите), которое используется при производстве удобрений и при переработке сырья частично переходит в удобрения, а из них – в почву.

В 40-х гг. XX в. были созданы ядерные реакторы, в которых происходит деление ядер ^{235}U и ^{239}Pu под действием потока нейтронов, сопровождающееся выделением большого количества энергии. При этом образуются искусственные радионуклиды более 40 элементов, которые называются техногенными (табл. 5.4).

Таблица 5.4
Важнейшие природные и техногенные радионуклиды
(Трифонов, Девисилов, 2007)

Природные радионуклиды		Техногенные радионуклиды
Терригенные	Космогенные	
^{40}K , ^{210}Po , ^{222}Rn , ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{238}U и др.	$^3\text{H(T)}$, ^{14}C , ^{33}P и др.	$^3\text{H(T)}$, ^{90}Sr , ^{85}Kr , ^{131}I , ^{137}Cs , ^{144}Ce , ^{239}Pu и др.

Помимо глобальных видоизмененных радиационных воздействий определенный вклад в дополнительные экосистемные лучевые нагрузки вносят металлургические предприятия, расположенные почти во всех крупных промышленных городах (табл. 5.5).

Таблица 5.5
Годовой выброс радиоактивных веществ в воздух гидromеталлургическим заводом (Пивоваров, 2004)

Радионуклид	Выброс радионуклидов Ки(Бк)
^{238}U	0,09 ($0,3 \cdot 10^{10}$)
^{234}U	0,09 ($0,3 \cdot 10^{10}$)
^{234}Th	0,01 ($0,037 \cdot 10^{10}$)
^{230}Th	0,01 ($0,037 \cdot 10^{10}$)
^{226}Ra	0,009 ($0,3 \cdot 10^9$)
^{210}Pb	0,009 ($0,3 \cdot 10^9$)
^{210}Bi	0,009 ($0,3 \cdot 10^9$)
^{210}Po	0,009 ($0,3 \cdot 10^9$)
^{222}Rn	1400 ($5,18 \cdot 10^{15}$)

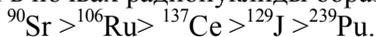
В состав шлаков, аэрозолей здесь, как и при сжигании топлива, входят в основном α -излучатели, которые частично сконцентрированы в мелкодисперсных частицах и участвуют в формировании лучевых нагрузок на население вместе с радоном, выбрасываемым в атмосферу с последующим стеканием в приземные слои атмо-

сферы и формированием лучевых нагрузок на системы дыхания населения прилегающих районов.

К собственно антропогенным экологически новейшим излучателям от начальных почвенных каналов экосистемной миграции, клеточных мембран, до популяционного распределения доз, меняющим энергетические спектры и распределение радиационного фактора, относятся радионуклиды ядерно-энергетического происхождения. Основным источником равномерного включения искусственной радиоактивности в состав среды, завершившим переход фактора лабораторной случайности в разряд современных экосистемных воздействий, явились испытания ядерного оружия, послужившие причиной относительно равномерного рассеивания радионуклидов в Северном полушарии планеты. В период с 1945 по 1991 г. общее число ядерных взрывов на нашей планете составило 2 059, в том числе 508 в атмосфере.

Второе место занимают ядерные реакторы энергетического (АЭС) назначения, вырабатывающие до 30% электроэнергии мира, и исследовательские реакторы, относительно равномерно рассредоточенные в странах Северной Америки, Азии, Европы. В настоящее время функционируют более 500 ядерно-энергетических блоков АЭС, из которых 163 – в странах Западной Европы, 121 – в США и 45 – в России (Пивоваров, 2004).

Искусственные радионуклиды закрепляются в основном (до 80–90%) в верхнем слое почвы: на целине – в слое 0–10 см, на пашне – в пахотном горизонте. Наибольшей сорбцией обладают почвы с высоким содержанием гумуса, тяжелым гранулометрическим составом, богатые монтмориллонитом и гидрослюдами, с непромывным типом водного режима. В таких почвах радионуклиды способны к миграции в незначительной степени. По степени подвижности в почвах радионуклиды образуют ряд:



Скорость естественного самоочищения почв от радиоизотопов зависит от скоростей их радиоактивного распада, вертикальной и горизонтальной миграции. Период полураспада радиоактивного изотопа – время, необходимое для распада половины количества его атомов (табл. 5.6).

Характеристика радиоактивных веществ (Шивоваров, 2004)

Элемент	Период полураспада	Элемент	Период полураспада
¹⁴ C	5568 лет	⁹⁰ Sr	29,12 лет
⁴² K	12,4 часа	¹³⁷ Cs	33 года
⁶⁵ Zn	250 суток	²³⁹ Pu	24 065 лет
¹³¹ I	8 суток	⁶⁰ Co	5,27 лет

У радионуклидов очень длительный период полураспада. Наиболее важные из них ⁴⁰K, тяжёлые радионуклиды: ²³⁸U, ²³²Th и продукты их распада, а также поступающие из воздушной среды на землю ³H, ¹⁴C и др. К техногенным радионуклидам относятся продукты деления урана и плутония: ⁹⁰Sr, ¹³¹I, ¹³⁷Cs, а также металлы с наведённой активностью: ⁵⁴Mn, ⁵⁵, ⁵⁹Fe, ⁶⁰Co, ⁶⁵Zn, трансурано-вые радионуклиды: ²³⁹Pu, ²⁴¹Am и др.

К радиоактивным загрязнителям биосферы вследствие антропогенных воздействий относятся и такие нуклиды, как: водород (³H), углерод (¹⁴C), стронций (⁹⁰Sr), цезий (¹³⁷Cs), уран (²³⁸U), радий (²²⁶Ra), радон (²²²Rn), полоний (²¹⁰Po), плутоний (²³⁹Pu). В экологическом отношении наибольшую опасность представляют ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr. Они прочно закрепляются в почвах, характеризуются длительным периодом полураспада (33 и 28 лет соответственно) и легко включаются в биологический круговорот как элементы, близкие к Ca и K. Накапливаясь в организме, они являются постоянными источниками внутреннего облучения.

Среди многообразия источников поступления радионуклидов в биосферу выделяют две группы: естественные и искусственные (техногенные). Анализ изученной литературы показал, что радиоактивное загрязнение наземных экосистем, как и биосферы в целом, обусловлено антропогенным воздействием на них: производством и испытанием ядерного оружия, развитием ядерной энергетики, применением радиоизотопов в научных целях, сжиганием угля и т.д. Естественный радиационный фон складывается из излучений от рассеянных в почве, воде, воздухе (терригенных) радионуклидов, возраст которых совпадает с возрастом планеты, а также космогенных излучений и короткоживущих радионуклидов. Наиболее часто естественная радиоактивность встречается у элементов с атомным номером более 83.

5.1.2. Радиочувствительность

Радиочувствительность – чувствительность биологических объектов к повреждающему воздействию ионизирующего излучения. Количественная оценка радиочувствительности (R) производится путем измерения поглощенных доз ионизирующего излучения, вызывающих определенный эффект. Во многих исследованиях она основывается на измерении дозы ионизирующего излучения, вызывающей гибель 50% облученных объектов (так называемая 50% летальная доза, или DL_{50}). Сопоставление количественной оценки излучения разных объектов производят посредством измерения поглощенных доз излучения, вызывающих у них одинаковый эффект, выявляемый по одному и тому же критерию.

Диапазон видовых различий R организмов весьма широк и измеряется несколькими порядками. Не меньше различий R отмечается у разных клеток и тканей. Наряду с радиочувствительными (система крови, кишечник и половые железы) существуют так называемые радиоустойчивые системы и ткани (костная, мышечная и нервная).

R варьирует в пределах одного вида в зависимости от возраста – возрастная R (наиболее радиочувствительными являются молодые и старые экспериментальные животные, наиболее радиорезистентными – половозрелые и новорожденные), от пола – половая R (как правило, самцы более радиочувствительны) и индивидуальная R у разных особей одной или той же популяции. Менее изучены сезонные и суточные колебания R.

Чтобы понять механизмы, определяющие естественную R организма (без чего невозможно правильно оценить последствия облучения человека), необходимо последовательно рассмотреть клеточные и тканевые аспекты R, так как клетка – основная биологическая единица, в которой реализуется воздействие поглощенной при облучении энергии, что в последующем приводит к развитию лучевого поражения. Среди многих проявлений жизнедеятельности клетки наиболее чувствительна в отношении ионизирующего излучения ее способность к делению. Под клеточной гибелью (или летальным эффектом) в радиобиологии понимают утрату клеткой способности к пролиферации, а выжившими считают клетки, со-

хранившие способность к неограниченному размножению. В зависимости от связи летального эффекта с процессом деления различают две основные формы радиационной гибели клеток: интерфазную (до деления клетки или без него) и репродуктивную (после первого или нескольких последующих циклов деления). Для большинства клеток, в том числе и для клеток многих млекопитающих, характерна репродуктивная форма лучевой гибели, основной причиной которой являются структурные повреждения хромосом, возникающие в процессе облучения. Они обнаруживаются с помощью цитогенетических методов исследования на разных стадиях митоза (чаще в анафазе или метафазе) в виде так называемых хромосомных перестроек, или аберраций. Гибель таких аберрантных клеток или их потомков происходит вследствие неравномерного разделения или частичной утраты жизненно необходимого генетического материала из-за неправильного соединения разорванных хромосом или отрыва их фрагментов.

Р организма может быть охарактеризована на примере острой лучевой болезни, возникающей после общего однократного равномерного внешнего облучения. В этом случае радиационному воздействию одновременно подвергаются все системы, органы и ткани, что позволяет сопоставить картину поражения с поглощенной дозой в так называемых критических органах. Между дозой излучения, выживаемостью и средней продолжительностью жизни существует строгая зависимость, определяемая различиями в Р отдельных жизненно важных систем, поражение которых проявляется в виде характерных синдромов: кроветворного (костномозгового), кишечного и церебрального. Кроветворный синдром развивается у большинства млекопитающих при общем облучении в дозах 5–10 Гр. Смерть наступает между 2-й и 4-й неделями аплазии кроветворной ткани. Кишечный синдром отмечают при дозах излучения 10–100 Гр, он заканчивается летальным исходом на 4–7-й день после облучения. При облучении в дозах 150 Гр и более гибель наступает от церебрального синдрома в первые сутки или часы после облучения. При дозе излучения, превышающей 1 кГр, экспериментальные животные погибают мгновенно вследствие денатурационной инактивации клеток («молекулярная» гибель).

Что касается тканей и органов, отнесенных к радиорезистентным, то нельзя сказать, что они совсем не реагируют на воздействие ионизирующего излучения. И в клетках непролиферирующих тканей под влиянием облучения возникают повреждения хромосом, не реализуемые, однако, из-за отсутствия клеточного деления, а потому и не сказывающиеся на жизнеспособности покоящихся клеток. Но если искусственно вызвать пролиферацию таких клеток (например, клеток печени путем частичной ее резекции), то оказывается, что они как бы запомнили радиационное воздействие, и в делящихся элементах регенерирующего органа легко обнаруживаются хромосомные aberrации, причем количество таких поврежденных клеток на единицу дозы такое же, как и в клетках радиочувствительных органов. Есть основания полагать, что «консервация» радиационного поражения хромосом в клетках органов и систем, характеризующихся низким уровнем физиологической пролиферации, является причиной их функциональной неполноценности в отдаленные сроки после облучения; это способствует сокращению продолжительности жизни и развитию злокачественных опухолей.

5.1.3. Характеристика радиоактивных веществ. Период полураспада

Радиоактивные вещества распадаются с определенной скоростью, измеряемой периодом полураспада, т.е. временем, в течение которого распадается половина всех атомов. Радиоактивный распад не может быть остановлен или ускорен каким-либо способом. Это природное свойство радиоактивных веществ неподвластно человеку.

Кроме скорости радиоактивного распада, к основным характеристикам радиоактивности также относятся: активность (количество радиоактивного вещества), доза излучения, уровень радиации (мощность дозы излучения), степень загрязнения радиоактивными веществами.

В любом радиоактивном веществе происходит постепенный распад всех ядер его атомов. Чем больше период полураспада, т.е.

чем меньше скорость распада, тем дольше «живет» данный радиоактивный изотоп, создавая радиоактивные излучения. Для разных изотопов период полураспада колеблется в широких пределах. Так, например, период полураспада ^{131}I составляет 8,04 суток; ^{90}Sr – 29,12 года; ^{239}Pu – 24 065 лет; ^{235}U – 703,8 млн лет, а ^{232}Th – более 14 млрд лет. Последние три входили в состав ядерного топлива IV блока Чернобыльской атомной электростанции (ЧАЭС). Период полураспада характеризует скорость распада радиоактивного вещества, но не определяет его количества: активности. Количество радиоактивного вещества принято оценивать его активностью, под которой понимают количество радиоактивных распадов ядер атомов за единицу времени (распад в секунду).

За единицу активности принято кюри – от фамилии Марии Кюри – польской ученой, открывшей искусственную радиоактивность. Кюри – это такое количество радиоактивного вещества, в котором происходит 37 млрд распадов ядер атомов за секунду: 1 кюри (Ки) = $3,7 \cdot 10^{10}$ расп./с. Производными этой единицы активности являются: милликюри – тысячная доля кюри, и микрокюри – миллионная доля кюри. Однако кюри – это внесистемная единица активности. Активность радиоактивного вещества непосредственно не характеризует ионизирующего воздействия излучения: при одной и той же активности ионизирующее действие зависит от вида и энергии излучения, физических свойств облучаемой среды и других факторов. Ионизирующее действие излучений, а следовательно, и их поражающее воздействие на организм характеризуется дозой излучения (облучения).

5.2. Чернобыльская авария на атомной электростанции, экологические последствия влияния на почвенный покров

На сегодняшний день вопрос радиоактивного загрязнения экосистем довольно широко изучен на примерах различных полигонов. Многие отечественные и зарубежные ученые (Куликов, Молчанова, 1975; Израэль, 1986, 1988, 2006; Лебедев и др., 1992; Алек-

сахин, 1993; Бахур и др., 1993, 1997, 2001, 2009; Петряев и др., 1993; Иванов и др., 1994; Кривохатский и др., 1994; Falk, 1988; Ali, 1990; Aarkrog., 1997, 2001) работали в зонах загрязнения в результате Кыштымской, Чернобыльской и других радиационных аварий на земном шаре, ими произведено множество исследований и поставлены модельные эксперименты. В.В. Литовский (2001) рассматривает в том числе изучение естественной радиоактивности и экологические последствия Атомного проекта на Урале. А.Г. Назаровым (1996, 2000, 2006) разработана теория радиационных катастроф, сделан историко-научный анализ Чернобыльской катастрофы.

За годы, которые прошли после аварии на Чернобыльской АЭС, определились география и уровень радиоактивного загрязнения ландшафтов. Уровни и масштабы их радиоактивного загрязнения оценены на основе удельной активности ^{137}Cs в верхнем слое почв. Известно, что выпадение радионуклидов на почву происходило как за счет медленного диффузионного сухого оседания, так и за счет конвективного влажного вымывания атмосферными осадками, что в сочетании с геоморфологическими факторами и ландшафтными характеристиками местности определило ясно выраженную пятнистую структуру радиоактивного загрязнения. На поверхность почвы радионуклиды попали в результате гравитационного оседания крупнодисперсных частиц, сухих выпадений путем задержания мелких частиц и газов на поверхности и влажных выпадений с атмосферными осадками. Радиоактивный след в северных районах Полесья в пределах Житомирской и Киевской областей сформировался оседанием выпадений топливных частиц с радионуклидным составом, близким к составу продуктов деления в реакторе на момент аварии.

Позже на этот след наложились выпадения аэрозольных частиц конденсационного типа, обогащенных преимущественно радиоцезием, которые сформировали загрязнение в виде «цезиевых» пятен. Таким образом, радиоактивное загрязнение лесоаграрных ландшафтов Полесья Украины определяет радиоцезий. Поступление радиоцезия вглубь почвы проходит не только в свободной ионной форме, но и в виде комплексных соединений. Скорость разложения растительности составляет не меньше 1–2 года. Неза-

фиксированная часть радионуклидов вступает в контакт с поглощающим комплексом почвы сразу после оседания в результате вымывания осадками.

Непосредственно в почве мобильность радионуклидов определяется скоростью и прочностью сорбции выщелоченных радионуклидов твердой фазой почв. Трансформация форм проходит медленно. В почвах Полесья вертикальное распределение водорастворимого ^{137}Cs колеблется от сотых частей процента в слое 0–1 см до 0,7–0,9% в нижерасположенных слоях. В обменном состоянии ^{137}Cs больше, особенно в обогащенных органическим веществом почвах. Основная же часть находится в необменном состоянии, причем 36–70% крепко связано кристаллической структурой почвенных минералов. Плотное закрепление радиоцезия обусловлено включением его в состав кристаллической решетки глинистых минералов путем изоморфного замещения калия в структуре минералов.

Поведение радиоцезия в окружающей среде зависит от того, в какой начальной химической форме он попал на поверхность почвы и как трансформируется и перераспределяется в ППК.

В радиоактивном загрязнении территории Восточно-Европейской равнины представлен практически весь спектр радионуклидного состава и физико-химических форм выпадений Чернобыльского выброса: от диспергированных частиц облученного реакторного топлива до конденсационных форм газоаэрозолей. Почвы областей РФ характеризуются однотипным составом загрязнения. Основными дозобразующими радионуклидами являются изотопы цезия (^{134}Cs и ^{137}Cs), на долю которых приходится (по данным на 1988 г.) около 95% суммарной активности. В небольших количествах фиксируется ^{106}Ru , а в почвах Брянской обл. и ^{144}Ce . Доля последних в радионуклидном составе выпадений по мере приближения к источнику выброса заметно возрастает. В почвах 30-километровой зоны ЧАЭС (Украина) по данным на сентябрь 1987 г. суммарная гамма-активность в основном определялась ^{144}Ce (47–52%), затем ^{106}Ru (17–20%), ^{137}Cs (15%), ^{90}Sr (8%) при незначительном вкладе ^{95}Nb и ^{95}Zr . При этом, несмотря на различную удаленность участков от ЧАЭС и их разное расположение

относительно источника выброса, а соответственно и физико-химическую природу выпадений, радионуклидный состав почв отличался незначительно. Отмечалось лишь некоторое увеличение доли ^{144}Ce на участках ближней части 30-километровой зоны ЧАЭС. То есть независимо от удаленности рассматриваемых территорий от ЧАЭС и различий в плотности их загрязнения, радионуклидный состав выпавшей радиоактивной смеси в пределах 30-километровой зоны был примерно одинаков.

Высокие плотности загрязнения значительной части территории после аварии на ЧАЭС заострили проблему возможного увеличения границ загрязнения в результате вторичного перераспределения и концентрирования радионуклидов в зонах аккумуляции. За 10 лет, прошедших с момента выброса, существенных изменений в запасах радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr в почвенном блоке элювиальных и аккумулятивных ландшафтов не наблюдалось. Различия в плотностях загрязнения ^{137}Cs почв сопряженных ландшафтов за этот период находятся на уровне статистической значимости. Если учесть, что ошибка определения рассматриваемого показателя составляет около 10%, то можно говорить лишь о тенденции нарастания величины различия в плотностях загрязнения ландшафтов, что с очевидностью свидетельствует о наличии процессов межландшафтного перераспределения ^{137}Cs . Перераспределение ^{90}Sr в системе геохимически сопряженных ландшафтов более динамично, хотя и не имеет столь выраженного характера, как это отмечалось для глобальных выпадений. Тем не менее в динамике наблюдается однонаправленное расширение диапазона различий в содержании этого радионуклида в литогенетических разностях, хотя данные различия также близки к статистической ошибке измерений.

С большей интенсивностью идет перераспределение радионуклидов внутри элементарных ландшафтов на уровне микро- и мезо рельефа. Уже через 5 лет после аварии содержание радионуклидов в понижениях, замкнутых округлых западинах, мочажинах и других аккумулятивных формах микрорельефа возрастает на 5–30% по сравнению с элювиальными формами микрорельефа. При этом в максимальной степени увеличивается количество наиболее миграционно-подвижных радионуклидов: ^{106}Ru и ^{137}Cs .

Аналогичное, но еще более выраженное перераспределение радионуклидов наблюдается между сопряженными формами мезорельефа. При выраженной крутизне склонов ($>15^\circ$) и перепаде высот около 2–3 м эти процессы протекают интенсивнее, и перераспределение радионуклидов за 5-летний период составляет 50–100%, а для ^{106}Ru даже больше – 137%. По интенсивности миграции по элементам мезорельефа гамма-излучающие радионуклиды образуют тот же ряд, что по элементам микрорельефа. При этом максимальная аккумуляция радионуклидов в отрицательных формах мезорельефа наблюдается в их периферической части, т.е. у подножия склонов, и несколько меньшая – в центральной части понижений. Это говорит о наличии выраженного геохимического барьера в периферической части аккумулятивных ландшафтов.

В настоящее время радионуклидный состав загрязнения почв этой территории (без учета изотопов плутония) определяется в основном ^{137}Cs , ^{134}Cs и ^{90}Sr . При этом соотношение $^{90}\text{Sr}/^{137}\text{Cs}$ в среднем по зоне составляет 0,6 с тенденцией уменьшения данной величины по мере удаления от источника выброса. В данный период в радионуклидном составе загрязнения наблюдается закономерное нарастание количества ^{241}Am , хотя в целом его доля не превышает 0,5% от суммы гамма-излучающих радионуклидов и ^{90}Sr . Поэтому наблюдаемое возрастание миграционных потоков ^{241}Am в системе «почва – растения – животные – человек» на современном этапе не носит угрожающего характера. Доля же таких радиоизотопов, как ^{144}Ce и ^{106}Ru , которые доминировали в радионуклидном составе загрязнения почв на начальных этапах, в настоящий период снизилась примерно до 0,5%, причем эти радионуклиды регистрируются лишь в верхних слоях почвенного профиля. Глубже 2 см радионуклидный состав загрязнения практически на 100% представлен изотопами Cs и ^{90}Sr .

Анализируя радионуклидный состав загрязненных почв лесов центральных районов Восточно-Европейской равнины, можно констатировать: несмотря на то, что при аварии в атмосферу поступил весь спектр нуклидов реакторного топлива, продуктов его деления и активации, загрязнение на большей части территории уже через несколько месяцев после выброса было обусловлено

только изотопами Cs и ^{90}Sr , исключая участки ближней части зоны, прилегающие к ЧАЭС. В составе загрязнения этих территорий в течение нескольких лет присутствовали другие радионуклиды чернобыльского выброса (^{144}Ce , ^{106}Ru и др.).

Общепринято, что базовым критерием для оценки радиоэкологической обстановки и картографирования загрязненных территорий является показатель плотности загрязнения почв (δ). Анализ факторов, определяющих уровень падения величины плотности загрязнения δ , показывает, что в основном он обусловлен радиоактивным распадом. Наиболее заметное падение δ отмечается на участках 30-километровой зоны ЧАЭС, где первоначально (1986–1987 гг.) плотность радиоактивного загрязнения более чем на 50% определялась относительно короткоживущими нуклидами, в частности ^{144}Ce и ^{106}Ru , и примерно на 17% – долгоживущим ^{137}Cs . Более медленное снижение величины δ наблюдается на участках, значительно удаленных от источника выброса (Брянская и Тульская области РФ), где доля ^{137}Cs изначально составляла более 70% от суммарной гамма-активности, а вклад ^{144}Ce и ^{106}Ru не превышал единиц–десятых долей процента.

Необходимо отметить, что за почти 30 лет радиационная ситуация на территории зоны отчуждения существенно улучшилась. Мощность дозы на поверхности почвы уменьшилась в сотни раз. На участках где были проведены работы по дезактивации (удаление верхнего слоя почвы), радиационный фон уменьшился на два–три порядка.

5.3. Миграция и механизмы взаимодействия радионуклидов с почвой

Вопросы миграции и механизмы взаимодействия радионуклидов с почвами в свое время были изучены крупными учеными в области радиоэкологии и радиологии почв (Тимофеев-Ресовский, 1966; Павлоцкая, 1974, 1981; Прохоров, 1981; Анненков, 1991; Переволоцкий, 2001). Позднее они нашли своих последователей в научных трудах, раскрывающих суть заявленных вопросов как с точки зрения общих

понятий (Арастович, 2004; Ефремов, 2005; Дубенок и др. 2010), так и с позиции почвообразовательных процессов, присущих конкретному типу почв (Попов, 2006; Федоркова, 2013).

Поступление радионуклидов в экосистемы происходит двумя основными путями – с атмосферными выпадениями и в результате сброса отходов. Схема переноса радионуклидов в агроэкосистеме по наиболее важным пищевым цепям от радиоактивных выпадений до организма человека представлена на рис. 5.2.

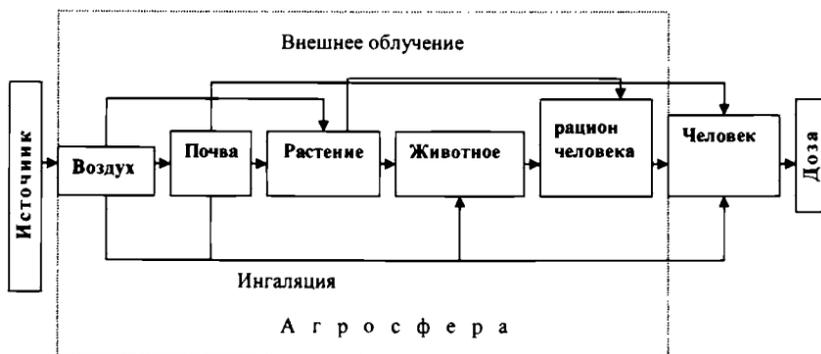


Рис. 5.2. Блочная модель транспорта радионуклидов по пищевым цепям от радиоактивных выпадений до организма человека (Черников, 2000)

Радиоактивные вещества, попадающие в атмосферу, в конечном счете концентрируются в почве. Они могут частично вымываться из почвы и попадать в грунтовые воды. Однако почва довольно прочно удерживает попадающие в нее радиоактивные вещества. От поведения радионуклидов в почве зависит их дальнейшая судьба: размеры вымывания их с осадками, миграция по почвенному профилю, степень перехода в прочносорбированное (фиксированное) состояние и интенсивность поступления в растения. Чем полнее радионуклиды поглощаются почвенным поглощающим комплексом, чем прочнее они закрепятся в поглощенном состоянии, тем меньше будут вымываться с осадками, мигрировать по профилю почвы и в относительно меньших количествах будут поступать в растения. Как и в случаях с другими загрязняющими веществами, почва служит основным депо для радио-

нуклидов. Главные процессы трансформации радионуклидов в почве представлены на рис. 5.3.

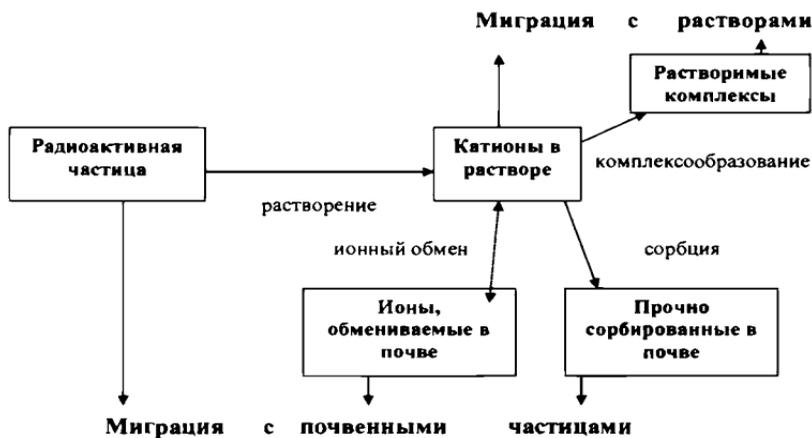


Рис. 5.3. Схема процессов трансформации радионуклидов в почве (Мотузова, 2013)

Перемещаясь с почвенной влагой, радионуклиды вступают в химические реакции с твердой фазой почвы. Следствием этого процесса становится перераспределение радиоактивных веществ между твердой и жидкой фазами почвы.

Под миграцией радионуклидов в почве следует понимать совокупность процессов, приводящих к пространственно-временному перераспределению количества того или иного радиоактивного вещества в почве. Нахождение радионуклидов в почвенной влаге и перемещение вместе с ней приводит к химическим реакциям с минеральными и органическими веществами, входящими в состав твердой фазы почвы и почвенной влаги. При этом возникают химические соединения радионуклидов, имеющие различную энергию связи и различную степень подвижности в почве: наибольшая – для растворимых в воде соединений, наименьшая – для не-обменно сорбированных твердой фазой почвы радионуклидов.

Таким образом, миграцию радионуклидов в почве можно рассматривать как непрерывно повторяющийся ряд процессов сорб-

ции и десорбции под влиянием различных факторов, приводящих к их векторному переносу, рассеиванию и концентрированию.

Факторы, влияющие на миграцию радионуклидов, разнообразны по природе и степени влияния (Анненков, 1991). К ним относятся: физико-химические свойства радионуклидов; формы их нахождения в почве; физико-химические свойства почв (присутствие в почвенном растворе посторонних или конкурирующих катионов, величина рН, наличие в растворе мигрирующих коллоидов, комплексообразующая способность растворенных органических веществ и др.); климатические и геоморфологические свойства; тип растительности; антропогенный фактор.

Выделяют следующие основные механизмы миграции радионуклидов в почве (Переволоцкий, 2001):

1. Конвективный влагоперенос (перемещение радионуклидов с почвенной влагой в направлении внутрипочвенного стока).

2. Диффузионный перенос свободных и адсорбированных ионов.

3. Миграция на коллоидных частицах – лессиваж.

4. Миграция по корневым системам.

5. Роющая деятельность животных.

6. Хозяйственная деятельность человека.

При конвективном влагопереносе происходит смещение максимума концентрации радионуклидов с постепенным его уменьшением и своего рода размыванием по почвенному профилю (рис. 5.4).

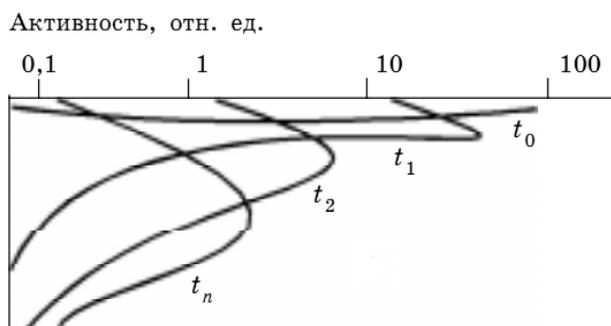


Рис. 5.4. Схема конвективного влагопереноса радионуклидов в вертикальном профиле почвы во времени (Переволоцкий, 2001)

Это понятие объединяет в себе процессы, имеющие различную физическую природу. Так, при интенсивном поступлении влаги в результате осадков, особенно в теплое время года, имеет место ярко выраженное перемещение водорастворимых форм в более глубокие почвенные слои вместе с влагой. По мере уменьшения количества радионуклидов в почвенной влаге происходит изменение соотношения химических форм нахождения радионуклида. При интенсивном испарении влаги в сухую и жаркую погоду к поверхности почвы происходит подток влаги с глубинных слоев, вместе с ним мигрируют и радионуклиды, перераспределяются по формам, в том числе закрепляются в почве в результате необменной сорбции кристаллическими решетками глинистых минералов. Часть радионуклидов в виде свободных ионов почвенного раствора и сорбированных по ионообменному принципу мигрируют в почве в направлении градиента концентрации в результате диффузного механизма миграции. Этот вид миграции приводит к выравниванию концентрации радионуклидов по всему почвенному профилю с течением времени (рис. 5.5).

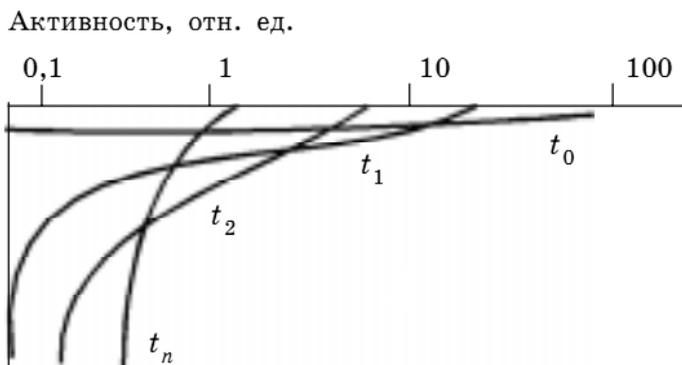


Рис. 5.5. Схема диффузного переноса радионуклидов в вертикальном профиле почвы во времени (Переволоцкий, 2001)

Если поверхностные почвенные слои сильно насыщены корнями растений, то происходит миграция радионуклидов по корневым системам. В основе этого механизма лежит круговорот элементов

питания в растении: поглощение корнями, перемещение по ксилеме, обратное перемещение с продуктами фотосинтеза к корням и выведение радиоактивных элементов вместе с корневыми выделениями. Если корневые системы хорошо развиты, то миграция радионуклидов по ним сопоставима с миграцией в результате конвективного влагопереноса.

При корневом поглощении накопление растениями радиоактивных элементов в основном определяется прочностью связи радионуклида с твердой фазой почвы и видовыми особенностями растений. Накопление радионуклидов растениями хорошо согласуется с аккумуляцией их стабильных изотопных аналогов.

Интенсивность поступления радионуклидов в растения из почвы принято оценивать с помощью коэффициента накопления (Кн). Темпы переноса радионуклидов по сельскохозяйственным цепочкам, в частности в системе «почва – растение», зависят от количества сопровождающих этот процесс изотопных или неизотопных носителей радионуклидов. Это прежде всего относится к транспорту ^{90}Sr и ^{137}Cs , основными неизотопными носителями которых являются биологически важные макроэлементы – соответственно Са и К. Для учета сопряженного переноса введен термин «коэффициент дискриминации микроколичеств радионуклида относительно макроколичеств носителя». В системе «почва – растение» акцептором является растение, а донором почва. Аналогичное соотношение введено для пары ^{137}Cs – К. Переход ^{90}Sr из почвы в растения зависит от количества обменного Са в почве. Аккумуляция растениями основных долгоживущих радионуклидов – ^{137}Cs и ^{90}Sr – при корневом поступлении в растения может различаться для разных видов в 10–30 раз.

Задерживание выпадающих из воздуха на растительный покров радиоактивных частиц принято характеризовать отношением количества радионуклидов, сорбированного на надземных частях растений, к количеству радиоактивных веществ, выпавшему на данную площадь. Задержка оседающих на растения частиц и последующее их удаление зависят от площади растительной поверхности, способной аккумулировать частицы; запасов фитомассы на единице площади, формы, размера и ориентации листьев и других

надземных органов растений, а также от свойств их поверхности; скорости ветра во время и после выпадения частиц; размера аэрозольных частиц, количества выпавшего материала; относительной влажности.

Далее по пищевым цепям радиоактивные вещества, накопленные в растительных организмах, естественным путем мигрируют в организм животных и человека. Хотя радионуклиды могут поступать в организм тремя путями: через желудочно-кишечный тракт, через органы дыхания и через кожу, основным путем их проникновения является пероральный (от 96 до 100%). Для количественного описания перемещения радиоактивных веществ по пищевым цепям в организм животного используются различные коэффициенты (Белов, 1987):

– коэффициент накопления / дискриминации (КН/КД) – отношение содержания нуклида в единице массы организма к содержанию этого же нуклида в единице массы организмов предыдущего трофического уровня / в травяной растительности;

– при длительном (хроническом) поступлении радиоактивных веществ применяют специальный коэффициент, который носит название «кратность накопления» (F). Он представляет собой отношение содержания радионуклида в органе или ткани (С) к ежесуточному поступлению этого нуклида в организм (Q).

Почва является многофазной, полидисперсной, полифункциональной системой. Для большинства радионуклидов поглощение их почвой определяется процессами распределения между двумя основными фазами – твердой и жидкой (почвенным раствором) и осуществляется в основном за счет процессов:

- сорбции-десорбции радионуклидов;
- осаждения-растворения труднорастворимых соединений;
- коагуляции-пептизации коллоидов.

Соосаждение радионуклидов может протекать с изотопными и неизотопными носителями, а также вследствие «захвата» осадками с сильно развитой поверхностью. Образование и растворение осадков зависят от ионного состава, рН и окислительно-восстановительного потенциала почвенного раствора, а также от присутствия органических и неорганических лигандов. Адсорбция

радионуклидов из почвенного раствора твердой фазой, несмотря на различные механизмы протекания (ионообменная адсорбция, хемосорбция, адсорбция молекулярных веществ и др.), тесно связана со свойствами минеральных и органо-минеральных почвенных коллоидов. Ионообменная адсорбция химических элементов, в том числе радионуклидов, в катионной форме зависит от свойств катионов (заряда ионов и радиуса гидратированных ионов), свойств адсорбента (химической природы и структуры органических, минеральных и органо-минеральных почвенных коллоидов), объема и концентрации раствора. Адсорбция анионов зависит от заряда ионов, состава коллоидов (в первую очередь от количества полторных оксидов) и реакции среды. Необменное поглощение радионуклидов связано в основном с минеральными почвенными коллоидами. Свойство необменно фиксировать катионы проявляется у трехслойных глинистых минералов с разбухающей решеткой (группы гидрослюд, монтмориллонита). Каолинит и другие минералы с двухслойной решеткой не обладают способностью необменно фиксировать катионы. Свойство к необменной фиксации присуще катионам, радиусы которых близки или немного больше радиуса гексагональных пустот решеток минералов.

Распределение радионуклидов между жидкой и твердой фазами почв зависит от физико-химического состояния и свойств радионуклидов, а также от характеристики сопутствующих микро- и макропримесей. К таким свойствам отнесены: величина и знак заряда иона, форма соединений, способность к адсорбции, комплексообразование, гидролиз и др. Согласно В.А. Ковда (1985), ионы элементов, имеющие ионные потенциалы (отношение заряда иона к ионному радиусу) $Z/r < 1,4$, характеризуются свойствами сильных оснований и мигрируют в катионной форме в виде истинных растворов (Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ra^{2+} и др.). Ионы элементов с параметрами $1,4 < Z/r < 3,0$ (Li^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Ac^{3+} , Np^{3+} , Am^{3+} и др.) передвигаются в основном в катионной форме в виде истинных растворов, но при увеличении pH могут образовывать труднорастворимые гидроксиды и основные соли, а в присутствии карбонат-ионов – труднорастворимые карбонаты. В этом случае возможна миграция в виде коллоидов и

взвесей. Ионы элементов с параметрами $3 < Z/r < 7$ обладают высокой чувствительностью к реакции среды, образуют труднорастворимые гидроксиды, более подвижные в щелочной среде, а их миграция происходит в виде комплексных соединений, коллоидов и взвесей (Y^+ , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ru^{4+} , Rh^{3+} , Ce^{4+} , Th^{4+} , U^{4+} , Pu^{4+} и др.). При значении $Z/r > 7$ перенос элементов происходит главным образом в форме анионов в виде истинных растворов (BO_3^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} и др.).

Для оценки миграционной способности радионуклидов в системе «твердая – жидкая часть почвы» используют коэффициент распределения (Kd). Коэффициент распределения характеризует результирующее распределение радионуклидов между твердой и жидкой частями почв независимо от типа связи радионуклидов с твердой частью. Коэффициент распределения радионуклида между твердой фазой почвы и почвенной влагой есть величина, которая стремится к равновесию. Так, при резком увеличении количества почвенной влаги (например, при интенсивном выпадении осадков) происходит «разбавление» радионуклидов и высвобождение их из твердой фазы почвы. При уменьшении количества почвенной влаги (например, летом при сильной засухе) идет обратный процесс. Концентрация радионуклидов в почвенной влаге по мере ее испарения увеличивается в приповерхностном слое и, чтобы не нарушался Kd, происходит закрепление радионуклидов твердой фазой почвы.

Н.В. Тимофеевым-Ресовским (1966) радионуклиды по типу поведения в системе «почва – растение» в зависимости от концентрации стабильных изотопных носителей, рН, присутствия в растворе катионов других элементов, наличия несорбирующихся коллоидов и органических лигандов классифицированы следующим образом:

I группа: Zn, Cd, Co. Тип поведения – необменный. Наиболее вероятны механизмы закрепления в почве – адсорбция почвенными минералами и образование комплексов с органическими и органо-минеральными лигандами. Наиболее важный фактор миграции – наличие органических лигандов.

II группа: Na, Rb, Sr. Тип поведения – обменный. Основной механизм закрепления в почве – ионный обмен. Наиболее важный фактор миграции – присутствие в растворе других катионов.

III группа: Cs. Тип поведения – обменный в макроконцентрациях и необменный в микроконцентрациях. Механизм закрепления в почве – необменное поглощение (в микроконцентрациях).

IV группа: I, Ce, Pm, Zr, Nb, Fe, Ru. Тип поведения – многоформный. Наиболее вероятный механизм закрепления в почве – образование комплексов и осаждение (коагуляция) коллоидов. Группа характеризуется наличием поглощаемых твердой фазой химических форм и непоглощаемых миграционно способных форм. Равновесие между формами сдвигается при изменении концентрации стабильных изотопных носителей, pH и в присутствии мигрирующих коллоидов.

V группа: Ag. Тип поведения – многоформный с переменной валентностью, обладает свойствами I, II, IV групп. Важным фактором миграции является наличие восстановительных барьеров.

Наряду с приведенной классификацией все изученные элементы тем же автором были разделены на четыре группы:

1. Очень малоподвижные – Zn, Cd, Co.
2. Малоподвижные – Y, Ce, Fe, Zr, Nb.
3. Подвижные – Na, Rb, Sr, Ru.
4. Сильноподвижные – S, I (анионы).

Среди многообразия форм нахождения радионуклидов в почвах выделяют водорастворимую, обменную, необменную и прочносвязанную необменную. Под водорастворимой понимают ту часть радионуклидов, которая экстрагируется из почвы дистиллированной водой. Радионуклиды в обменной форме экстрагируются 1 н. раствором ацетата аммония, в необменной форме – 6 н. раствором соляной кислоты. Радионуклиды в необменной прочносвязанной форме способны экстрагироваться только смесью плавиковой и азотной кислот. Среди этих форм наибольшую роль играют первые две, поскольку они способны усваиваться растениями и, следовательно, мигрировать по биологической цепочке. Каждый из радионуклидов присутствует в почве в водорастворимой, обменной и необменной формах одновременно, однако соотношение между этими формами для разных радионуклидов существенно различается (Переволоцкий, 2001; Санжарова, Середина, Лапина, 2004; Санжарова и др., 2005). Являясь изотопами химических эле-

ментов, радионуклиды характеризуются теми же химическими свойствами, что и стабильные изотопы этих элементов.

Для радионуклидов глобальных выпадений отмечено, что их степень сорбции в почве зависит от дисперсности почвенных частиц: чем больше физической глины, тем быстрее и необратимее сорбционные процессы. Большое количество физической глины характерно для черноземных, глинистых и суглинистых почв, в которых происходит наиболее прочное закрепление радиоактивных элементов в верхних почвенных слоях. Фракция физической глины связана своим происхождением с минералами монтмориллонитовой группы и гидрослюд, способных включать некоторые радионуклиды в межпакетные пространства кристаллических решеток, из которых высвобождение происходит очень медленно (Переволоцкий, 2006).

К свойствам почв, влияющим на поведение радионуклидов в почве, относятся кислотность почвенного раствора, величина емкости поглощения почв, состав обменных катионов, содержание органического вещества, гранулометрический и минералогический состав почв и др.

Реакция среды и состав обменных катионов – факторы, определяющие степень поглощения и прочность закрепления радионуклидов при их попадании в почву.

Кислотность почвенного раствора существенно влияет на процессы поглощения и закрепления радионуклидов почвой, следовательно, и на интенсивность перехода радионуклидов из почвы в растения. Из кислых почв радионуклиды поступают в растения в больших количествах, чем из почв слабокислых, нейтральных или слабощелочных. При увеличении кислотности почвы снижается прочность закрепления ППК ^{90}Sr ^{137}Cs и соответственно возрастает интенсивность поступления их в растения. При повышении pH ряд радионуклидов переходит из ионной формы в различные гидролизные комплексные соединения, что снижает их доступность для растений. Кислотность оказывает и косвенное влияние на сорбцию почвами радионуклидов, изменяя емкость катионного обмена. Дерново-подзолистые почвы характеризуются высокой исходной кислотностью и слабой насыщенностью основаниями. Добавленная известь резко повышает долю прочно закрепленных радио-

нуклидов в почве и способствует их переводу в обменное состояние. Известкование кислых почв не только создает условия для лучшего роста растений, но и является одновременно средством существенного уменьшения поглощения радионуклидов растениями из почвы. В среднем для большинства сельскохозяйственных растений минимум накопления ^{90}Sr и ^{137}Cs отмечался при $\text{pH}_{\text{KCl}} - 6,7$, что на $0,7$ выше агрохимического оптимума.

Обменные ионы составляют небольшую часть от общего содержания химических элементов в почвах. Их количество измеряется единицами и десятками мг-экв на 100 г почвы. На сорбционно-десорбционные процессы оказывают влияние присутствующие в почвенном растворе обменные катионы. Каждая почва в естественном состоянии содержит определенное количество обменно-поглощенных катионов. Преобладающими в ППК и играющими большую роль в почвенных процессах и формировании физико-химических свойств почв являются катионы: Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , Al^{3+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , в незначительных количествах Mn^{2+} , Fe^{2+} , а также Li^+ , Sr^+ и др. В большинстве почв среди них преобладает Ca^{2+} , второе место занимает Mg^{2+} , в некоторых почвах в поглощенном состоянии в значительном количестве содержится H^+ и обычно относительно немного Na^+ , K^+ , NH_4^+ и Al^{3+} .

В поглощенном состоянии могут находиться и анионы (SO_4^{2-} , PO_4^{2-} , NO_3^- и др.) на положительно заряженных участках коллоидной мицеллы.

На основании данных по сорбции можно выделить специфический вытеснитель, или катион, который вытесняет данный изотоп в большей степени, чем другие. Такие вытеснители для ^{65}Zn , ^{137}Cs , $^{60}\text{Co} - ^{64}\text{Cu}$, для ^{85}Rb , $^{137}\text{Cs} - ^{42}\text{K}$, для $^{90}\text{Sr} - ^{45}\text{Ca}$. Чем больше в почве обменных катионов – элементов-носителей, тем меньше биологическая подвижность радионуклидов, и наоборот.

Степень сорбции радионуклидов зависит не только от количества обменных катионов, но и от содержания их в растворе. С увеличением концентрации сопутствующих катионов в растворе уменьшается количество радионуклидов, сорбированных твердой фазой почвы (т.е. снижается сорбция радионуклидов). Однако данная зависимость для разных радионуклидов различна.

На сорбционные процессы радионуклидов в почвах влияет гранулометрический состав почв. Это связано с тем, что отдельные фракции гранулометрических элементов различаются по химическому и минералогическому составу, а также по физико-химическим и физическим свойствам. Наиболее резкие различия наблюдаются между фракцией ила ($< 0,001$ мм) и остальными фракциями.

Установлено, что гранулометрический состав почвы больше влияет на прочность закрепления микроколичеств радионуклидов, чем на величину их поглощения. Тяжелыми почвами (тяжелосуглинистые и глинистые) поглощенные радионуклиды, особенно ^{137}Cs , сильнее закрепляются, чем легкими (песчаные и супесчаные). С уменьшением размера фракций почвы прочность закрепления ими ^{90}Sr и ^{137}Cs повышается. Наиболее прочно закрепляются радионуклиды илистой фракцией.

С уменьшением размера частиц снижается содержание оксида кремния, возрастает количество полуторных оксидов железа и алюминия и, что особенно важно для процессов сорбции радионуклидов, повышается содержание гумуса и обменных катионов кальция, магния и калия.

Известно, что отдельные фракции почв различаются не только размером частиц, но и физическими, химическими свойствами и минералогическим составом. Содержание в илистой фракции почв минералов монтмориллонитовой группы, а также слюд и гидрослюд – одна из основных причин более прочного закрепления микроколичеств ^{90}Sr и ^{137}Cs этой фракцией. Наибольшей поглотительной способностью по отношению к микроколичествам радионуклидов, как и к макроэлементам, обладают минералы монтмориллонитовой группы и группы гидрослюд. Минералы каолинитовой группы и группы слюд характеризуются меньшей сорбционной способностью по отношению к макро- и микроколичествам катионов, находящихся в почве.

Различия в полноте сорбции радионуклидов и в степени их закрепления разными минералами обусловлены прежде всего неодинаковой структурой кристаллической решетки минералов. Минералы монтмориллонитовой группы благодаря строению кристаллической решетки отличаются интрамицеллярным поглоще-

нием (вхождение катионов внутрь кристаллической решетки минералов) и поэтому не только более полно сорбируют микроколичества радионуклидов, но и более прочно закрепляют их в поглощенном состоянии, чем минералы других групп.

Органическое вещество также может оказывать существенное влияние на миграцию радионуклидов. Влияние почвенного органического вещества на миграцию радионуклидов зависит от их взаимодействия с отдельными компонентами органического вещества, может проявляться различным образом, в зависимости от физико-химических свойств радионуклидов и свойств органического вещества.

Чаще всего органические вещества с радионуклидами образуют относительно легко растворимые соединения. Наличие органического вещества в почве способствует увеличению поглощения ^{90}Sr и снижает сорбцию ^{137}Cs .

Резюмируя вышесказанное, можно заключить, что в миграции радионуклидов по почвенному профилю важную роль играют кислотность почвенного раствора, величина емкости поглощения почв, состав обменных катионов, содержание органического вещества, гранулометрический и минералогический состав почв и др.

5.4. Распределение радионуклидов в почвах различных экосистем

Распределение радионуклидов в основных типах почв представлено в работах отечественных и зарубежных исследователей (Тюрюканов, 1971; Алексахин, 1993; Gustafsson, 1979). Главным источником радиоактивных элементов в почвах следует считать почвообразующие породы. Поэтому почвы, развитые на кислых магматических породах, относительно обогащены радиоактивными элементами (ураном, радием, торием, калием), а почвы, образованные на основных и ультраосновных породах, бедны ими. Глинистые почвы почти везде богаче радиоизотопами, чем песчанистые.

Почвы, как рыхлые образования, по вещественному составу близки к осадочным породам, поэтому они во многом подчиняют-

ся закономерностям распределения естественных радионуклидов в отложениях этого генезиса. Тонкая коллоидная фракция почв, с которой связаны обменно-сорбционные процессы, обогащена радиоактивными элементами по сравнению с более крупными частицами. То же самое касается и органической составляющей почв. В табл. 5.7 представлены обобщенные сведения по удельной активности основных типов почв.

Таблица 5.7

Удельная активность естественных радионуклидов в почвах
(Александров, 2007)

Основные типы почв	Удельная активность, Бк/кг		
	²³⁸ U	²³² Th	⁴⁰ K
Сероземы	31	48	670
Серо-коричневые	28	41	700
Каштановые	27	37	550
Черноземы	22	36	410
Серые лесные	18	27	370
Дерново-подзолистые	15	22	300
Подзолистые	9	12	150
Торфянистые	6	6	90

По данным А.П. Виноградова (1957), содержание радия в верхнем горизонте почв колеблется от 2,8 до $9,5 \times 10^{-10}\%$. Причем в большинстве почв наблюдается резкое смещение радиоактивного равновесия между ураном и радием в сторону последнего, что связано с выщелачиванием урана грунтовыми водами.

В агробиогенезах основная масса радионуклидов почти равномерно распределяется в пахотном слое почвы (25–30 см). На этой глубине, где проходит граница между пахотным и ненарушаемым слоем почвы, отмечается ярко выраженная зона аккумуляции радиоактивных веществ. При интенсивной обработке почвы (проведение различных обработок, внесение удобрений) имеется устойчивая тенденция увеличения количества обменных форм радионуклидов по сравнению с целинными землями. Для пахотных земель характерно и почти равномерное распределение радионуклидов по химическим формам нахождения в почве.

Для целинных земель радионуклиды распределяются в вертикальном профиле почвы по экспоненциальному закону с преобладанием в поверхностных слоях. По мере углубления удельная активность их в почвенных слоях уменьшается многократно. При этом доля подвижных форм нахождения радионуклидов в почве (водорастворимой и ионообменной) по мере углубления возрастает. Это определяется уменьшением вглубь почвы концентрации веществ, способствующих усиленной сорбции радионуклидов, прежде всего физической глины и органики.

На лугах радионуклиды прочно удерживаются дерниной в верхнем слое (5 см), чему способствует большое количество гумуса. Из него они довольно медленно мигрируют. Несколько большая степень миграции характерна для лугов, сформированных на почвах легкого гранулометрического состава.

Наименее изучено поведение радионуклидов в болотных почвах. Данные здесь самые противоречивые. Во многом это определяется сложностью изучения процесса болотообразования. Важным фактором в поведении радионуклидов в болотных почвах является обилие разнообразных органических соединений, которые высвобождаются при анаэробном разложении фитомассы растений в условиях избыточного увлажнения. Нет единого мнения по степени подвижности радионуклидов в болотных почвах по сравнению с другими типами почв. Распределение радионуклидов в вертикальном профиле торфяников происходит почти равномерно до той глубины, где торфяной слой переходит в минеральный. Здесь четко просматривается зона аккумуляции радионуклидов и естественного, и искусственного происхождения.

Серия работ посвящена распределению радионуклидов в почвах в лесном биогеоценозе (БГЦ) в целом, поступлению радиоактивных элементов в пищевые цепи (Алексахин, Нарышкин, 1977; Щеглов, 1999; Переволоцкий, 2006). Исследования в этом направлении позволили сформулировать основные задачи лесной радиоэкологии. Главная проблема – исследование особенностей взаимодействия радионуклидов со всеми компонентами леса. Отсюда сформировались две основные задачи: изучение круговорота ра-

дионуклидов в лесном БГЦ и выявление биогеоценологических последствий облучения леса.

В лесных экосистемах аккумулятором радионуклидов является подстилка. Как правило, она является биогеохимическим барьером на пути вертикальной миграции радионуклидов, степень выраженности которой зависит от ее типа, строения и мощности, наличия или отсутствия мохового покрова. В лиственных лесах, где подстилка неполнопрофильная и маломощная, ее удерживающая способность невелика. Здесь наблюдается наибольшая интенсивность миграции основных дозообразующих радионуклидов, в частности ^{137}Cs , в минеральную толщу. Внутри подстилки удерживающая способность ее подгоризонтов неодинакова. Вследствие этого со временем внутри подстилки происходит перераспределение радионуклидов (рис. 5.6).

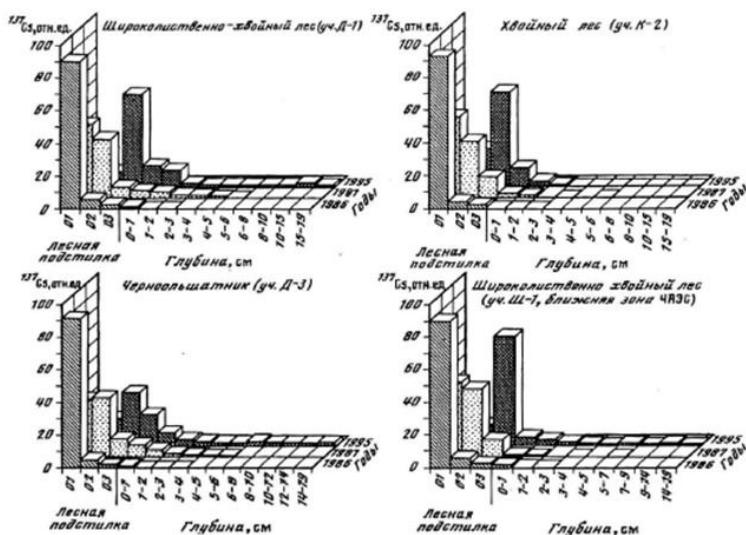


Рис. 5.6. Многолетняя динамика перераспределения ^{137}Cs в серой лесной почве различных биогеоценозах (Щеглов, 2002)

При радиоактивных выпадениях практически все радиоактивные элементы очень быстро перемещаются на поверхность лесной

подстилки. Из подстилки лиственных лесов радионуклиды мигрируют в минеральную часть почвы быстрее, из подстилки хвойных – несколько медленнее. При повышенном увлажнении этот процесс еще более активизируется. Более толстый слой подстилки соответствует большему количеству радионуклидов в нем. Так, в подстилке сосновых и еловых лесов на песчаных почвах содержится до 70% радионуклидов и только 30% в минеральной части. В 4–10 раз меньше радионуклидов содержит подстилка черноольшаников и дубрав.

Распределение радионуклидов в вертикальном профиле почвы – экспоненциальное. Верхний слой почвы (5 см) и подстилка содержат от 92–95% радионуклидов в сосновых лесах на почвах с автоморфным режимом увлажнения до 70% в черноольховых лесах с гидроморфным режимом увлажнения и оторфованным слоем почвы.

На начальных этапах после поступления радиоактивных веществ на поверхность почвы вся активность в лесных и луговых экосистемах сосредоточивается в верхнем листовом слое подстилки O_1 и ветоши (более 90% от суммарной плотности). В последующем наблюдаются существенные различия в поведении радионуклидов в подстилках рассматриваемых биогеоценозов, которые с течением времени нарастают.

Количество радионуклидов, поступающих в минеральную толщу лесных почв, инверсно отражает удерживающую способность подстилки. В минеральные горизонты радионуклиды, как правило, поступают в миграционно-подвижных формах (за исключением их части, перемещающейся в составе частиц радиоактивных выпадений без их разрушения, в результате биогенных процессов и лессиважа, а также на участках с невыраженным слоем подстилки). Поэтому специфика их распределения в этой части профиля в большей степени определяется физическими и физико-химическими свойствами почв, а не физико-химической формой радиоактивных выпадений.

Таким образом, интенсивность вертикального перераспределения радионуклидов в целом определяется всей совокупностью процессов почвообразования, но в качестве ведущего фактора могут выступать разные показатели в зависимости от конкретных

биоклиматических условий территории загрязнения и времени. Неоднородность сложения лесных почв (т.е. наличие в профиле органогенного слоя – подстилки – и минеральной толщи) является дополнительным фактором, усложняющим параметризацию процессов миграции радионуклидов в этих условиях. В целом зонами аккумуляции радионуклидов являются низинные и верховые болотные, пойменные торфяно-болотные дерновые и дерново-карбонатные суглинистые почвы. Более интенсивный вынос характерен для песчаных и супесчаных почв. Для большинства радионуклидов при повышении кислотности почвы увеличивается степень их подвижности.

Мероприятия по предотвращению и снижению токсикологического действия радионуклидов направлены на снижение их подвижности в почвах и поступления в растения. К ним относятся известкование кислых почв, внесение органических и минеральных удобрений, внесение мелиорантов – высокоемкостных минералов (искусственных и природных цеолитов), захоронение загрязненного слоя на глубину 40–50 см и др.

Таким образом, в агробиогеоценозах основная масса радионуклидов почти равномерно распределяется в пахотном слое почвы (25–30 см). Для целинных земель радионуклиды распределяются в вертикальном профиле почвы по экспоненциальному закону с преобладанием в поверхностных слоях. По мере углубления удельная активность их в почвенных слоях уменьшается многократно. На лугах радионуклиды прочно удерживаются дерниной в верхнем слое (5 см), чему способствует большое количество гумуса. Важным фактором в поведении радионуклидов в болотных почвах является обилие разнообразных органических соединений, которые высвобождаются при анаэробном разложении фитомассы растений в условиях избыточного увлажнения. Распределение радионуклидов в вертикальном профиле торфяников происходит почти равномерно до той глубины, где торфяной слой переходит в минеральный. В лесных экосистемах аккумулятором радионуклидов является подстилка. Как правило, она является биогеохимическим барьером на пути вертикальной миграции радионуклидов, степень выраженности которого зависит от ее типа, строения и

мощности, наличия или отсутствия мохового покрова. В лиственных лесах, где подстилка неполнопрофильная и маломощная, ее удерживающая способность невелика.

5.5. Воздействие радиоактивного излучения на живые компоненты окружающей среды

Изучение проблем негативного воздействия радиоактивного излучения на компоненты окружающей среды, их последствий и защиты связаны с именами многих исследователей (Ильинских, 1995, 1996, 1998; Черников, 2000; Булдаков, Калистратова, 2003; Очкин, 2003; Спиринов и др., 2006; Рихванов, 2009; Ким, Герашенко, 2010; Мотузова, 2013). Все эти работы экологического и медицинского направлений имеют ценность не только как свидетельство проведенной работы, но и вносят значительный научный вклад в экологию в целом и в радиоэкологию в частности.

Накопление растениями радионуклидов зависит от комплекса факторов, среди которых можно выделить четыре основные группы: физико-химические свойства радионуклидов, физико-химические свойства почвы, биологические особенности растений и агротехника культур. Поступление радионуклидов из почвы зависит от ее физико-химических свойств: чем выше в ней содержание гумуса, обменных катионов, илистой и глинистой фракции, а следовательно, и уровень плодородия, тем слабее поглощение растениями большинства радионуклидов.

Попавшие по пищевой цепи в организм животных радионуклиды вовлекаются в метаболические процессы, от интенсивности которых в конечном счете зависит накопление радиоактивных элементов в продукции животноводства (табл. 5.8).

Всех животных, подвергшихся радиационному облучению, делят на четыре группы: предназначенные к использованию по прямому назначению; нуждающиеся в лечении; предназначенные к убою; подлежащие убою и утилизации.

Животные *первой* группы с легкой степенью тяжести лучевой болезни нуждаются только в хорошем кормлении и содержании.

Тип распределения радионуклидов в организме сельскохозяйственных животных (Черников, 2000)

Тип распределения	Радионуклид
Равномерный	^3H , ^7Li , ^{22}Na , ^{40}K , ^{86}Rb , $^{134,137}\text{Cs}$
Скелетный	^7Be , ^{45}Ca , $^{89,90}\text{Sr}$, ^{140}Ba , ^{226}Ra , ^{48}V , ^{74}Se , ^{76}As , ^{125}Sb , ^{238}U
Печеночный	^{48}V , ^{74}Se , ^{76}As , ^{125}Sb , ^{238}U
Тиреотропный	^{131}I , ^{211}At

Ко *второй* группе относят молодняк животных со средней степенью тяжести лучевой болезни и полноценной продуктивностью, а также высокоценных животных с тяжелой степенью лучевой болезни.

Третья группа включает в свой состав животных с тяжелой и крайне тяжелой степенью тяжести лучевой болезни, а также со средней степенью (ослабленные, старые и низкопродуктивные). Этих животных лечат для продления жизни до убоя.

Все остальные животные входят в состав *четвертой* группы. При ее многочисленности определяют очередность убоя.

В принципе, животных, подвергшихся только внешнему облучению, следует убивать как можно раньше из-за потери упитанности. При внутреннем облучении убой задерживают для снижения удельной радиоактивности за счет выведения нуклидов из организма.

Механизмы воздействия ионизирующего излучения на биологические объекты, в том числе и на человека, подразделяют на три этапа (Каплин, 2006).

Первый этап. Первичное действие излучения на биохимические процессы, функции и структуры органов и тканей.

Второй этап. Он связан с воздействием ионизирующего излучения на клетки организма и продолжается от нескольких секунд до нескольких часов. Поражаются различные структурные элементы ядер клеток, в первую очередь ДНК. Происходит повреждение хромосом, которые ответственны за передачу наследственной информации. При этом возникают хромосомные aberrации – поломки, перестройка и фрагментация хромосом, обуславливающие отдаленные онкогенные и генетические последствия.

Третий этап. Этот этап характеризуется воздействием излучения на организм в целом. Его первые проявления могут возникать через несколько минут (в зависимости от полученной дозы), усиливаться в течение нескольких месяцев и реализовываться через многие годы.

В зависимости от дозы и длительности облучения у животных и людей развивается лучевая болезнь разной формы и степени тяжести. При длительном облучении малыми дозами развивается хроническая форма лучевой болезни. Она может возникнуть у животных в результате многократно повторяющегося в течение длительного времени внешнего облучения малыми дозами, а также при попадании внутрь организма радиоактивных изотопов, надолго депонирующихся его тканями и органами. У животных и человека установлены различные синдромы радиационного поражения (табл. 5.9).

Таблица 5.9

Основные формы проявления острого радиационного синдрома у человека (Рихванов, 2009)

Время после облучения	Церебральная и сердечно-сосудистая форма (200 Гр)	Желудочно-кишечная форма (20 Гр)	Гемопатическая форма (4 Гр)
Первый день	Тошнота, рвота, диарея, головная боль, эритема, дезориентация, возбуждение, атаксия, слабость, сонливость, кома, конвульсии, шок, гибель	Тошнота, рвота, диарея	Тошнота, рвота, диарея
Вторая неделя	–	Тошнота, рвота, диарея, лихорадка, истощение, протрация, гибель	–
Третья и четвертая недели	–	–	Слабость, утомляемость, потеря аппетита, тошнота, рвота, лихорадка, кровотечение, эпилепсия, выздоровление

В процессе миграции от источника ионизирующего излучения радионуклиды по естественным пищевым цепям в конечном итоге попадают в организм человека.

Современный человек постоянно находится в полях радиационного излучения разного происхождения. В среднем дозовая нагрузка от радиоактивных ионизирующих лучей на земном шаре составляет около 350 мБэр/год. Чувствительность различных органов и тканей человека к ионизирующему излучению неодинакова. Для одних тканей и клеток характерна большая радиочувствительность, для других – наоборот, большая радиоустойчивость. Наиболее чувствительны к облучению кровяная ткань, незрелые форменные элементы крови, лимфоциты, железистый аппарат кишок, половые железы, эпителий кожи и хрусталик глаза; менее чувствительны – хрящевая и фиброзная ткани, паренхима внутренних органов, мышцы и нервные клетки.

Последствия радиационного воздействия на здоровье населения впервые детально были изучены в Японии после атомных бомбардировок Хиросимы и Нагасаки. В результате проведенных исследований были сделаны следующие выводы (Ревич, 2004):

1. Самое серьезное последствие (исходя из величины дозы на 1 млн жителей) – рак молочной железы у женщин.

2. Наиболее частый вид нефатального рака – рак щитовидной железы.

3. Общее число случаев возникновения рака, обусловленного облучением, у женщин на 50% выше, чем у мужчин.

Исследованиями, проведенными в различных странах после аварии на Чернобыльской АЭС, было показано, что эффект облучения щитовидной железы радиоактивными изотопами йода в несколько раз превосходит эффекты облучения от внешнего источника излучения. На территории России в 1986 г. подверглось облучению радиоизотопами йода более 5 млн человек. Все эти люди имеют повышенную вероятность заболевания радиационно-индуцированным раком щитовидной железы и риск врожденных патологий у последующих поколений.

6. ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВ БИОЦИДАМИ, МИНЕРАЛЬНЫМИ И ОРГАНИЧЕСКИМИ УДОБРЕНИЯМИ

6.1. Загрязнение почв биоцидами

Обеспечение постоянно растущего населения планеты высококачественными продуктами питания – важнейшая задача современного будущего земледелия. Решение ее возможно при постоянной заботе о плодородии почвы. Одним из путей восстановления утраченного плодородия почв является разумное землевладение, широкое грамотное использование агрохимикатов, которые могут оказывать как положительное, так и отрицательное воздействие на почву и растения. По классификации ФАО к современным агрохимикатам относятся средства химизации сельского хозяйства, оказывающие огромное влияние на агроценозы и их продуктивность. В их число входят химические средства защиты растений, минеральные удобрения, регуляторы роста растений, искусственные структурообразователи почвы и т.п. (Панин, 2008).

Необходимость применения химических средств защиты растений от вредителей и болезней определяется тем, что потери урожая без применения ядохимикатов могут составлять около 50%. В целом в сельском хозяйстве России применяется около 250 наименований химических средств (Минеев, 1999, 2004).

Пестициды (биоциды) – это химические вещества, предназначенные для уничтожения вредных живых организмов, главным образом вредителей сельского хозяйства. Среди них выделяют гербициды, фунгициды, инсектициды, зооциды, бактерициды, нематоциды. К пестицидам относятся также дефолианты. Мировой ассортимент пестицидов насчитывает более 100 тысяч наименований на основе более чем 700 химических веществ органической и неорганической природы. Годовое производство пестицидов превышает 2 млн т. Уничтожая вредителей сельского хозяйства, пе-

стициды снижают засоренность полей на 70–95%, потери урожая и затраты в сельском хозяйстве в 2–3 раза.

Пестициды поступают в биосферу путем непосредственного внесения или с протравленными семенами, отмирающими частями растений, трупам насекомых; мигрируют в почве, в водах. Они оказывают неодинаковое воздействие на почвенную биоту и биохимическую активность почв. Особую опасность представляют стойкие кумулятивные пестициды: триазин, симтриазин, хлордан, гептахлор – они обнаруживаются в почве спустя десять и более лет после применения. Поступая в почвы, пестициды мигрируют в них по профилю с нисходящими токами дождевых или растительных вод, причем скорость и глубина миграции зависят от дозы токсиканта, его летучести и адсорбируемости, а также от водного и теплового режимов почвы. Остаточные количества пестицидов обнаруживают на глубине 200 см и более. При поверхностном стоке, вызываемом осадками или орошением, пестициды перемещаются по поверхности почвы, скапливаясь в ее депрессиях. Попадая в почвенно-грунтовые воды в малых концентрациях, пестициды изменяют к худшему органолептические свойства воды. В годы массового применения пестицидов на хлопковых полях их обнаруживали в артезианских скважинах на глубине 80 м, а их концентрация в арыках превышала допустимую в 3–4, а иногда и в десятки раз (Лозановская, Орлов, Садовникова, 2002).

Все яды, применяемые в сельском хозяйстве как средство борьбы с вредителями и болезнями растений, в большей или меньшей степени ядовиты для животных и человека. Широкое их применение оказывает всевозрастающее влияние не только на растения, но и на все живое население Земли. Примечательно, что лишь небольшая доза пестицидов достигает организмов, действительно подлежащих уничтожению. Значительная же их часть отрицательно действует на полезные организмы, в том числе обитающие в почвах.

Ядохимикаты влияют на микрофлору и микрофауну почвы, вызывают заметные сдвиги в биохимических и микробиологических процессах, сопровождающихся повышенным образованием и выделением углекислого газа, аммиака, аминокислот и других про-

дуктов метаболизма. При этом изменяется ход и интенсивность процессов распада органических веществ почвы – клетчатки, белка, сахаров. Пестициды снижают качество сельскохозяйственной продукции: ухудшаются хлебопекарные и пищевые свойства муки, повышается «водянистость» мяса. Опасность биоцидного загрязнения биосферы вообще и почв в частности усугубляется тем, что ядохимикаты обнаруживаются только трудновыполнимыми специфическими методами анализа, проявляются через заболевания и гибель организмов. Любые химические вещества, смертельные для одних организмов, не могут не оказывать вредного влияния на другие организмы. Массовая гибель разных животных организмов общеизвестна.

Остаточные количества пестицидов распространяются в окружающей среде, оказывают токсическое действие на ее компоненты.

Наиболее широкое распространение получили *гербициды*, препараты для борьбы с сорными растениями. Гербициды влияют на интенсивность и направленность обменных процессов в растениях, на их биологическую ценность и содержание различных питательных веществ. На долю пестицидов приходится около 0,2% от общего количества загрязняющих веществ. Хотя эта доля мала, но опасна высокая биологическая активность пестицидов. Пестициды влияют на все звенья системы «почва – корма – животное – животноводческая продукция – человек». Помимо прямого действия, они могут создавать метаболиты, значение которых для всего живого еще не полностью известно. Сохраняясь в почве, они могут оказываться в составе продуктов. Критерием гигиенической оценки пищевых продуктов должны служить уровни остаточных пестицидов.

Инсектициды – препараты для уничтожения насекомых и клещей. Самые сильные из них: ДДТ (дихлордифенил трихлорметилметан, гексахлоран, ГХЦГ (гексахлорциклогексан). Широкое использование ДДТ привело к тому, что он стал одним из наиболее распространенных веществ, загрязняющих все природные среды. В 70-е гг. развитые страны ввели строгие ограничения на использование ДДТ. Однако мировое потребление ДДТ изменилось незначительно, центр использования его переместился в развивающиеся страны.

Устойчивость биоцидов зависит от структуры веществ, входящих в их состав. Рассмотрим эту взаимосвязь на примере гербицидов. По масштабам производства и применения, по ассортименту и химическим свойствам различают несколько групп гербицидов.

1. *Производные карбоновых кислот* (уксусной, бензойной, валиериановой кислот). Коммерческие препараты имеют другие названия. Например, широко применяется делалон – натриевая соль трихлоруксусной кислоты. Препараты хорошо растворимы в воде.

Действие их основано на том, что они нарушают нормальную дифференциацию тканей, белковый, углеводный, нуклеиновый обмен в растениях. Сила их действия зависит от замещений в структуре производных, особенно от фенильного и хлорфенильного радикалов. На сорбционные взаимодействия этих препаратов с почвой влияют металльные заместители.

2. *Производные карбаминной кислоты*. Токсичное действие возрастает при введении атома хлора в структуру гербицида.

3. *Производные мочевины*. Мочевина – полный амид угольной кислоты. Гербицидное действие обусловлено ингибированием фотолитиза воды при фотосинтезе.

4. *Амины* – производные аммиака, в молекуле которых один или несколько атомов водорода замещены углеводородными радикалами.

5. *Производные фенола*, например, феноламины – ароматические соединения с бензольным кольцом, имеющие гидроксильную группу, непосредственно связанную с углеродом ароматического ядра. Другим примером является карболовая кислота, гидроксильное производное бензола. Широко используются в качестве гербицидов нитрофенолы, хлорфенолы.

6. *Гетероциклические соединения с одним гетероатомом в цикле*. По биологической активности стоят на первом месте. Среди них есть инсектициды, фунгициды, гербициды, стимуляторы роста. Примерами могут быть пиридин, пиклорам, дипиридил.

7. *Шестичленные гетероциклы с двумя атомами азота, или диазины*. Могут быть образованы разные структуры в зависимости от расположения атомов азота в кольце.

8. *Шестичленные гектероциклы с тремя атомами азота, или триазины*. Имеют разное расположение атомов азота в 6-членном кольце. К ним относятся симазин, атразин. Действие препарата зависит от заместителей при аминогруппах.

Поступая в почву, пестициды неизбежно оказываются в составе вод. Превращения пестицидов в окружающей среде зависят от их собственных свойств, от сочетания влияния природных условий: почвы, воды, воздуха. Пестициды в почве подвергаются различным превращениям (табл. 6.1).

Таблица 6.1

Превращения пестицидов в почве (Мотузова, 2013)

Факторы, определяющие начальную концентрацию пестицида в почве	Пути исчезновения пестицида, определяющие концентрацию пестицида в почве
Структура пестицидов	Сорбция
Физические свойства	Испарение
Условия применения	Вымывание
Тип почвы	Транслокация
Климатические параметры	Деструкция
Покровная культура	Микробиологические превращения

Соотношение между скоростями названных процессов разное. Сорбция почвой существенно влияет на сохранность в почве гербицида, его фитотоксичность. В то же время сорбированные формы менее доступны для химического, фотохимического, микробиологического разложения.

Перераспределение биоцидов по профилю и в горизонтальном направлении происходит под воздействием почвенной влаги, в результате диффузии с почвенным воздухом, в процессах сорбции и десорбции, миграции растворов, эмульсий, суспензий. Применение ядохимикатов и длительность их сохранения в почве зависят как от химического состава почв, так и от природы самих препаратов. Некоторые ядохимикаты претерпевают различные химические превращения, переходят в другие соединения, иногда более токсичные, чем исходные. Например, препарат гептохлор, являющийся сравнительно малоядовитым инсектицидом, под воздействием микроорганизмов почвы превращается в гептохлорэпатид, ядовитость которого в 4–5 раз выше.

На скорость разложения пестицидов в почве оказывают влияние гранулометрический состав почвы, реакция ее среды, гидро-термические условия. На суглинистых почвах пестициды разлагаются быстрее, чем в почвах легкого состава; хлорорганические пестициды в кислой почве сохраняются дольше, нежели в щелочной. Органическое вещество почвы связывает многие пестициды в водно-нерастворимые и малодоступные для почвенных организмов формы, вследствие чего токсиканты не подвергаются гидролизу и, несмотря на высокую биологическую активность гумусированных почв, сохраняются в них длительное время. Повышенная температура почвы способствует десорбции пестицидов, связанных коллоидами. На эти процессы также влияют окислительно-восстановительные условия почвы: одни пестициды быстрее метаболируются в анаэробных условиях, другие – в аэробных.

Таким образом, управлять процессами разложения пестицидов в почве можно лишь при детальном знании ее свойств и факторов, определяющих эти процессы. Поэтому меры защиты почв от накопления ядохимикатов основываются на детальном изучении свойств почв и поведения токсикантов, их биологической активности, погодно-климатических, агротехнических, геоморфологических условий. Для каждой почвенно-климатической зоны страны должны разрабатываться свои рекомендации по применению и обезвреживанию пестицидов в сельскохозяйственных угодьях с учетом остаточного токсического действия и длительности сохранения их в почве.

Имеется опыт прогноза поведения пестицидов в зависимости от названных факторов. Эти прогнозы нередко строятся на основании экспертных оценок. При этом влияющим факторам присваивается определенное число баллов на основе представлений об их влиянии на превращения пестицидов. Один из таких примеров приведен в табл. 6.2. В зависимости от сорбционных свойств гербицидов прогнозируется их способность к миграции (табл. 6.3).

Самоочищение биосферы от пестицидов возможно абиотическим и биотическим путем. К абиотическим процессам относятся разложение пестицидов вследствие гидролиза, окисление кислородом воздуха, растворение, термическая и фотохимическая деструкция до простейших нетоксичных веществ.

1. Гидролиз пестицидов ведет к образованию их гидроксианалогов, не обладающих фитотоксичными свойствами. Гумусовые кислоты в этих процессах выполняют каталитическую роль, они повышают скорость разложения пестицида.

2. Фотохимическое превращение и разложение пестицидов происходит под действием энергии солнечного света. Фотолиз эффективен в регионах с высокой солнечной активностью.

3. Окисление пестицидов в водах возможно под влиянием перекиси водорода. H_2O_2 – неотъемлемая часть природных вод. Она образуется преимущественно биохимическим путем диатомовыми и зелеными водорослями. Возможно образование ее как промежуточного продукта при фотохимических и каталитических реакциях окисления органических веществ. Содержание H_2O_2 в природных водах может достигать 10^5 моль/л.

Таблица 6.2

**Классификация почв по способности сорбировать пестициды
(Мотузова, 2013)**

Класс	Баллы	Свойства почв			
		Гумус, %	pH	Сумма поглощенных оснований, мг-экв/100 г	Фракция < 0,01 мм, %
1	5	>8	5,0–6,0	>60	45–40
4	4	6–8	6,0–6,5	40–60	40–30
3	3	4–6	6,5–7,0	20–40	30–20
2	2	2–4	7,0–7,5	10–20	20–15
1	1	1–2	>7,5	<10	15–10

Таблица 6.3

**Прогнозируемый уровень миграции пестицидов
по почвенному профилю (Мотузова, 2013)**

Пестицид	Коэффициент адсорбции	Максимальная глубина проникновения, см
ДДТ	0,7	5–10
ГХЦГ	0,6	10
Фозалон	0,4	20
Метафос	0,3	40
Хлорофос	0,2	60
Карбофос	0,1	70

Перекись водорода может играть ведущую роль в окислительной деструкции хлор- и фосфор-органических соединений, ГХЦГ, ДДТ, ПХБ, нефтепродуктов, соединений азота, фенола, тиосодинамидов. Эффект состоит в том, что на свету происходит фотолиз H_2O_2 , в результате образуются гидроксильные радикалы, которые взаимодействуют с органическими компонентами природных вод, образуя малореакционные соединения.

Разложение пестицидов микроорганизмами зависит от температуры, влажности, pH, гранулометрического состава, биологической активности почв, обеспеченности почв питательным субстратом, плотности и разнообразия микробного населения почв. Большинство пестицидов может быть разложено микроорганизмами, но время для этого требуется разное.

Проявляются как общие, так и специфические особенности влияния разных факторов на деструкцию пестицидов. Активность как химического, так и биологического разложения растет с увеличением температуры до определенного предела. Влажность влияет и на ход процессов гидролиза, и на разложение микроорганизмами. Уровень pH влияет как на активность микроорганизмов, так и на изменение сорбционных свойств почв. Сорбция влияет не только на сохранность гербицида, но и на его фитотоксичность. Сорбированные формы более устойчивы, менее доступны для химического, фотохимического, микробиологического разложения. В тяжелых почвах разложение пестицидов, как правило, идет труднее.

Под влиянием микроорганизмов происходит или полное разложение пестицида или частичное разрушение связей в молекуле, отщепление отдельных фрагментов, распад кольца и алифатических структур с образованием промежуточных продуктов.

Устойчивость пестицидов в почве – в значительной мере функция свойств самого пестицида. По способности разлагаться пестициды делят на группы с разным характерным временем сохранения в почве:

- 1) продолжительного периода сохранения (18 месяцев и более). К ним относится большинство хлорорганических пестицидов;
- 2) стойкие в течение 18 месяцев (производные мочевины, пиклорам, симазин);

- 3) сохраняющиеся до 12 месяцев: производные бензойных кислот;
- 4) сохраняющиеся в почве до 6 месяцев: нитроанилины;
- 5) сохраняются более 3 месяцев: производные карбаминовой кислоты, алифатические карбоновые кислоты, фосфорорганические соединения.

Подобное деление носит относительный характер, так как скорость разложения пестицидов зависит от физико-химических свойств почв, от температуры, влажности. Например, стойкие пестициды, такие как симазин или ГХЦГ, при жарком и влажном климате могут быть разложены за 5–6 месяцев, в менее благоприятных условиях сохраняются до 2–3 лет.

Таблица 6.4

Шкала токсичности пестицидов по биотесту при возделывании сельскохозяйственных культур (в % к контролю – без применения препаратов) (Минеев, 2003)

	Количество проанализированных образцов	Количество токсичных образцов	Уровень токсичности, %	Количество токсичных образцов, %	Средняя токсичность одного образца, %
Почва	52	44	1–19	84	9
		8	20–40	16	25
Корни	32	24	20–40	74	36
		8	41–60	26	47
Клубни и корнеплоды	51	30	20–40	56	37
		15	40–60	30	48

При температуре, близкой к 5°C, разложение не происходит, при температуре 15–35°C и влажности 20–75% устойчивость линейно зависит от влажности и температуры. Высокая сорбционная способность почв снижает скорость деструкции пестицидов.

Последствия применения пестицидов в почве частично удается регулировать агротехническими приемами – обработкой, применением орошения и удобрений, выбором сорта и культуры, способом внесения токсикантов, его глубиной, сроком. В посевах пропашных культур и на паровых участках вследствие лучшей аэрации детоксикация пестицидов, по-видимому, происходит более

интенсивно, чем в посевах зерновых. Здесь же необходимо отметить, что корне- и клубнеплоды поглощают и выносят ядохимикаты в больших количествах, нежели другие культуры.

Рекомендовано в ряде случаев заменять сплошную обработку посевов ленточной, которая не уступает первой по эффективности. Приняты меры ответственности за строгое соблюдение правил хранения и расходования ядохимикатов в сельском и лесном хозяйствах страны.

Большое число опытов с пестицидами, анализы многочисленных образцов почвы, корней, клубней и корнеплодов позволили разработать примерную шкалу токсичности пестицидов по биотесту при возделывании сельскохозяйственных культур (табл. 6.4).

6.2. Загрязнение почв минеральными и органическими удобрениями

6.2.1. Загрязнение почв минеральными удобрениями

Мировая и отечественная практика интенсивного земледелия убедительно показывает, что удобрения – это материальная основа количества и качества получаемой растениеводческой продукции, источник биогенных элементов для растений (Минеев, 2004).

В то же время применение удобрений и других средств химизации – это весьма активное влияние на природную среду. Наличие различных токсических примесей в минеральных удобрениях, неудовлетворительное их качество, а также возможное нарушение технологии их использования могут привести к серьезным негативным последствиям. В настоящее время в индустриально развитых странах, а также в ряде регионов нашей страны применяются высокие дозы минеральных удобрений, и их негативное влияние на природную среду приобретает опасный характер.

Основные причины загрязнения природной среды удобрениями, пути их потерь и непроизводительного использования следующие.

1. Несовершенство технологии транспортировки, хранения, ту-космещения и внесения удобрений.

2. Нарушение агрономической технологии их применения в севообороте и под отдельные культуры.

3. Водная и ветровая (дефляция) эрозия почвы.

4. Несоответствие качества и свойств минеральных удобрений.

5. Интенсивное использование различных промышленных, городских и бытовых отходов на удобрения без систематического и тщательного контроля их химического состава.

В технологии транспортировки и внесения удобрений необходимо выделить ряд моментов. Так, недостаток общепринятой транспортировки удобрений заключается в перевалочной системе от завода до поля и в дефиците специализированных автотранспортных средств. Значительная часть агрохимических средств перевозится автосамосвалами общего назначения, что приводит к существенным их потерям. Увеличение объема складских емкостей, а также совершенствование механизированной технологии работы на складах, т.е. погрузочно-разгрузочных работ и тукосмешения с заданным соотношением питательных элементов в тукосмеси, существенно снижают потери минеральных удобрений, повышают их эффективность, сохраняют природную среду от загрязнения.

Одной из важных причин непроизводительного расходования минеральных удобрений, снижения их положительного действия являются неравномерное распределение по поверхности поля и их сегрегация (расслоение) при транспортировке и внесении. Например, потери урожая картофеля при внесении нитрофоски (полного минерального удобрения с заданным соотношением питательных веществ, специализированным по культурам) в дозах 60–90 кг/га с неравномерностью 60% достигают 20 ц/га. Недобор урожая от неравномерности внесения удобрений возрастает при использовании высококонцентрированных удобрений, при повышении доз, при высокой отзывчивости культуры на удобрения.

Нарушение научно обоснованной агротехнологии применения удобрений является одной из основных причин потерь удобрений и загрязнения окружающей среды.

Азот. При рассмотрении влияния агрохимических средств на природную среду первостепенное значение имеет азот. Азотные удобрения решают проблему белка, а следовательно, повышают

уровень продуктивности земледелия и животноводства. При нарушении же технологии их применения они могут оказать существенное негативное воздействие на биосферу – почву, воду, атмосферу, растения, а через них – на животных и человека. Потери азота из удобрений бывают довольно значительными. Он усваивается в полевых условиях примерно на 40%. Потери азота за счет улетучивания различных газообразных соединений составляют в среднем 15–25% от внесенного, а потери от вымывания зависят от свойств почвы, климата, водного режима, формы и дозы удобрения, вида культуры и т.д. В нечерноземной зоне в среднем вымывается 10–15 кг/га нитратного азота, на супесчаных почвах – 20–25 кг/га, а на суглинистых – до 10 кг/га. Избыток элементов питания, внесенных в почву с удобрениями, является потенциальным источником их вымывания.

Фосфор. Фосфор как биогенный элемент меньше теряется в окружающую среду вследствие малой его подвижности в почве и не представляет такой экологической опасности, как азот. Потери фосфатов чаще всего происходят в результате эрозии почвы. В результате поверхностного смыва почвы с каждого гектара уносится до 10 кг фосфора. Потери же водорастворимых фосфатов с поверхностным стоком небольшие. При вымывании из почвы потери фосфора составляют не более 1 кг/га. Высокая способность глинистых и суглинистых почв связывать фосфаты в воднорастворимые комплексы удерживает его от миграции по профилю почвы, тем более до грунтовых вод.

Калий. Потери калия более значительны, чем фосфора. В нечерноземной зоне РСФСР вымывание калия составляет 5–10 кг/га пашни и более в зависимости от вида культуры, гранулометрического состава почвы, количества атмосферных осадков и т.д. Повышение коэффициента использования калия и уменьшение потерь достигается за счет комплекса современных мер (оптимальное сочетание со всеми питательными элементами, уплотненные посевы промежуточных культур, дифференцированные почвозащитные системы обработки почвы, химическая мелиорация почв, орошение и осушение и др.).

Интенсивное применение минеральных удобрений усиливает миграцию и потери кальция, магния, серы и других биогенных элементов (табл. 6.5).

Таблица 6.5

Среднее вымывание элементов удобрений в нечерноземной зоне России атмосферными осадками при внесении в почву $N_{60}P_{60}K_{60}$, кг/га пашни (Минеев, 2004)

Элемент	Суглинистые почвы	Супесчаные почвы
Азот	1–6	14–18
Калий	7	10–12
Кальций	50	70–120
Магний	3–7	10–15
Сера	14	25

Существенным недостатком многих минеральных удобрений, особенно азотных, является их физиологическая кислотность, а также наличие остаточной кислоты вследствие технологии их производства. Интенсивное применение таких удобрений в севообороте приводит к заметному подкислению почв, созданию неблагоприятных условий для роста растений. В этом случае возрастает потребность в известковании почв и нейтрализации кислотности самих удобрений.

Существенным недостатком многих минеральных удобрений является наличие в них сопутствующих балластных элементов (фтора, хлора, натрия), а также токсичных тяжелых металлов (кадмия, свинца, мышьяка). Содержание небольших доз микроэлементов (Cu, Mo, Mn, B, Zn) полезно, если не превышает токсической нормы. Систематическое внесение с минеральными удобрениями незначительных примесей тяжелых металлов и других токсичных веществ, ведущее к накоплению их в почве, представляет очень серьезную экологическую опасность.

Токсические элементы попадают в минеральные удобрения главным образом с сырьем для их производства, частично загрязняют их в технологическом процессе. Например, 50–80% фтора, поступающего с фосфатным сырьем, остается в удобрениях, поэтому с 1 т необходимого растениям фосфора на поля поступает около 160 кг фтора – это приводит к ухудшению свойств и плодородия почвы, к ингибированию в ней биологических процессов, нарушению биохимических процессов в растениях. Фтор отрицательно влияет на фотосинтез и биосинтез белка, нарушает дея-

тельность таких ферментов как энлаза, фосфоглукумутаза, фосфатаза. Он может накапливаться в продуктах питания, в пшенице, картофеле, рисе, отрицательно влияя на здоровье животных и человека. Большую опасность представляет кадмий фосфатов. Он близок по свойствам кальцию и трудно (и дорого) выделяется из фосфатных руд.

Потенциальным источником загрязнения почв культурных угодий являются представляющие особую опасность применяемые в качестве удобрения отходы промышленности, осадки сточных вод (ОСВ), фосфогипс и др. Обычно их применяют в больших дозах, так как полезного компонента в них мало. Систематическое их использование чревато насыщением почвы тяжелыми металлами и другими вредными веществами до токсического уровня. Так, пиритные огарки (применяются как медное и комплексное микроудобрение) содержат 40–63% железа, 1–2 серы, 0,33–0,47 меди, 0,42–1,35 цинка, 0,32–0,58 свинца и другие металлы. В свежих отвалах пиритных огарков содержится до 0,15% мышьяка. Под воздействием атмосферных осадков из них выщелачиваются многие токсические вещества, которые загрязняют почву и водоемы. Использование высоких доз (5–6 ц/га) пиритных огарков в качестве, например, медного удобрения приводит к загрязнению почвы свинцом, мышьяком и другими тяжелыми металлами, а следовательно, и к повышению их содержания в продукции земледелия.

Средний химический состав фосфогипса из апатитового концентрата следующий (%): Ca – 28,3; SO₃ – 55,5; P₂O₅ – 1,5; F – 0,30; Sr – 1,8–2,0. Фосфогипс вносится для улучшения солонцовых почв в дозах 5–20 т/га, с этим в почву попадает от 100 до 400 кг/га стронция. Критическое содержание стронция в почве может достигаться при внесении 40 т/га фосфогипса, что за два цикла вполне реально.

Многочисленные пути возможного загрязнения природной среды агрохимическими средствами ведут к многостороннему негативному влиянию практически на все звенья биосферы.

Неблагоприятное воздействие удобрений, различных отходов, применяемых в качестве удобрений и химических мелиорантов, можно свести в основном к следующему.

1. Неправильное применение удобрений может ухудшить круговорот и баланс питательных веществ, агрохимические свойства и плодородие почвы.

2. Нарушение агрономической технологии применения удобрений, несовершенство качества и свойств минеральных удобрений могут снизить урожай и его качество.

3. Попадание питательных элементов удобрений и почвы в поверхностные и грунтовые воды приводит к усиленному росту водорослей, образованию планктонов, т.е. к эвтрофированию природных вод с вытекающими отсюда негативными последствиями.

4. Попадание удобрений и их соединений в атмосферу отрицательно сказывается на деятельности аграрных и других предприятий, здоровье животных и человека. Высказываются также опасения о возможном разрушении озонового экрана стратосферы вследствие проникновения в нее закиси азота (N_2O), образующейся при денитрификации азотных соединений почвы и удобрений.

5. Нарушение оптимизации питания растений макро- и микроэлементами приводит к различным заболеваниям растений, а часто и способствует развитию фитопатогенных грибных болезней, ухудшает фитосанитарное состояние почв и посевов.

Влияние агрохимических средств на свойства и плодородие почвы. Почва – важное звено биосферы, и она в первую очередь подвергается сложному комплексному воздействию удобрений и других агрохимических средств, которые могут оказывать на нее следующее влияние:

- подкислять или подщелачивать среду;
- улучшать или ухудшать свойства почвы, ее биологическую и ферментативную активность;
- способствовать вытеснению ионов в почвенный раствор вследствие физико-химического их поглощения;
- способствовать или препятствовать химическому поглощению биогенных и токсичных элементов;
- усиливать минерализацию гумуса или способствовать его синтезу;
- ослаблять или активизировать биологическую фиксацию N_2 из атмосферы;

- усиливать или ослаблять действие других питательных элементов почвы или удобрений;
- мобилизовывать или иммобилизовывать макро- и микроэлементы почвы;
- вызывать антагонизм или синергизм питательных элементов и, следовательно, существенно влиять на их поглощение и метаболизм в растениях.

Многостороннее воздействие на почву агрохимических средств можно показать на следующих примерах. Систематическое применение физиологически кислых минеральных удобрений на дерново-подзолистых почвах повышает их кислотность, ускоряет вымывание из технологического горизонта кальция и магния, увеличивает ненасыщенность почв основаниями, в целом снижает плодородие почвы. В этом случае применение минеральных удобрений необходимо сочетать с известкованием как приемом химической мелиорации почвы, тогда в комплексе создаются оптимальные условия питания растений и улучшения свойств почвы. Известкование снижает кислотность почвы и улучшает ее свойства, усиливает биологическую активность, мобилизует фосфор, молибден, но иммобилизует железо, цинк, никель, медь, кобальт, марганец и другие элементы. Известкование также ослабляет токсичность многих тяжелых металлов, таких как кадмий, свинец, стронций, ртуть и др., снижая их доступность растениям.

6.2.2. Загрязнение почв органическими удобрениями

Внесение в почву удобрений не только улучшает питание растений, но и изменяет условия существования почвенных микроорганизмов, которые также нуждаются в минеральных элементах. При благоприятных климатических условиях количество микроорганизмов и их активность после удобрения почвы значительно возрастают. Усиливается распад гумуса.

Органические удобрения (органика) улучшают физико-химические свойства почвы, улучшают водный и воздушный режимы почвы. Они содержат все необходимые для растения эле-

менты питания, в том числе и микроэлементы, и являются полными удобрениями. Органические удобрения способствуют формированию и сохранению гумуса. При внесении органики происходит улучшение структуры почвы. К органическим удобрениям относятся: навоз, навозная жижа, коровяк, компост, перегной, биогумус, сидераты (зеленые удобрения), птичий помет, кроличий помет, фекалии, торф, ил.

Органические удобрения оказывают многостороннее действие на важнейшие агрономические свойства почвы и при правильном использовании резко повышают урожай сельскохозяйственных культур. С ними в почву поступают все необходимые растениям макро- и микроэлементы. Они являются для растений источником не только питательных минеральных веществ, но и углекислоты. Под влиянием микроорганизмов эти удобрения разлагаются в почве и выделяют много углекислоты, которая насыщает и почвенный воздух, и наземный слой атмосферы. Следовательно, резко улучшается воздушное питание растений.

Органические удобрения – энергетический материал и источник пищи для почвенных микроорганизмов. При систематическом внесении больших доз органических удобрений происходит окультуривание почвы, она обогащается гумусом, улучшаются ее биологические, физические, химические, физико-химические свойства, водный и воздушный режим. Исключительно важно противоэрозийное значение удобрений. Они способствуют ускоренному появлению всходов, защищающих почву от водной и ветровой эрозии. Удобрения улучшают развитие надземной вегетативной массы растений. Под влиянием удобрений лучше развивается корневая система растений, связывающая почву (Минеев, 2004). Анализ структуры органических удобрений в нашей стране показывает, что основное место в ней принадлежит отходам животноводства.

Навоз. Это наиболее распространенное и ценное органическое удобрение. Из всех видов органических удобрений главное место принадлежит навозу. Он оказывает комплексное многостороннее воздействие на почву. Это источник азота, зольных макроэлементов и микроэлементов. В этом заключается важнейшая первосте-

пенная ценность навоза как удобрения. Навоз пополняет запас подвижных питательных элементов в почве и улучшает круговорот макро- и микроэлементов в системе «почва – растение». Значительная часть питательных веществ, использованных растениями из почвы и из внесенных в почву минеральных удобрений, с кормами и подстилкой поступает на скотный двор, переходит в навоз, с которым затем возвращается в почву. Поэтому полное и систематическое внесение накапливаемых от животноводства органических удобрений улучшает баланс питательных веществ в земледелии и способствует повышению урожая и его качества. Составные части свежего подстилочного навоза – в основном твердые и жидкие экскременты животных и подстилка. В экскременты поступает примерно 40–50% органического вещества, столько же азота и 60–70% фосфора и калия от исходного содержания их в корме.

Качество навоза зависит от условий и продолжительности хранения. Чем дольше хранится навоз, тем выше относительное содержание в нем азота, фосфора, калия за счет разложения органического вещества. Химический состав и удобрительная ценность навоза зависят от вида животных, кормов, вида и количества подстилки, способа хранения навоза и т.д. Поскольку отклонения по химическому составу навоза бывают довольно значительными, для правильного определения дозы навоза желательно перед внесением определить его химический состав.

Под влиянием органического вещества навоза усиливаются микробиологические процессы в почве, в результате повышается растворимость, а следовательно, и доступность растениям элементов минерального питания.

Навоз является важным источником микроэлементов. При внесении навоза и получении высоких урожаев сельскохозяйственных культур почва слабее обедняется микроэлементами, чем при использовании минеральных удобрений.

Торф. В торфе содержится немного доступных для растений питательных элементов, но зато он увеличивает содержание гумуса и улучшает структуру почвы. Тёмный цвет торфа способствует поглощению тепла и быстрому прогреву почвы. По степени разложения различают несколько видов торфа. Верховой отличается

слабой степенью разложения растительных остатков и высокой кислотностью. Низинный характеризуется высокой степенью разложения и меньшей кислотностью. Переходный торф занимает промежуточное положение между ними. Торф собирают в болотах, потом раскладывают для проветривания или закладывают в компостную кучу. Вносят торф в любое время года, даже зимой по снегу. Но нельзя забывать, что к нему необходимо добавлять известь. На огороде торф лучше всего добавлять в компосты, а также в почвенные смеси для выращивания рассады и защищённого грунта.

Сидераты. Это органическое удобрение представляет собой запаханную в почву высокостебельную растительную массу одно- или многолетних бобовых растений (ярового гороха, яровой вики, кормовых бобов, люпина, сераделлы), а также фацелии, гречихи, подсолнечника и др. По своему действию сидераты почти равноценны свежему навозу. Питательные элементы, содержащиеся в растительной массе сидератов, попадая в почву и постепенно разлагаясь, переходят в доступное состояние для последующих культур, а органическое сидеральное вещество способствует восстановлению почвенной структуры. Некоторые сидеральные культуры (люпин, гречиха, горчица) увеличивают растворимость и доступность для растений малоподвижных почвенных фосфатов, а люпин может использовать труднодоступные формы калия.

В зависимости от степени истощения почвы сидераты размещают на участке всё лето или как промежуточную культуру. Например, их высевают после уборки ранних овощей. Иногда высевают озимый горох или озимую вику, весной после цветения массу прикатывают или скашивают и запахивают, а участок выравнивают и проводят посев. На огороде сидераты высевают сплошными рядами (ширина рядов 60–90 см, междурядий 15 см). Глубина заделки однолетних бобовых культур 5–6 см, многолетних – 3–4 см. Обязательно послепосевное прикатывание, особенно многолетних трав. Уход сидератам не требуется, но при поливе они растут лучше.

Компосты. Компосты готовят из различных органических материалов. Растительные остатки, не поражённые вредителями и

болезнями, фекалии, птичий помёт, навоз и другие материалы складывают в рыхлую кучу (штабель) на ровной поверхности, переслаивая дерновой землёй или торфом. Основой кучи служит подстилка из листьев, опилок или торфа слоем 10–12 см. Периодически кучу увлажняют водой или раствором удобрений, через 40–50 суток компост перемешивают, а когда его температура достигнет 60°C – уплотняют.

Летом компостную кучу защищают от солнца, на зиму укрывают землёй или опилками слоем 30–40 см. Через 8–11 месяцев компост можно использовать. Сорняки, давшие семена, компостируют отдельно, так как они сохраняют всхожесть около пяти лет.

Вермифтехнология – мероприятия по культивированию компостных дождевых червей на разных субстратах в различных экологических условиях, производство и накопление их экскрементов (копролитов или биогумуса) и биомассы червей. Использование вермифтехнологии на научной основе является серьёзной альтернативой существующим технологиям утилизации всех органических отходов: навоз животных, птичий помёт, отходы деревообрабатывающей, целлюлозно-бумажной, рыбной, мясной и пищевой промышленности, отходы овощных баз, магазинов, кафе и ресторанов, бытовые отходы, осадки сточных вод, осадки очистных сооружений и др.

В то же время применение удобрений и других средств химизации – это весьма активное влияние на природную среду. Основные причины загрязнения природной среды удобрениями, пути их потерь и непроизводительного использования следующие:

- несовершенство технологии транспортировки, хранения, ту-космешения и внесения удобрений;
- нарушение агрономической технологии их применения в севообороте и под отдельные культуры;
- водная и ветровая (дефляция) эрозия почвы;
- интенсивное использование различных промышленных, городских и бытовых отходов на удобрения без систематического и тщательного контроля их химического состава.

Значительный ущерб окружающей среде наносит бессистемное использование бесподстилочного навоза, навозных стоков и дру-

гих отходов животноводства в нарушение научно обоснованных рекомендаций. Наиболее существенными нарушениями технологии использования органических удобрений являются:

1) недостаточное использование подстилочных материалов и несовершенство систем навозоудаления, что в 1,5–2 раза уменьшает выход высококачественных органических удобрений, приводит к ежегодным потерям миллионов тонн жидких органических фракций;

2) неравномерное внесение навоза и компостов из-за недостаточного количества навозоразбрасывателей и применения бульдозеров и других примитивных средств, значительно снижающих эффективность органических удобрений;

3) нарушение соотношения численности животных и удобряемой площади, что ведет к избыточному удобрению полей, загрязнению окружающей среды;

4) недостаток при животноводческих комплексах ирригационно-подготовленных площадей для использования животноводческих стоков (при гидросмыве) и жидкой фракции бесподстилочного навоза на орошение, а также слабое развитие трубопроводного транспорта и полевых навозохранилищ, что значительно повышает эксплуатационные затраты по сравнению с использованием мобильных средств, возрастают и потери навоза;

5) недооценка использования бесподстилочного навоза в сочетании с измельченной и рассеянной по полю во время уборки зерновых соломой и сидерацией полей (Минеев, 2004).

Обобщение отечественного и зарубежного опыта использования органических удобрений позволяет заключить, что для предотвращения потерь биогенных элементов, особенно азота, необходимо руководствоваться следующими общими положениями:

1) на 1 га севооборотной площади должно вноситься ежегодно не более 200 кг азота;

2) в хозяйствах, имеющих животноводческие комплексы, в севооборотах необходимо вводить промежуточные культуры на корм скоту или в качестве зеленого удобрения (уплотненный посев сельскохозяйственных культур в севообороте практически

предотвращает потери нитратов за счет вымывания вследствие интенсивного их использования растениями);

3) осенью бесподстилочный навоз можно комбинировать с запахиваемой соломой или зеленым удобрением (в этом случае азот биологически иммобилизуется осенью и в весенне-летний период, что значительно сокращает потери) (Минеев, 2004).

Большой ущерб в условиях интенсивного земледелия наносит эрозия почвы. Она приобретает глобальный характер и требует коллективных усилий всех стран, как и при решении других проблем охраны окружающей среды. Степень развития эрозии почвы и размер ущерба от нее зависят от многих факторов: рельефа местности, вида культуры, гранулометрического состава почвы, интенсивности орошения или выпадающих атмосферных осадков, уровня удобренности полей, системы обработки почвы и др.

Потери отдельных питательных элементов от эрозии почвы бывают разными в зависимости от характера использования сельскохозяйственных угодий, крутизны склона, интенсивности орошения и т.д.

Среди комплекса важнейших противоэрозионных мероприятий мощным агротехническим средством повышения противоэрозионной устойчивости почв является применение органических и минеральных удобрений.

Растения на удобренной почве развивают более мощную корневую систему, улучшают физические свойства почв, что способствует защите почв от эрозии. Правильный выбор форм, доз, сроков и способов внесения и заделки удобрений является важным средством предотвращения потерь питательных веществ при смыве и выщелачивании из почвы.

При неграмотном использовании в качестве удобрений отходов животноводства и птицеводства происходит загрязнение почвы и сельскохозяйственных растений патогенными микроорганизмами и семенами сорных трав, перенасыщение питательными веществами пахотного слоя удобряемых угодий. С поверхностными стоками биогенные элементы и патогены поступают в водоемы, стимулируя развитие синезеленых водорослей, снижая содержание кислорода в воде, вызывая замор рыбы.

Избыточное внесение экскрементов животных в почву ведет к увеличению содержания в ней подвижного цинка железа, иногда меди и магния, к повышению содержания нитратов. В Румынии после девяти лет орошения сточными водами свиноводческого комплекса в пахотном горизонте содержание нитратов достигало 250 мг/кг почвы и 100 мг/кг на глубине 1 м, что существенно превышает предельно допустимую концентрацию.

Применение больших количеств навоза на пастбищах также приводит к появлению избыточного содержания нитрат-иона в почвах и кормовых культурах, вызывая нарушения обмена веществ у животных. Аналогичное действие вызывает силос с повышенным содержанием нитратов. Продукция животноводства также может содержать нитраты выше допустимых норм, если животных кормили подобными кормами.

Загрязнение биосферы при использовании отходов животноводства в земледелии происходит из-за недостатков технологии их переработки и внесения в почву. К таким недостаткам можно отнести:

1) недостаток оборудования для использования в орошении животноводческих стоков и жидкой фракции бесподстилочного навоза, отсутствие трубопроводного транспорта, полевых навозохранилищ;

2) недостаточное использование подстилочных материалов (соломы и торфа), несовершенство систем навозоудаления, что в 1,5–2,0 раза снижает выход органических удобрений и вызывает ежегодные потери десятков миллионов тонн жидких органических компонентов навоза;

3) недостаточная оснащенность большинства хозяйств техникой для компостирования, навозохранилищами и площадками для компостирования, что снижает количество и качество компостов на базе навоза;

4) широкое использование свежего, неперепревшего навоза, повышающее засоренность посевов и опасность загрязнения почв патогенами и гельминтами;

5) отсутствие современной техники для внесения органических удобрений, недостаточное использование навозоразбрасывателей и, как следствие, неравномерное внесение навоза и компостов;

б) при проектировании животноводческих комплексов нарушение соотношения численности животных и удобряемой площади (2–3 условные головы крупного рогатого скота на 1 га), что ведет к избыточному внесению навоза в пахотные почвы и, как следствие, к загрязнению окружающей среды (Минеев, 2004).

В настоящее время проблемой, особенно обострившейся с развитием животноводства, является нарушение правил внесения органических удобрений. Опасность заключается в накоплении нитратов в почве и грунтовых водах. Нитраты (соли азотной кислоты) – один из элементов питания растений. И именно они являются самым опасным органическим веществом.

Экологические аспекты, связанные с использованием агрохимических средств в земледелии, сложны и многообразны. Возникает необходимость интеграции исследований в разных отраслях науки, координации общих усилий в решении экологических проблем в земледелии, количество которых, несомненно, будет возрастать в связи с необходимостью повышения продуктивности агроценозов на основе внедрения достижений научно-технического прогресса.

В решении комплекса вопросов по оптимизации свойств и плодородия почвы важную роль выполняют агрохимические средства – удобрения и химические мелиоранты (Панин, 2008). В классическом смысле агрохимические средства оказывают многостороннее воздействие на почву: пополняют запасы биогенных элементов растений, усиливают мобилизацию питательных веществ в почве, оказывают влияние на энергию жизненных процессов в ней и изменяют свойства самой почвы. Поэтому в земледелии цивилизованных стран мира признано, что в доле прироста продукции растениеводства они составляют 40–50%. Удобрения и химические мелиоранты выполняют важные экологические функции в современном земледелии, а также являются наиболее эффективными средствами регулирования плодородия почвы.

ЛИТЕРАТУРА

- Алексахин Р.М., Нарышкин М.А.* Миграция радионуклидов в лесных биогеоценозах. М. : Наука, 1977. 144 с.
- Алексеев Ю.В.* Тяжелые металлы в почвах и растениях. Л. : Агропромиздат, 1987. 140 с.
- Водяницкий Ю.Н.* Тяжелые металлы и металлоиды в почвах. М. : ГНУ Почвенный институт им. Докучаева, 2008. 86 с.
- Глазовская М.А.* Методологические основы оценки эколого-геохимической устойчивости почв к техногенным воздействиям. М., 1997. 102 с.
- Гольдберг В.М., Зверев В.П., Арбузов А.И.* Техногенное загрязнение природных вод углеводородами и его экологические последствия. М. : Наука, 2001. 125 с.
- Давыдова С.Л., Тагасов В.И.* Тяжелые металлы как супертоксиканты XXI века. М. : Изд-во РУДН, 2002. 140 с.
- Зырин Н.Г., Садовникова Л.К.* Химия тяжелых металлов, мышьяка и молибдена в почвах. М. : МГУ, 1985. 208 с.
- Израэль Ю.А.* Экология и контроль состояния природной среды. М. : Гидрометеиздат, 1984. 560 с.
- Ильин В.Б.* Тяжелые металлы в системе почва-растение. Новосибирск : Наука, 1991. 148 с.
- Кабата-Пендиас А., Пендиас Х.* Микроэлементы в почвах и растениях : пер. с англ. М. : Мир, 1989. 439 с.
- Киреева Н.А.* Микробиологические процессы в нефтезагрязненных почвах. М. : Наука, 1995. 178 с.
- Ковда В.А.* Биогеохимия почвенного покрова. М. : Наука, 1985. 363 с.
- Колесников С.И., Казеев К.Ш., Вальков В.Ф.* Экологическое состояние и функции почв в условиях химического загрязнения. Ростов н/Д : Ростиздат, 2006. 385 с.
- Копцик Г.Н., Макаров М.И., Киселева В.В.* Принципы и методы оценки устойчивости почв к кислотным выпадениям. М. : Изд-во Моск. ун-та, 1998. 95 с.
- Минеев В.Г.* Агрохимия и экологические функции калия. М. : Изд-во МГУ, 1999. 332 с.
- Мотузова Г.В., Карпова Е.А.* Химическое загрязнение биосферы и его экологические последствия : учеб. пособие. М. : Изд-во Моск. ун-та, 2013. 304 с.
- Никонова В.В., Копцик Г.Н.* Кислотные осадки и лесные почвы. Апатиты : Кол. науч. центр РАН, 1999. 320 с.

- Панин М.С.* Экология почв. Алматы : Раритет, 2008. 528 с.
- Пивоваров Ю.П., Михалев В.П.* Радиационная экология : учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений. М. : Академия, 2004. 240 с.
- Пиковский Ю.И.* Природные и техногенные потоки углеводов в окружающей среде. М. : Изд-во МГУ, 1993. 208 с.
- Рихванов Л.П.* Радиоактивные элементы в окружающей среде и проблемы радиэкологии : учеб. пособие. Томск : STT, 2009. 430 с.
- Садовникова Л.К.* Экология окружающей среды при химическом загрязнении : учеб. пособие. М. : Высшая школа, 2008. 334 с.
- Середина В.П., Протопопов Н.Ф.* Влияние разлива серной кислоты на экологические функции почв // Известия Томского Политехнического университета. 2004. Т. 307, № 5. С. 58–62.
- Середина В.П., Андреева Т.А., Алексеева Т.П., Бурмистрова Т.И., Терещенко Н.Н.* Нефтезагрязненные почвы: свойства и рекультивация. Томск : Изд-во ТПУ, 2006. 270 с.
- Середина В.П.* Калий и почвообразование : учеб. пособие. Томск : Изд-во Том. ун-та, 2012. 354 с.
- Соколова Т.А., Дронова Т.Я.* Изменение свойств почв под влиянием кислотных выпадений. М. : Изд-во Моск. ун-та, 1993. 64 с.
- Солнцева Н.П.* Эволюционные тренды почв в зоне техногенеза // Почвоведение. 2002. № 1. С. 9–20.
- Сысо А.И., Ильин В.Б.* Микроэлементы и тяжелые металлы в почвах и растениях Новосибирской области. Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2001. 226 с.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
1. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ЗАГРЯЗНЕНИИ ПОЧВ, КЛАССИФИКАЦИЯ	6
2. ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ	15
2.1. Химия и источники тяжелых металлов в почве	16
2.2. Химические соединения и формы нахождения металлов в почвах	27
2.3. Содержание и распределение тяжелых металлов в почвах	31
2.4. Подвижность металлов в почвах и роль биогеохимических барьеров	38
2.5. Почвенные свойства, влияющие на поведение соединений металлов при техногенном загрязнении	49
2.5.1. Изменение свойств почв при их загрязнении соединениями металлов	49
2.5.2. Механизмы связи ионов металлов с почвой	52
2.5.3. Форма химического соединения металла	55
2.6. Исследование загрязненных почв соединениями тяжелых металлов	56
2.6.1. Методы исследования	56
2.6.2. Особенности отбора почвенных проб	57
2.6.3. Методы оценки фонового содержания металлов в почве при техногенном загрязнении	58
2.7. Критерии, показатели и методы оценки степени загрязнения почв соединениями металлов	60
2.8. Токсичное влияние тяжелых металлов на живые организмы и здоровье человека и последствия загрязнения почв	66
2.9. Проблема нормирования содержания тяжелых металлов в почвах и система мониторинга загрязненных почв	73
2.9.1. Нормирование содержания тяжелых металлов в почвах	73
2.9.2. Система мониторинга загрязненных почв	77
3. ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВ НЕФТЬЮ И НЕФТЕПРОДУКТАМИ	82
3.1. Эколого-геохимическая характеристика состава нефтей	83
3.1.1. Технология переработки нефти	84

3.1.2. Химия нефти и нефтепродуктов	85
3.1.3. Источники загрязнения почвы нефтью и нефтепродуктами	96
3.1.4. Поведение и трансформация нефти и нефтепродуктов в почве	99
3.2. Влияние нефтяного загрязнения на морфологическое строение и водно-физические свойства почв	104
3.2.1. Морфологический облик и гранулометрический состав техногенно загрязненных почв	105
3.2.2. Водно-физические свойства техногенно загрязненных почв	113
3.3. Оценка техногенного воздействия нефти на основные параметры химического состояния почв	120
3.3.1. Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства	121
3.3.2. Катионообменные свойства	132
3.4. Биологические свойства нефтезагрязненных почв	142
3.4.1. Микробиологическая и ферментативная активность	143
3.4.2. Фракционно-групповой состав гумуса	154
3.4.3. Фитотоксичность почв	159
3.5. Экспериментальная оценка влияния нефтяного загрязнения на поведение элементов питания растений	164
3.5.1. Поведение азота в нефтезагрязненных почвах	165
3.5.2. Поведение фосфора в нефтезагрязненных почвах	173
3.5.3. Поведение калия в нефтезагрязненных почвах	178
3.6. Факторы, определяющие экологические последствия загрязнения почв нефтью и нефтепродуктами	200
3.7. Нормативная база по влиянию нефтяного загрязнения на почвы и основные критерии его оценки	214
3.8. Охрана, санация и рекультивация почв, загрязненных нефтью	219
4. КИСЛОТНОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВ	222
4.1. Общие представления о кислотных осадках	223
4.1.1. Причины образования кислотных дождей	224
4.1.2. Загрязнение атмосферы соединениями серы	225
4.1.3. Загрязнение атмосферы соединениями азота	226
4.1.4. Распространение кислотных осадков	228

4.2. Воздействие кислых осадков на различные компоненты экосистем	230
4.2.1. Действие кислых осадков на почвы	230
4.2.2. Действие кислых осадков на водные экосистемы	232
4.2.3. Действие кислых осадков и атмосферных загрязнений на леса	234
4.3. Изменение почв под воздействием кислых осадков в условиях модельных лабораторных и полевых экспериментов ...	235
4.3.1. Методологические подходы и методы проведения модельных опытов	235
4.3.2. Влияние разлива серной кислоты на экологические функции почв	238
4.4. Изменение свойств почв при различных кислотных нагрузках	247
4.5. Оценка изменения почв под влиянием кислых осадков в природных условиях	255
4.5.1. Методологические подходы к оценке изменения почв под влиянием кислых осадков в природных условиях	256
4.5.2. Изменение почв под влиянием кислых осадков по данным наблюдений в районах их выпадения	258
4.6. Мониторинг кислотно-основного состояния почв и способы защиты от кислотных дождей	263
4.6.1. Мониторинг кислотно-основного состояния почв	263
4.6.2. Способы защиты от кислотных дождей	268
5. РАДИОАКТИВНОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВ	274
5.1. Теоретические основы радиоактивности	276
5.1.1. Источники поступления радионуклидов в окружающую среду	277
5.1.2. Радиочувствительность	285
5.1.3. Характеристика радиоактивных веществ. Период полураспада	287
5.2. Чернобыльская авария на атомной электростанции, экологические последствия влияния на почвенный покров	288
5.3. Миграция и механизмы взаимодействия радионуклидов с почвой	293
5.4. Распределение радионуклидов в почвах различных экосистем	306

5.5. Воздействие радиоактивного излучения на живые компоненты окружающей среды	312
6. ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВ БИОЦИДАМИ МИНЕРАЛЬНЫМИ И ОРГАНИЧЕСКИМИ УДОБРЕНИЯМИ	316
6.1. Загрязнение почв биоцидами	316
6.2. Загрязнение почв минеральными и органическими удобрениями	325
6.2.1. Загрязнение почв минеральными удобрениями	325
6.2.2. Загрязнение почв органическими удобрениями	331
ЛИТЕРАТУРА	340

Учебное издание

Валентина Петровна Середина

ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВ

Учебное пособие

Редактор А.Н. Воробьева
Компьютерная верстка А.И. Лелюор
Дизайн обложки Л.Д. Кривцовой

Подписано к печати 17.09.2015 г. Формат 60×84¹/₁₆.

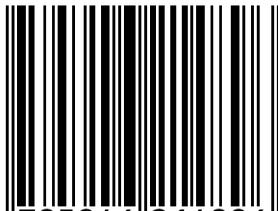
Бумага для офисной техники. Гарнитура Times.

Усл. печ. л. 20,1.

Тираж 100 экз. Заказ № 942.

Отпечатано на оборудовании
Издательского Дома
Томского государственного университета
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36
Тел. 8+(382-2)–53-15-28
Сайт: <http://publish.tsu.ru>
E-mail: rio.tsu@mail.ru

ISBN 978-5-94621-489-6



9 785946 214896