

Манджиева Саглара Сергеевна

СОЕДИНЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ НИЖНЕГО ДОНА КАК  
ПОКАЗАТЕЛЬ ИХ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ

03.00.27 – почвоведение,  
03.00.16 – экология

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата биологических наук

Ростов-на-Дону  
2009



### **Общая характеристика работы**

**Актуальность исследований.** Глобальная экологическая роль почвы обусловлена тем, что она, являясь продуктом взаимодействия природных сред, сама оказывает на эти среды решающее влияние. Последнее обстоятельство особенно важно в условиях растущего техногенного воздействия на экосистемы, одним из наиболее опасных проявлений которого является химическое загрязнение.

Реальная связь между системой химических элементов всех компонентов биосферы осуществляется различными группами соединений химических элементов, специфическими для каждой из природных сред. Химическое загрязнение еще больше усложняет эти взаимодействия. Данное обстоятельство определяет возрастающее внимание к соединениям химических элементов почвы.

Определение форм соединений металлов, их присутствие в составе различных почвенных компонентов, селективный учет всех форм в почве является базовым для изучения малых геохимических циклов элементов в ландшафтах техногенных зон, выявления диагностической группы соединений металлов при определении уровня негативного влияния на окружающую среду и оценке устойчивости почвенной системы (Фатеев, Самохвалова, 2002).

В литературе накоплены довольно обширные сведения о содержании в почвах различных соединений тяжелых металлов (ТМ). Это обстоятельство, с одной стороны, предоставляет возможность для проведения некоторых обобщений, с другой стороны, вскрывает недостаточно решенные аспекты проблемы. Имеются данные по различным формам ТМ в почвах, в то же время отсутствуют подходы, которые дали бы возможность сопоставить эти результаты, оценить их информативность и предложить оценочные показатели. На данную проблему накладывается учет региональных особенностей состояния элементов в почвах.

Почвы Нижнего Дона заслуживают пристального внимания, так как регион является крупнейшим производителем сельскохозяйственной продукции и, одновременно, крупным промышленным регионом. Предприятия энергетической отрасли, наряду с предприятиями металлургической, угле- и рудодобывающей отраслей, являются активными источниками загрязнения окружающей среды ТМ. Так, 1% всех выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух в РФ приходится на филиал ОАО «ОГК-6» «Новочеркасская» ГРЭС (НчГРЭС), в Ростовской области - более 50%, на Новочеркасск - приходится около 99%.

**Цель работы** - изучить закономерности трансформации соединений тяжелых металлов в почвах района НчГРЭС и дать им экологическую оценку.

**В задачи исследований входило:**

1. Определить состав соединений ТМ (Cr, Ni, Mn, Cd, Zn, Cu, Pb) в почвах территории НчГРЭС и модельного опыта.
2. Установить влияние техногенной нагрузки на трансформацию соединений ТМ в почвах.
3. Выявить взаимное влияние свойств почв и соединений ТМ.
4. Установить воздействие природных и антропогенных факторов на транслокацию соединений ТМ в системе «почва-растение».
5. Определить действие мелиорантов на трансформацию соединений металлов в загрязненной почве.
6. Оценить информативность результатов группового состава соединений ТМ как показателя экологического состояния почв.

**Научная новизна.** Впервые изучены закономерности формирования соединений ТМ в почвах, расположенных вокруг НчГРЭС, и их изменения под влиянием техногенных факторов. Проведен сравнительный анализ различных подходов и методов определения содержания соединений металлов в почве. Выявлены почвенные компоненты, определяющие накопление ТМ в незагрязненных и загрязненных почвах. Установлено влияние техногенной нагрузки на подвижность и групповой состав соединений металлов в почвах. Установлена взаимосвязь между групповым составом соединений ТМ и накоплением их в растениях. Изучены механизмы действия мелиорантов на процессы трансформации соединений ТМ в почвах. Определены показатели экологического состояния почв, которые зависят от группового состава соединений ТМ.

**Практическая значимость.** Выявлены локальные участки загрязнения почв и растений ТМ на территории, прилегающей к НчГРЭС. Составлена картосхема загрязнения почв района НчГРЭС. Предложена система показателей экологического состояния почв, основанная на определении группового состава соединений ТМ, которая найдет применение при организации мониторинговых исследований, экологического зонирования территорий. Выявленные закономерности транслокации ТМ в растения могут быть применены для целей нормирования содержания поллютантов в почвах. Показана эффективность применения мела и глауконита на загрязненных Zn и Pb черноземах обыкновенных, что позволит решить практические вопросы оптимизации сельскохозяйственного производства на территориях с техногенным загрязнением.

Результаты работы используются в учебном процессе на кафедре почвоведения и агрохимии Южного федерального университета по курсам «Химическое загрязнение почв», «Групповой состав соединений тяжелых металлов в почвах», «Экологические функции почв» и на кафедре агроэкологии Донского государственного аграрного университета в курсах «Экотоксикология», «Охрана окружающей среды», «Сельскохозяйственная экология».

#### **Защищаемые положения**

1. Состав соединений металлов в почвах и их накопление в растениях зависят от количества поступивших металлов и их специфических особенностей, от присутствия других металлов в системе, от свойств загрязненных почв и длительности нахождения в них металлов.
2. Экологическое состояние почв непосредственно связано с групповым составом соединений металлов, формирующимся в результате различных трансформационных процессов.
3. Эффективность мелиорантов для целей ремедиации загрязненных ТМ почв определяется прочностью закрепления металлов в почве.

**Апробация работы.** Результаты исследований, представленные в диссертационной работе, доложены и обсуждены на I и II Международной научной конференции «Современные проблемы загрязнения почв» (Москва, МГУ, 2004, 2007); Международной конференции «Проблемы экологической геохимии в XXI веке» (Минск, 2008); XIV Международной конференции по тяжелым металлам в окружающей среде (Тайпей, Тайвань, 2008); VIII, IX Международной конференции по биогеохимии следовых элементов (Аделаида, Австралия, 2005; Китай, Пекин, 2007); Международной конференции «Eurosoil 2008» (Вена, Австрия, 2008); 1-й и 2-й Международной геоэкологической конференции «Геоэкологические проблемы загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами» (Тула, 2003, 2004); IV Международной научно-

практической конференции «Тяжелые металлы, радионуклиды и элементы-биофилы в окружающей среде» (Семипалатинск, Казахстан, 2004); XVIII Международном Конгрессе почвоведов (США, Филадельфия, 2006); IV, V съезде Докучаевского общества почвоведов (Новосибирск, 2004; Ростов-на-Дону, 2008).

Данная научная работа была поддержана грантами Министерства образования и науки РФ № 15401, № 2.1.1/3819, № 2.2.2.2/3915; РФФИ № 04-04-96804, № 08-04-09308-моб\_з; президента РФ по поддержке ведущих научных школ (№ НШ-363.2008.3); международного фонда CRDF (США) № ВР3С04, № ВР4М04; ФЦП «Интеграция» в 2000-2003 гг. (проекты № Б 0103, № 30001/1497). Исследования выполнялись совместно с д.б.н., проф. Г.В. Мотузовой, д.б.н., проф. О.Г. Назаренко, к.х.н., доц. Н.И. Борисенко, к.б.н. А.П. Самохину.

**Личный вклад автора.** Мониторинговые, модельные лабораторные и аналитические исследования проведены лично автором, при его участии или под его руководством.

**Публикации.** По материалам исследований опубликовано 42 работы (объемом 6,2 п.л.), включая 19 статей, из которых 11 опубликованы в изданиях, рекомендованных ВАК. Доля участия автора в публикациях составляет 30,6 %.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов, списка литературы, приложений, изложена на 200 страницах машинописного текста. Содержит 56 таблиц, 14 рисунков. Список литературы включает 326 наименований, в том числе 46 иностранных источников. Приложения включают 36 таблиц.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

В данной главе представлен обзор публикаций, посвященный вопросам о формах нахождения ТМ в почвах и механизмах их поглощения, влиянии металлов на свойства почв и качество растений, способах ремедиации загрязненных почв. Подробно освещены разделы, касающиеся содержания ТМ в почвах региона и влияния НчГРЭС на экологическое состояние окружающей среды.

### ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве объектов исследования были использованы почвы (залежь) территории, прилегающей к НчГРЭС (табл. 1). Площадки для мониторинговых исследований были заложены в 2000 году на расстоянии 1 - 20 км от НчГРЭС и приурочены к точкам единовременного отбора проб воздуха, который производился при разработке проекта по организации и обустройстве санитарно-защитной зоны северного промышленного узла г. Новочеркасска (точки № 1, 2, 3, 5, 6, 7) (рис. 1). В соответствии с розой ветров по линии «генерального направления» отбирались образцы почв мониторинговых площадок № 4, 5, 8, 9, 10. Растительный покров мониторинговых площадок состоит из различных видов дикорастущей травянистой растительности: овсюг обыкновенный (*Avena fatua*), полынь горькая (*Artemisia absinthium*), дымянка обыкновенная (*Fumaria officinalis*), пырей ползучий (*Agropyrum repens*), просо куриное (*Echinochloa crusgalli*), пастушья сумка (*Capsella bursa pastoris*), вьюнок полевой (*Convolvulus arvensis*), амброзия полыннолистная (*Ambrosia artemisifolia*). Образцы растений отбирались ежегодно в течение 8 лет во второй декаде июня в фазу массового цветения, одновременно с почвенными образцами. Закладка участков и мониторинговые наблюдения проводились совместно с д.б.н., проф. ДонГАУ О.Г. Назаренко.

Таблица 1. Физико-химическая и агрохимическая характеристика почв территорий, прилегающих к ГРЭС, слой 0-20 см, (средние за 2000-2007гг.) (совместно с Т.М. Минкиной)

№ площадки, направление и расстояние от источника, км	Почва	Физ. глина, %	Ил, %	Гумус, %	pH	CaCO <sub>3</sub> , %	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , мг/100г	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , мг/100г	K <sub>2</sub> O, мг/100г	Сумма обменных катионов, мг-экв/100г	ЕКО, мг-экв/100г
1. 1,0 СВ	Чернозем обыкновенный карбонатный среднетощный малогумусный тяжелосуглинистый на лессовидных суглинках	52,3	29,6	4,2	7,6	0,5	2,8	3,7	40	33	35
2. 3,0 ЮЗ	Аллювиально-луговая карбонатная слабогумусированная песчаная на аллювиальных отложениях	5,9	2,9	3,1	7,5	0,3	2,4	1,5	21	10	10
3. 2,7 ЮЗ	Лугово-черноземная пойменная малогумусная легкоглинистая на аллювиальных отложениях	63,4	36,8	4,6	7,1	0,1	2,0	4,5	35	41	44
4. 1,6 СЗ	Чернозем обыкновенный карбонатный среднетощный малогумусный тяжелосуглинистый на лессовидных суглинках	55,3	30,9	4,5	7,4	0,7	2,9	4,0	30	32	33
5. 1,2 СЗ	Чернозем обыкновенный карбонатный среднетощный малогумусный тяжелосуглинистый на лессовидных суглинках	56,3	30,8	4,2	7,4	0,7	2,4	3,0	37	36	38
6. 2,0 ССЗ	Лугово-черноземная среднетощная малогумусная тяжелосуглинистая на лессовидных суглинках	58,8	34,9	4,0	7,6	0,9	3,6	3,3	35	30	32
7. 1,5 С	Чернозем обыкновенный карбонатный среднетощный малогумусный тяжелосуглинистый на лессовидных суглинках	53,7	30,3	4,2	7,5	0,6	2,9	2,6	49	30	32
8. 5,0 СЗ	Лугово-черноземная среднетощная малогумусная тяжелосуглинистая на лессовидных суглинках	60,0	32,4	4,8	7,2	0,7	2,0	4,4	32	46	50
9. 15,0 СЗ	Чернозем обыкновенный карбонатный среднетощный малогумусный тяжелосуглинистый на лессовидных суглинках	54,3	31,8	4,2	7,6	0,2	2,0	3,7	32	32	33
10. 20,0 СЗ	Чернозем обыкновенный карбонатный среднетощный малогумусный тяжелосуглинистый на лессовидных суглинках	55,1	30,0	4,5	7,7	0,6	3,9	3,8	41	35	37

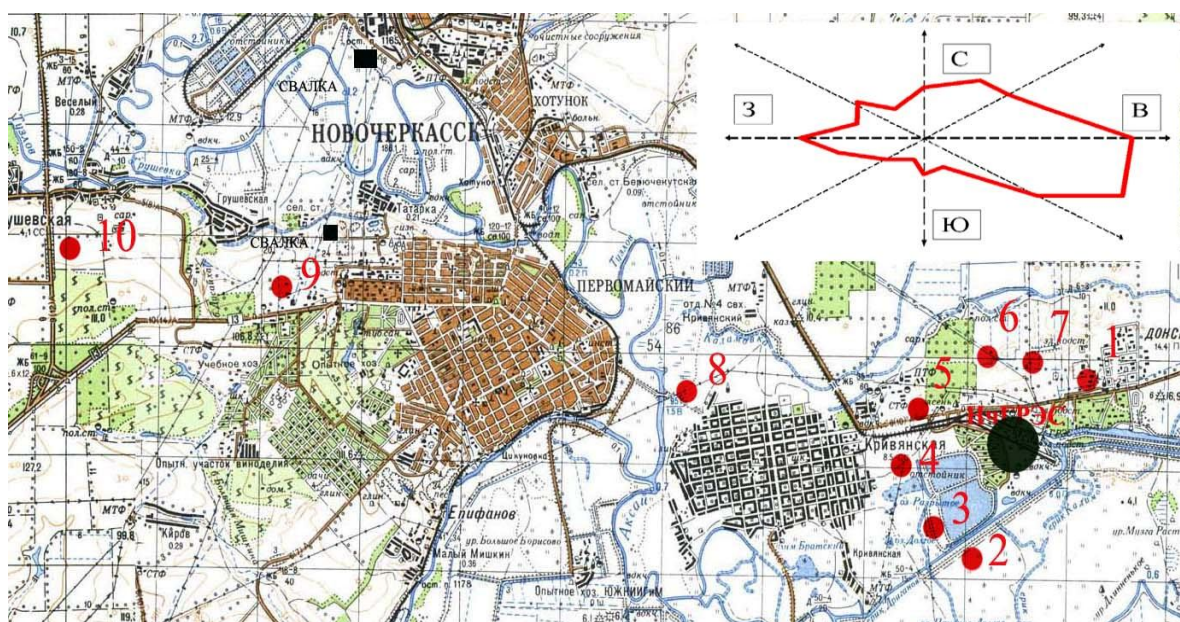


Рис. 1. Карта-схема расположения мониторинговых площадок в зоне влияния НчГРЭС

Для изучения трансформации соединений Zn и Pb при высоком уровне (10000 мг/кг) моно- и полиэлементного загрязнения ими почв, а также влияния мелиорантов на закрепление металлов в почве был заложен модельный лабораторный опыт, в котором использовали верхний 20-см слой чернозема обыкновенного мощного слабогумусированного тяжелосуглинистого на лессовидном суглинке Ростовского государственного сортоучастка Аксайского района Ростовской области (пашня), характеризующегося следующими свойствами: 3,5% гумуса; 58,0% физической глины; 34,5% ила; 0,1%  $\text{CaCO}_3$ ; pH 7,5; состав обменных оснований (мг-экв/100г): 30,0  $\text{Ca}^{2+}$ , 7,0  $\text{Mg}^{2+}$ , содержание  $\text{N-NO}_3$  – 1,0 мг/100г;  $\text{P}_2\text{O}_5$  - 6,2 мг/100г;  $\text{K}_2\text{O}$  - 35,8 мг/100г.

Через 2 месяца после закладки опыта в почву, загрязненную Zn и Pb, в качестве мелиорантов вносили мел и глауконит в дозе 50 г/кг по следующей схеме:

1	Без внесения	
2	Металл (Me) - Zn	Металл (Me) - Pb
3	Zn + $\text{CaCO}_3$	Pb + $\text{CaCO}_3$
4	Zn + глауконит	Pb + глауконит
5	Zn + Pb	

Повторность опыта трехкратная. Отбор образцов проводился через 12 месяцев с момента загрязнения.

Анализы почвенных образцов были выполнены с применением действующих ГОСТов и общепринятых методик. Общее

содержание Cr, Ni, Mn, Cd, Zn, Pb и Cu в почве определяли рентген-флуоресцентным методом. Содержание металлов в растениях определено методом сухой минерализации с атомно-абсорбционным окончанием (Методические указания по определению тяжелых металлов..., 1992).

Для экстракции обменных соединений металлов использована вытяжка 1н аммонийно-ацетатного буфера (ААБ), pH 4,8 (Практикум по агрохимии, 1989); комплексные соединения металлов определяли по разнице между содержанием металлов в вытяжках 1% ЭДТА в 1 Н. ААБ и 1 Н. ААБ, pH 4,8. Содержание специфически сорбированных соединений находили по разнице между концентрациями соединений, экстрагируемых вытяжками 1 Н. HCl и 1 Н. ААБ (Минкина и др., 2008). Для изучения связи металлов с различными компонентами почв осуществлялось их последовательное фракционирование по методу Тессьера (1979) (табл. 2) и по комбинированной схеме фракционирования Т.М. Минкиной (2008) (табл. 3), основанной

на сочетании параллельных экстракций вышеуказанными реагентами и последовательного фракционирования.

Таблица 2. Метод последовательного фракционирования металлов по Тессьеру (Tessier et al., 1979)

Соединения металлов	Экстрагент	Соотношение почва:раствор	Условия экстрагирования
Обменные	1М MgCl <sub>2</sub> , рН 7,0	1:8	Взбалтывание 1ч при комнатной температуре
Связанные с карбонатами	1М NaCH <sub>3</sub> COO, рН 5,0 (с CH <sub>3</sub> COOH)	1:8	Взбалтывание 5ч при комнатной температуре
Связанные с (гидр)оксидами Fe, Al, Mn	0,04М NH <sub>2</sub> OH·HCl в 25%-ой CH <sub>3</sub> COOH	1:20	Нагревание 8ч при t=96±3°C при периодическом взбалтывании
Связанные с органическим веществом	0,02М HNO <sub>3</sub> + 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , рН 2,0 (с HNO <sub>3</sub> ), затем 3,2М NH <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> COO в 20% HNO <sub>3</sub>	1:20	Нагревание 5ч при t=85±2°C при периодическом взбалтывании
Остаточная фракция	HF+HClO <sub>4</sub> , затем HNO <sub>3</sub> конц.	1:25	Выпаривание

Таблица 3. Комбинированная схема фракционирования почвенных соединений металлов (Минкина и др., 2008)

Показатель	Способ нахождения	
	Экспериментальный	Расчетный (по разности содержаний ТМ в вытяжках)
1. Содержание металла в обменной форме		
- общее	1н ААБ, рН 4,8	
- легко обменные	1М MgCl <sub>2</sub>	
- трудно обменные		разность 1н ААБ - 1М MgCl <sub>2</sub>
2. Содержание металла, связанного с карбонатами и в виде отдельных фаз		
- общее	нет метода	
- непрочно связанные (специфически сорбированные)	1М NaCH <sub>3</sub> COO, рН 5	
- прочно связанные (соосажденные, окклюдированные, хемосорбированные, осадки малорастворимых соединений ТМ)	нет метода	
3. Содержание металла, связанного с несиликатными соединениями Fe, Al, Mn:		
- общее	0,04 М NH <sub>2</sub> OH·HCl	
- непрочно связанные (специфически сорбированные)		разность (1н HCl – 1н ААБ) - 1М NaCH <sub>3</sub> COO
- прочно связанные (окклюдированные)		разность 0,04М NH <sub>2</sub> OH·HCl - (1н HCl - 1н ААБ - 1М NaCH <sub>3</sub> COO)
4. Содержание металла, связанного с органическим веществом:		
- общее	30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
- непрочно связанные (комплексные)		разность 1% ЭДТА в 1н ААБ – 1н ААБ
- прочно связанные (хелаты)		разность 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> – 1% ЭДТА
5. Содержание металла, прочно связанного с силикатами	Вытяжка HF+HClO <sub>4</sub> из остаточной фракции почвы	разность между общим содержанием элемента в почве и суммарным содержанием всех фракций, (кроме остаточной)



Групповой состав соединений металлов (соотношение групп непрочно и прочно связанных соединений и входящих в них фракций) определен по методу Т.М. Минкиной (2008). Содержание ТМ во всех вытяжках определено методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

### **ГЛАВА 3. СОЕДИНЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ**

#### **3.1 Соединения тяжелых металлов в почвах при аэротехногенном загрязнении**

Общее содержание исследуемых ТМ в почве наиболее удаленных от источника эмиссии площадках (№ 9 и 10) соответствует их фоновому уровню и не превышает величины ПДК. Исключение составляет Cr, фоновое содержание которого в почве выше ПДК. Содержание Zn, Cu и Pb в черноземе обыкновенном в 1,4-2,1 раз превышает их кларковые уровни и приближается к ПДК данных элементов. Выявлено повышенное содержание Pb в почве площадки № 10, расположенной в 350 м от автомагистрали.

Концентрация обменных соединений металлов в незагрязненных почвах (табл. 4) не превышает 2-4% от их общего содержания. Концентрация комплексных форм ТМ в большинстве случаев меньше, чем обменных, и не превышает 2% (табл. 4). Наиболее высокое содержание подвижных соединений металлов представлено их специфически сорбированными формами, которые определяют потенциальный запас элементов. В незагрязненных почвах концентрация специфически сорбированных соединений элементов располагалась в следующей последовательности (% от общего содержания): Pb (14) > Cu (10) > Cr, Ni, Mn (9) > Zn (8) > Cd (7).

Определение форм соединений ТМ, выделенных с помощью последовательного экстрагирования (Tessier et al, 1979), показало, что в почвах природных ландшафтов степной зоны Юга России ТМ сосредоточены в кристаллических решетках первичных и вторичных минералов, в меньшей степени в оксидах и гидроксидах Fe и Mn и органическом веществе.

Анализ группового состава показал распределение соединений металлов по группам прочно и непрочно связанных соединений. В исходных почвах прочно связанные соединения (ПС) металлов составляют 80-93 % от общего содержания, из которых 60-86% связаны с силикатами. Непрочно связанные соединения (НС) ТМ в почвах обусловлены для Mn, Cd, Cu и Zn соединениями, удерживаемыми карбонатами, а для Ni, Cr и Pb - соединениями, специфически сорбированными на полуторных оксидах и гидроксидах Fe-Mn.

В результате аэрозольных выбросов НЧГРЭС увеличивается общее содержание металлов и количество всех образуемых ими форм соединений. Участки, расположенные на расстоянии до 5 км от НЧГРЭС по линии преобладающего направления розы ветров, имеют превышение общего содержания Cd, Cu, Zn и Pb над ПДК.

В близлежащих к НЧГРЭС площадках № 4 и 5 установлено загрязнение почв подвижными соединениями Cr, Cd, Cu, Zn и Pb. По относительному содержанию обменных соединений в почвах данных площадок металлы распределяются следующим образом (% от общего содержания): Zn (18) > Cd (17) > Pb (10) > Mn (7) > Ni, Cu (6) > Cr (5). Концентрация комплексных форм металлов увеличивается в следующей последовательности (% от общего содержания): Cu (9) > Pb (7) > Cr, Mn (5) > Ni (4) > Zn 3 > Cd (2).

Таблица 4. Общее содержание тяжелых металлов и содержание их подвижных форм в 0-20 см слое почв мониторинговых площадок (среднее с 2000 по 2007 гг.), мг/кг

№ площадки, направление и расстояние от источника, км	Общее содержание							Обменные соединения						
	Mn	Cr	Zn	Ni	Cu	Pb	Cd	Mn	Cr	Zn	Ni	Cu	Pb	Cd
1. 1,0 СВ	889	<b>129</b>	<b>106</b>	57	51	<b>41</b>	<b>0,6</b>	21	3,5	10,6	2,1	2,4	3,6	0,03
2. 3,0 ЮЗ	604	85	79	36	45	21	<b>0,5</b>	29	2,3	11,4	1,7	<b>3,6</b>	2,1	0,03
3. 2,7 ЮЗ	628	<b>111</b>	99	47	51	28	<b>0,5</b>	17	1,8	4,5	1,4	1,9	1,7	0,02
4. 1,6 СЗ	894	<b>136</b>	<b>108</b>	62	<b>75</b>	<b>65</b>	<b>1,0</b>	61	<b>6,9</b>	15,6	3,5	<b>4,5</b>	<b>6,6</b>	<b>0,15</b>
5. 1,2 СЗ	903	<b>145</b>	<b>140</b>	62	<b>60</b>	<b>61</b>	<b>1,2</b>	68	<b>7,0</b>	<b>24,9</b>	3,7	<b>3,5</b>	<b>6,2</b>	<b>0,19</b>
6. 2,0 ССЗ	940	<b>137</b>	<b>116</b>	61	<b>59</b>	<b>61</b>	<b>1,0</b>	51	4,9	12,7	2,9	<b>3,7</b>	4,6	<b>0,14</b>
7. 1,5 С	844	<b>135</b>	92	53	39	32	<b>0,6</b>	28	3,8	5,3	1,8	1,3	3,3	0,03
8. 5,0 СЗ	738	<b>128</b>	<b>113</b>	54	<b>59</b>	<b>43</b>	<b>0,5</b>	20	2,6	14,2	1,5	<b>3,2</b>	2,9	0,02
9. 15,0 СЗ	656	<b>105</b>	80	36	37	25	0,3	12	1,9	2,0	0,6	1,0	1,0	0,01
10. 20,0 СЗ	681	<b>107</b>	72	37	37	<b>37</b>	0,3	10	1,7	1,2	0,6	0,7	3,0	0,01
НСР <sub>0,95</sub>	18,3	5,8	4,3	3,1	3,8	3,8	0,2	3,4	0,3	0,5	0,2	0,3	0,3	0,01
ПДК	1500	90	100	85,0	55,0	32	0,5	700	6,0	23	4,0	3,0	6,0	0,05
№ площадки, направление и расстояние от источника, км	Комплексные соединения							Специфически сорбированные соединения						
	Mn	Cr	Zn	Ni	Cu	Pb	Cd	Mn	Cr	Zn	Ni	Cu	Pb	Cd
1. 1,0 СВ	36	3,8	3,8	1,5	2,3	2,9	0,01	163	17,8	29,0	12,5	9,8	8,2	0,20
2. 3,0 ЮЗ	13	0,8	1,0	0,8	1,3	0,3	0	116	13,4	17,9	9,6	6,1	2,3	0,18
3. 2,7 ЮЗ	27	2,7	4,4	1,2	1,6	1,4	0,01	108	12,3	19,7	8,7	5,9	3,8	0,16
4. 1,6 СЗ	44	6,3	3,6	2,6	4,9	3,3	0,02	227	26,8	23,9	17,7	14,9	11,6	0,34
5. 1,2 СЗ	43	6,0	3,1	2,7	5,4	4,4	0,03	253	25,9	31,2	18,2	12,7	14,0	0,38
6. 2,0 ССЗ	48	5,0	1,7	1,7	4,5	4,4	0,03	209	20,1	30,1	16,2	12,2	12,3	0,32
7. 1,5 С	35	4,2	1,2	1,6	1,9	1,8	0,01	133	18,8	17,8	10,7	7,2	7,3	0,23
8. 5,0 СЗ	19	2,3	3,3	1,3	4,4	2,8	0,01	114	17,8	21,9	9,7	12,0	5,3	0,13
9. 15,0 СЗ	5	1,7	1,1	0,2	0,7	0,4	0	74	9,4	7,5	3,2	5,5	3,6	0,02
10. 20,0 СЗ	4	1,8	0,8	0,3	0,7	2,4	0	60	10,4	6,0	3,7	3,6	6,4	0,02
НСР <sub>0,95</sub>	2,1	0,4	0,9	0,2	0,4	0,3	0,004	4,0	0,7	21,2	0,7	0,4	0,4	0,07

Примечание: жирным шрифтом выделено превышение над ПДК

Относительное содержание специфически сорбированных соединений ТМ также увеличивается, при этом изменяется последовательность в распределении данных форм металлов по сравнению с незагрязненными почвами (% от общего содержания): Cd (35) > Ni (29) > Mn (28) > Pb (23) > Zn (22) > Cu (21) > Cr (20).

Наблюдается тенденция к накоплению подвижных соединений и общего содержания элементов в почвах близлежащих к НЧГРЭС в течение 8 лет исследований. Таким образом, основным агентом техногенного воздействия на почвы исследуемого района являются токсичные выбросы НЧГРЭС; источником дополнительной эмиссии Pb могут служить транспортные выхлопы.

При антропогенном поступлении ТМ в почву происходят изменения во фракционном составе металлов. Увеличивается доля наиболее подвижных фракций: обменной и связанной с карбонатами, последние проявляют наибольшую активность в удерживании металлов. Происходит снижение доли остаточной фракции металлов (рис. 2). Cu и Cr интенсивнее накапливаются в органическом веществе, Pb, Cd и Mn – в карбонатах, Ni, Zn – в несиликатных соединениях Fe и Mn и карбонатах.

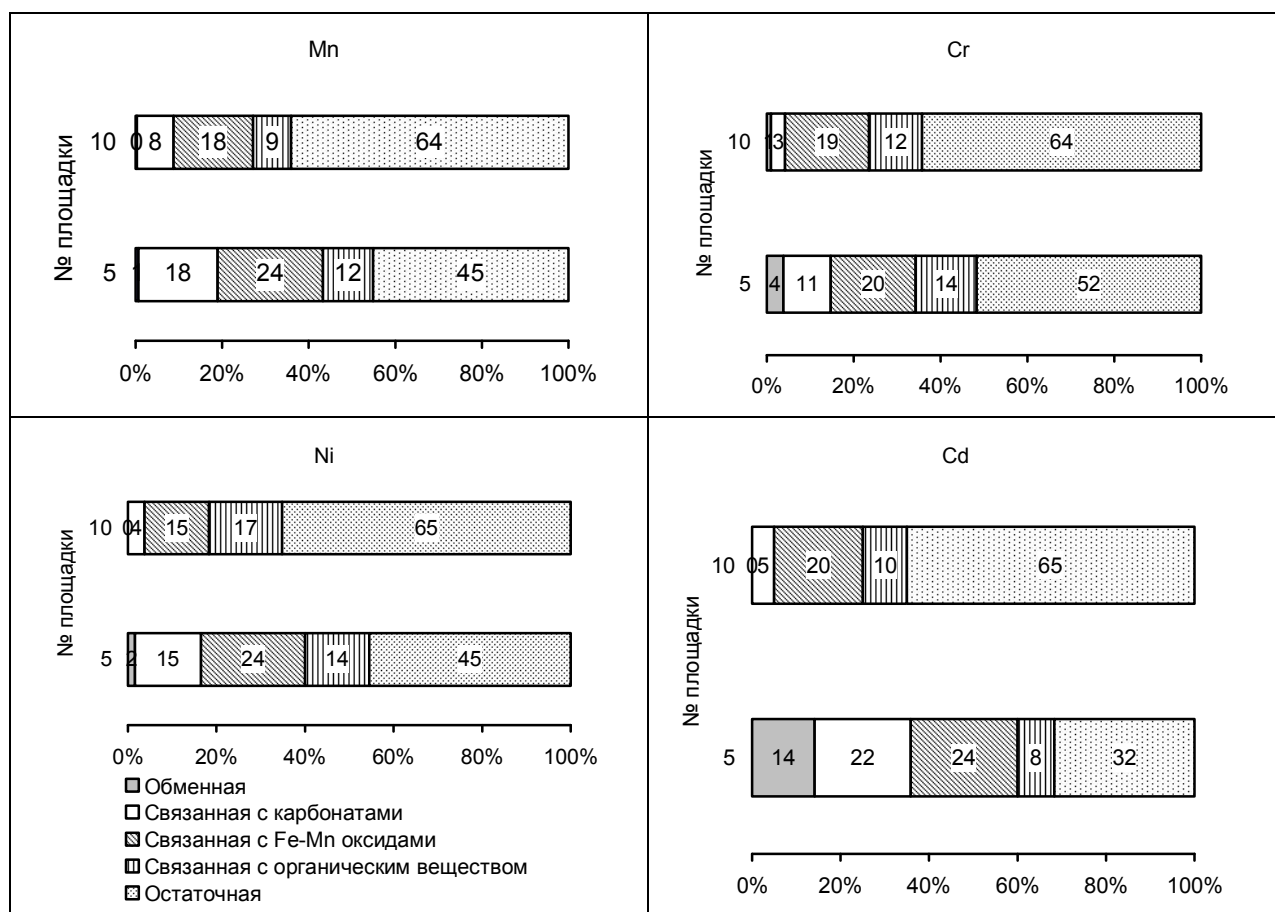


Рис. 2. Распределение металлов по фракциям в незагрязненном (площадка № 10) и загрязненном (площадка № 5) черноземе обыкновенном, % от суммы фракций

Изучение трансформации ТМ в почвах на основе их группового состава (табл. 5) позволяет выявить влияние техногенной нагрузки, специфических особенностей элемента и свойств почв на прочность связи металлов с почвенными компонентами.

Аэротехногенное многолетнее загрязнение почв сопровождается повышением относительного содержания НС металлов практически до 50%. Наиболее подвижным элементом в загрязненных почвах является Cd, наименее – Cr.

Таблица 5. Соотношение групп непрочно и прочно связанных соединений тяжелых металлов (% от общего содержания) и их фракционный состав (в % от группы)

№ площадки	НС/ПС	Непрочно связанные соединения (НС)				Прочно связанные соединения (ПС)		
		Обменные MgCl <sub>2</sub>	Комплексные	Специфически сорбированные		Органическим веществом	(Гидр)оксидами Fe	Силиката ми
				на карбонатах	на (гидр)оксидах Fe и Mn			
<b>Mn</b>								
1	23/77	1	18	62	19	10	21	69
2	21/79	4	10	79	7	8	22	70
3	23/77	1	20	67	12	17	20	63
4	31/69	1	16	56	27	10	24	66
5	33/67	2	14	56	28	10	23	67
6	29/71	1	19	68	12	12	18	70
7	20/80	2	20	68	10	9	26	65
8	20/80	2	14	77	7	9	20	71
9	12/88	1	6	81	12	9	18	73
10	11/89	3	6	76	15	9	19	72
<b>Cr</b>								
1	20/80	12	16	29	43	18	13	69
2	22/78	8	5	33	54	4	28	68
3	14/86	7	17	41	35	19	12	69
4	26/74	15	16	35	34	18	14	68
5	25/75	15	16	43	26	14	17	69
6	20/82	8	18	35	39	19	16	65
7	21/79	11	16	31	42	19	11	70
8	19/81	9	10	21	60	18	7	75
9	13/87	10	14	36	40	14	15	71
10	13/87	8	14	25	53	12	14	74
<b>Ni</b>								
1	26/74	3	10	63	24	13	14	73
2	29/71	7	7	57	29	10	16	74
3	20/80	6	11	53	30	19	12	69
4	33/67	5	12	53	30	17	14	69
5	33/67	5	12	46	37	16	17	67
6	32/68	9	9	55	27	18	15	67
7	26/74	5	12	35	48	15	16	69
8	20/80	0	12	45	43	19	8	73
9	8/92	0	6	44	50	15	11	74
10	10/90	0	8	38	54	18	10	72
<b>Cd</b>								
1	41/59	9	4	65	22	6	30	64
2	42/58	10	0	85	5	7	57	36
3	33/67	6	6	82	6	6	36	58
4	47/53	22	4	54	20	10	25	65
5	48/52	29	5	45	21	11	27	62
6	44/56	22	7	53	18	16	26	58
7	42/58	8	4	80	8	8	22	70
8	31/69	0	7	72	21	6	45	49
9	7/93	0	0	50	50	8	23	69
10	10/90	0	0	50	50	11	17	72

Результаты комбинированной схемы фракционирования показали, что при загрязнении наиболее активными компонентами, удерживающими металлы, являются органическое вещество и несиликатные соединения Fe. При этом происходит изменение прочности связи металлов с данными компонентами в сторону увеличения их непрочно связанных форм (табл. 5). С увеличением техногенной нагрузки на почвы эти изменения становятся более выраженными.

### 3.2 Соединения тяжелых металлов в почвах при загрязнении в условиях модельного опыта

При загрязнении чернозема обыкновенного Zn и Pb их общее содержание в почве повысилось и составило около 10 000 мг/кг (табл. 6). При этом в большей степени возросло абсолютное содержание трех фракций подвижных соединений металлов. Количество обменных форм Zn увеличилось в 3500 раз, Pb – в 3000 раз, при этом содержание комплексных соединений возросло в 3000 и 5000 раз, соответственно, а специфически сорбированных – в 600 и 800 раз. При полиэлементном загрязнении количество обменных соединений Zn возрастает в большей степени (табл. 6).

Таблица 6. Общее содержание и непрочно связанные соединения Zn и Pb в черноземе обыкновенном при моно- и полиэлементном загрязнении и его изменение после внесения мелиорантов, мг/кг

Варианты опыта	Обменные		Комплексные		Специфически сорбированные		Общее содержание	
	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb
Без внесения	0,7	0,9	0,6	0,5	7,1	3,0	67	25
Металл	2478	2962	1628	2443	4386	2568	9890	9851
Zn+ Pb	2844	2658	1545	2434	4183	2334	9776	9940
Металл + CaCO <sub>3</sub>	782	1062	660	1267	2578	1986	9791	9826
Металл + глауконита	1034	1462	916	1385	2537	2047	9633	9776
НСП <sub>0,95</sub>	335	444	318	353	623	355	617	759
ПДК	23	6	-	-	60	60	100	32

При внесении высоких доз Zn и Pb в почву существенно изменяется их фракционный состав (рис. 3). Наибольшим изменениям подверглась обменная фракция, что является наиболее опасным последствием загрязнения почв высокими дозами ТМ.

Увеличение концентраций Zn и Pb сопровождается переходом от явного доминирования содержания в них ПС металлов к уменьшению их количества (до 14-19% от общего содержания). Основное направление происходящих изменений - повышение доли более мобильных соединений среди непрочно связанных форм (табл. 7). Увеличивается относительное содержание обменных (Zn – в 3,6 и 4,1 раза, Pb – в 1,8 раз) и комплексных форм (Zn – в 2,7 раза, Pb – в 2,8-3,0 раза). Этот процесс усиливается для Zn при совместном внесении металлов в почву.

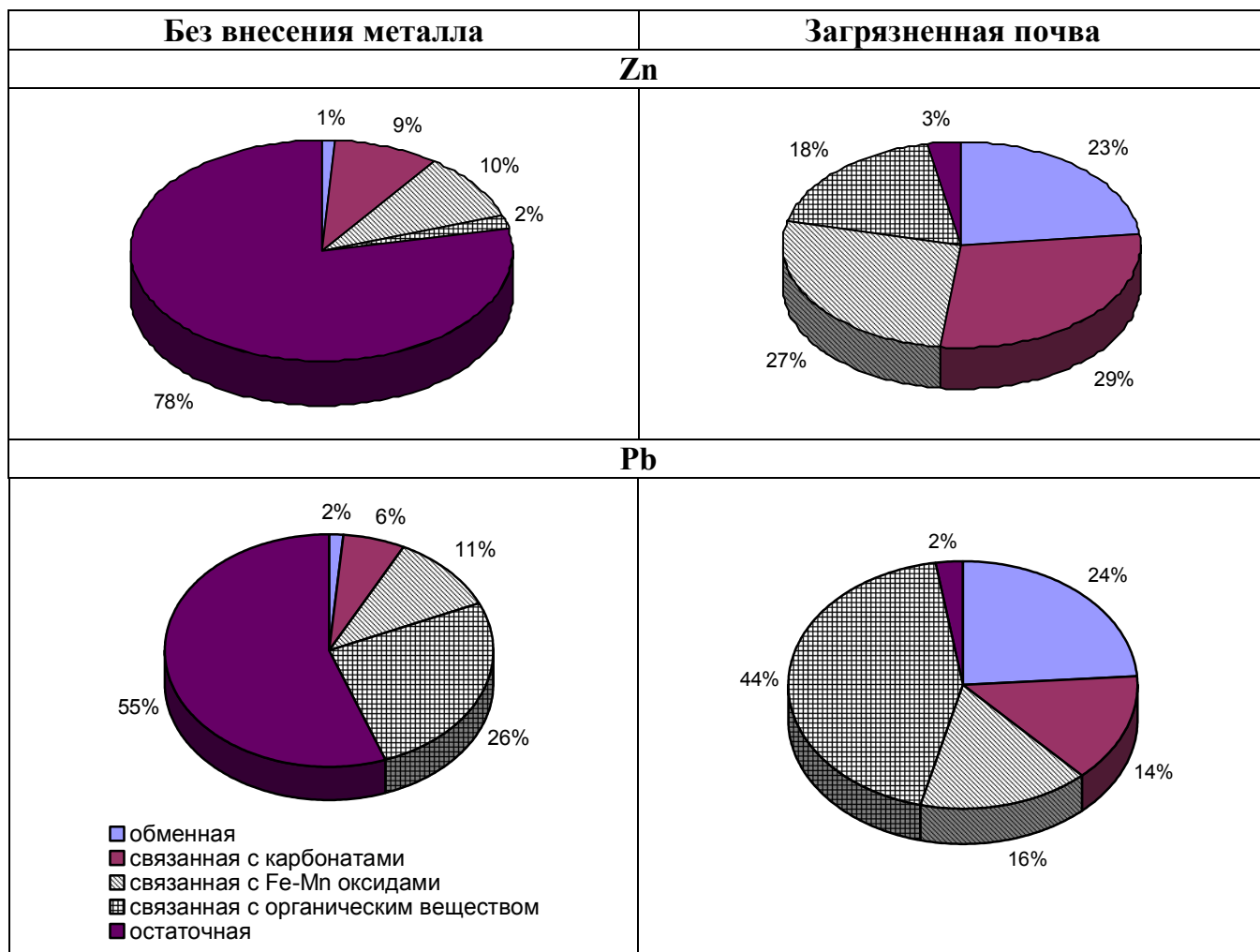


Рис. 3. Распределение Zn и Pb по фракциям чернозема обыкновенного

Таблица 7. Групповой состав Zn и Pb в черноземе обыкновенном при моно- и полиэлементном загрязнении и его изменение после внесения мелиорантов, мг/кг

Варианты опыта	НС/ПС (% от общего содержания)		обменные/комплексные/специфически сорбированные (% от группы)	
	Zn	Pb	Zn	Pb
Без внесения	13/87	18/82	8/7/85	20/11/68
Металл	86/14	81/19	29/19/52	37/31/32
Zn+ Pb	88/12	75/25	33/18/49	36/33/31
Металл + 5% CaCO <sub>3</sub>	41/59	44/56	19/16/64	25/29/46
Металл + 50г глауконита	47/53	50/50	23/20/57	30/28/42

Преимущественный вклад в прочную фиксацию Zn в загрязненных почвах вносят оксиды и гидроксиды Fe, доля образованных с ними соединений металлов составляет около 70% от суммы всех прочно связанных соединений (табл. 8). В прочном удерживании Pb сходная доля в групповом составе приходится на соединения, связанные с органическим веществом.

Таблица 8. Фракционно-групповой состав Zn и Pb в черноземе обыкновенном при моно- и полиэлементном загрязнении и его изменение после внесения мелиорантов, % от группы

Варианты опыта	Непрочно связанные соединения				Прочно связанные соединения		
	Обменные MgCl <sub>2</sub>	Комплексные	Специфически сорбированные		Органическим веществом	(Гидр)оксид ами Fe	Силика тами
			на карбонатах	на (гидр)оксидах Fe и Mn			
<b>Zn</b>							
Без внесения	4	8	78	10	2	10	88
Металл	27	20	33	20	10	68	22
Металл + CaCO <sub>3</sub>	17	17	51	15	14	31	55
Металл + глауконита	21	21	42	16	12	28	60
Zn+ Pb	31	19	35	15	21	55	24
<b>Pb</b>							
Без внесения	10	13	41	36	28	6	66
Металл	33	33	20	14	73	18	9
Металл + CaCO <sub>3</sub>	23	30	42	5	45	19	36
Металл + глауконита	29	29	35	7	38	13	47
Zn+ Pb	32	35	27	6	66	26	8

При моделировании высокого уровня загрязнения образование непрочных связей металлов с оксидами и гидроксидами Fe и Mn и органическим веществом идет более интенсивно (табл. 9), чем на почвах мониторинговых площадок.

Таблица 9. Соотношение непрочно/прочно связанных соединений Pb и Zn в органическом веществе и (гидр)оксидах Fe и Mn, %

Варианты опыта	Органическое вещество		(Гидр)оксиды Fe и Mn	
	Zn	Pb	Zn	Pb
Без внесения	35/65	7/93	12/88	50/50
Металл	93/7	54/46	66/34	68/32
Zn+ Pb	85/15	52/48	63/37	34/66
Металл + CaCO <sub>3</sub>	45/55	31/69	25/75	16/84
Металл + глауконита	59/41	41/59	32/68	34/66

Анализ группового состава соединений ТМ позволил выявить механизмы воздействия мелиорантов на подвижность ТМ в почве и оценить их эффективность (табл. 7, 8). Внесение глауконита и мела ведет к существенному снижению подвижности Pb и Zn. Карбонаты оказывают как прямое, так и косвенное действие на закрепление ТМ. Прямое действие состоит в поглощении Zn и Pb путем хемосорбции и осадкообразования. Косвенное действие заключается в увеличении сорбционной активности (гидр)оксидов Fe-Mn в прочном закреплении металлов в присутствии карбонатов (табл. 9). Основным механизмом прочного закрепления Zn и Pb глауконитом является их фиксация кристаллической решеткой минерала.

## ГЛАВА 4. РОЛЬ СОЕДИНЕНИЙ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ОЦЕНКЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ПОЧВ И РАСТЕНИЙ

### 4.1 Взаимное влияние свойств почв и соединений тяжелых металлов

Почвы мониторинговых площадок, в основном, имеют оптимальные агрохимические показатели, характерные для почв региона (табл. 1). Воздействие выбросов НчГРЭС в течение 44 лет не привело к существенному ухудшению их свойств.

В лугово-черноземных почвах с большим содержанием гумуса, физической глины и ила значительную роль в фиксации ТМ играет органическое вещество. В аллювиальных почвах отмечено увеличение содержание металлов во фракции, связанной с гидроксидами Fe и Mn (рис. 4).

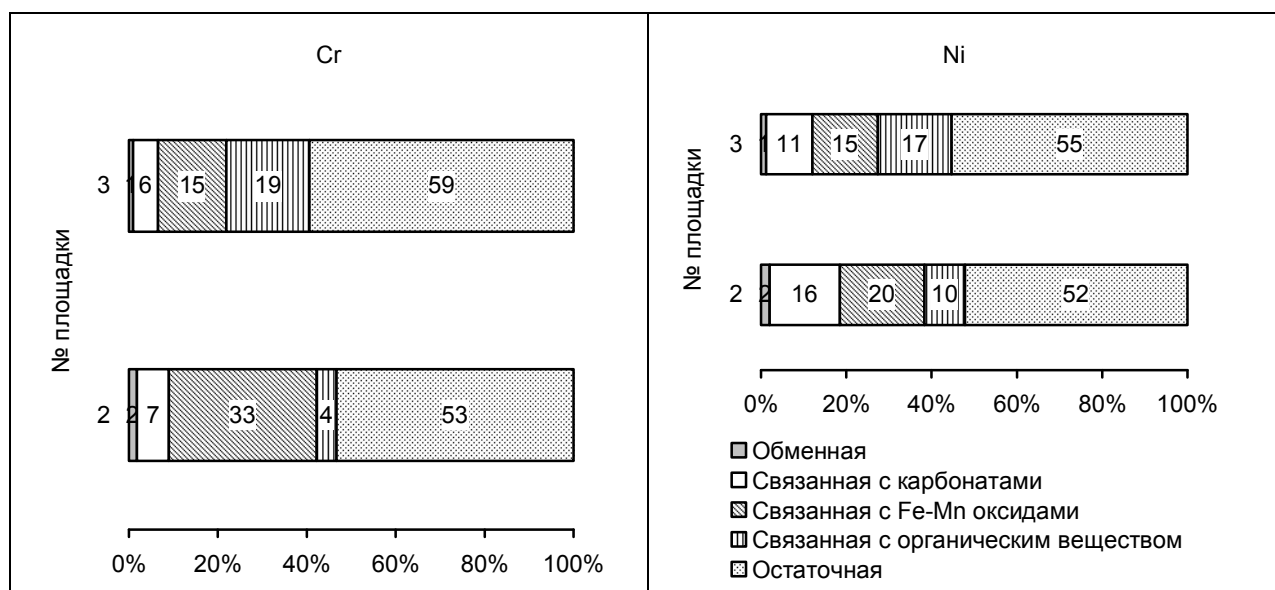


Рис 4. Относительное содержание фракций ТМ в аллювиально-луговой почве (площадка № 2) и лугово-черноземной почве (площадка № 3).

Подвижность металлов в почвах непосредственно зависит от их буферности по отношению к ТМ, которая, в свою очередь, определяется свойствами почв (рН, содержанием гумуса, физической глины, полуторных оксидов Fe и Al, карбонатов). Подвижность металлов в почве возрастала с уменьшением балла буферности, рассчитанного по методу В.Б. Ильина (1995), в ряду: лугово-черноземные > черноземы обыкновенные > аллювиально-луговые.

При высоких уровнях загрязнения почв в условиях модельного эксперимента (10000 мг/кг) химические свойства почв меняются существенно (табл. 10). Внесение Zn в таких дозах привело к снижению количества обменных оснований и подвижного фосфора. Загрязнение Pb вызвало уменьшение содержания нитратного азота в почве. При полиэлементном внесении металлов данные изменения выражены сильнее.

Использование мелиорантов существенно не повлияло на свойства чернозема обыкновенного, за исключением подщелачивания почвы при внесении карбонатов.



Таблица 10. Физико-химические и агрохимические свойства чернозема обыкновенного в условиях модельного опыта

Вариант	Физ. глина, %		Гумус, %		Сумма обменных оснований (Ca <sup>2+</sup> +Mg <sup>2+</sup> ), мг-экв/100г		рН		CaCO <sub>3</sub> , %		N-NO <sub>3</sub> , мг/100г		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> подв., мг/100г		K <sub>2</sub> O обм., мг/100г	
	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb
Без внесения	58		3,5		37		7,5		0,1		1,0		6,2		35,8	
Металл	56	54	3,9	3,8	30	32	7,1	7,0	0,1	0,1	0,7	0,5	4,3	5,6	35,5	40,5
Zn + Pb	56		4,0		32		7,2		0,1		0,4		4,5		37,8	
Металл + CaCO <sub>3</sub>	54	55	3,5	3,5	34	37	7,8	7,5	4,0	3,6	0,7	0,4	3,9	5,1	33,4	34,3
Металл + глауконита	51	48	3,8	3,5	32	33	7,4	7,5	0,1	0,1	0,7	0,5	4,0	5,3	39,0	41,9
НСП <sub>0,95</sub>	5,0	6,3	0,4	0,4	3,8	4,2	0,4	0,4	0,2	0,1	0,4	0,2	1,5	0,5	4,8	7,5

#### 4.2 Тяжелые металлы в растениях

Установлена зависимость в поглощении металлов травянистой растительностью мониторинговых площадок от содержания металлов в почве (табл. 11). Различия в содержании металлов в растениях, произрастающих на наиболее близких и наиболее удаленных от НЧГРЭС площадках, составляют:

Cd (в 13 раз) > Cu (в 5 раз) > Ni, Cr, Zn, Pb (в 3 раза) > Mn (в 2 раза).

Таблица 11. Содержание тяжелых металлов в растениях (естественный травостой) мониторинговых площадок и коэффициент биологического поглощения (КБП) металлов растительностью, 2000-2007гг

№ площадки, направление и расстояние от источника, км	Содержание тяжелых металлов в растениях, мг/кг							КБП						
	Mn	Zn	Cu	Pb	Ni	Cr	Cd	Mn	Zn	Cu	Pb	Ni	Cr	Cd
1. 1,0 СВ	47	50	7,4	<b>6,3</b>	<b>3,6</b>	2,4	<b>0,38</b>	0,05	0,47	0,15	0,15	0,06	0,02	0,63
2. 3,0 ЮЗ	54	46	12,2	<b>5,3</b>	<b>3,9</b>	1,6	<b>0,63</b>	0,09	0,58	0,27	0,25	0,11	0,02	1,25
3. 2,7 ЮЗ	41	31	2,7	<b>5,1</b>	2,7	1,7	0,28	0,06	0,31	0,05	0,18	0,06	0,02	0,55
4. 1,6 СЗ	53	<b>86</b>	11,6	<b>16,1</b>	<b>3,7</b>	2,4	<b>1,44</b>	0,06	0,80	0,15	0,25	0,06	0,02	1,44
5. 1,2 СЗ	73	<b>77</b>	14,4	<b>11,5</b>	<b>4,1</b>	3,7	<b>1,59</b>	0,08	0,55	0,24	0,19	0,07	0,03	1,33
6. 2,0 ССЗ	50	37	12,8	<b>8,3</b>	<b>3,8</b>	3,5	<b>0,50</b>	0,05	0,31	0,22	0,14	0,06	0,03	0,50
7. 1,5 С	71	<b>52</b>	6,2	<b>7,0</b>	<b>3,4</b>	2,5	<b>0,45</b>	0,08	0,56	0,16	0,22	0,06	0,02	0,75
8. 5,0 СЗ	37	<b>61</b>	5,9	4,8	2,7	2,8	0,19	0,05	0,54	0,10	0,11	0,05	0,02	0,37
9. 15,0 СЗ	36	28	5,6	4,7	1,6	1,4	0,12	0,05	0,35	0,15	0,19	0,04	0,01	0,39
10. 20,0 СЗ	32	25	3,0	<b>13,4</b>	1,7	1,2	0,17	0,05	0,35	0,08	0,36	0,05	0,01	0,56

Примечание: жирным шрифтом выделено превышение над ПДК

Загрязнение травянистых растений Ni, Cd, Zn и Pb наблюдается на мониторинговых площадках «генерального направления» вблизи НЧГРЭС (табл. 11). Другим источником загрязнения Pb и Cd растений служат выбросы автотранспорта (площадка № 10). В малобуферных песчаных почвах (площадка № 2) аккумуляция ТМ растениями возрастает.

По содержанию металлов в сухой массе растений и в почве рассчитан коэффициент биологического поглощения (КБП). По величине КБП металлы образуют убывающий ряд:  $Cd > Zn > Pb > Cu > Mn > Ni > Cr$  (табл. 11). На участках, расположенных вблизи от НЧГРЭС, интенсивность накопления поллютантов травянистой растительностью выражена сильнее, чем на удаленных.

### 4.3 Групповой состав металлов как показатель экологического состояния почв

Предложена система показателей экологического состояния почв, основанная на групповом составе соединений металлов. Она включает в себя:

1. Показатель подвижности (Кп), рассчитываемый по формуле:

$$K_p = HC/PC, \quad (1)$$

где HC и PC – группы непрочно и прочно связанных соединений.

Кп может использоваться в качестве критерия степени загрязненности почв и возможной транслокации металлов в растения

2. Коэффициент накопления по непрочно связанным соединениям (КНнс):

$$K_{Hnc} = C_{раст}/HC, \quad (2)$$

где  $C_{раст}$  – концентрация металла в растениях, мг/кг; HC – группа непрочно связанных соединений, мг/кг.

Данный показатель основан на формуле Р.Р. Брукса (1996):  $KH = C_{раст}/C_{подв.}$ , где  $C_{подв.}$  – содержание обменных форм металла в почве, мг/кг. Расчет КНнс является более объективным, поскольку установлена тесная связь между содержанием металлов в растениях и количеством всех их подвижных соединений в почве ( $r = 0,68 \pm 0,26 - 0,87 \pm 0,17$ ). КНнс можно использовать в качестве количественной меры защитной функции системы почва-растение, так как с одной стороны, он характеризуют изменения подвижности металлов в почве, а с другой - отклик на это растений.

3. Коэффициент защитных свойств почв (КЗнс):

$$K_{Znc} = 100 - HC/C_{общ} * 100\%, \quad (3)$$

где  $C_{общ}$  – общее содержание металла в почве, мг/кг.

Показатель КЗ разработан А.И. Карпухиным и Н.Н. Бушуевым (2007) для установления защитных возможностей почв по отношению к ТМ, где вместо HC использовались кислоторастворимые соединения. Однако кислоторастворимые соединения металлов состоят из обменных и специфически сорбированных форм и не включают комплексные соединения, доступные растениям.

4. Фактор стабильности (RFпс):

$$RF_{пс} = C_{ост} * 100\% / PC, \quad (4)$$

где  $C_{ост}$  – концентрация металла в «остаточной» фракции, мг/кг, PC – группа прочно связанных соединений, мг/кг.

Фактор стабильности (recalcitrant factor), предложенный Кноксом (Knox et al., 2000), показывает долю металла в составе кристаллической решетки первичных и вторичных минералов от его общего содержания в почве. Это та часть соединений металла, которая не способна высвободиться в почвенный раствор в реально обозримое время. RFпс более наглядно отражает изменения металлов в «остаточной» фракции при изменении техногенной нагрузки на почву.

5. Суммарный показатель загрязнения (Zс), зависящий от набора и количества поллютантов:

$$Z_c = \sum K_{снс} - (n-1), \quad (5)$$

где  $K_{\text{снс}}$  – коэффициент концентрации ряда химических элементов в среде, для которых этот коэффициент  $> 1$ ,  $n$  – число учитываемых химических элементов с  $K_{\text{снс}} > 1$ . Расчет коэффициента концентрации ( $K_{\text{снс}}$ ) следующий:

$$K_{\text{снс}} = \text{НС} / \text{НС фон}, \quad (6)$$

где НС фон – содержание непрочно связанных соединений элемента в почве, принятой за фоновый аналог загрязненной почвы. В качестве фона использовалось содержание непрочно связанных соединений ТМ на мониторинговой площадке № 10, для Pb – на площадке № 9.

Выявленная взаимосвязь между аккумуляцией металлов в растениях и их подвижностью в почвах явилась основанием для того, чтобы модифицировать суммарный индекс загрязнения почв, предложенный Ю.Е. Саеом (1978), а именно: коэффициент концентрации элемента в почве предложено находить не по общему содержанию элемента в почве, а по содержанию НС.

Предлагаемые способы оценки состояния ТМ в почве могут служить важным критерием индикации степени загрязненности почв и возможной миграции металлов в сопредельные среды. Техногенный прессинг на почву ослабляет ее защитные возможности по отношению к загрязняющим веществам. Это находит отражение в предложенных показателях: увеличивается показатель Кп, а коэффициенты КЗнс, КНнс и RFпс снижаются (табл. 12, рис. 5).

Таблица 12. Показатели экологического состояния почв мониторинговых площадок, основанные на групповом составе соединений металлов

№ площадки, направление и расстояние от источника, км	Кп							КЗнс, %						
	Cr	Ni	Mn	Cd	Zn	Pb	Cu	Cr	Ni	Mn	Cd	Zn	Pb	Cu
1. 1,0 СВ	0,2	0,4	0,3	0,6	0,7	0,6	0,4	81	72	75	60	59	64	72
2. 3,0 ЮЗ	0,2	0,5	0,4	0,6	0,6	0,3	0,3	81	66	74	58	62	78	75
3. 2,7 ЮЗ	0,2	0,3	0,3	0,6	0,4	0,3	0,2	85	76	76	64	71	76	82
4. 1,6 СЗ	0,4	0,6	0,6	1,1	0,7	0,5	0,5	71	62	63	48	60	67	68
5. 1,2 СЗ	0,4	0,7	0,7	1,1	0,7	0,7	0,6	73	60	60	50	58	60	64
6. 2,0 ССЗ	0,3	0,5	0,5	0,9	0,6	0,5	0,5	78	66	67	51	62	65	66
7. 1,5 С	0,2	0,4	0,3	0,8	0,4	0,6	0,4	80	74	77	54	74	61	73
8. 5,0 СЗ	0,2	0,3	0,3	0,5	0,5	0,3	0,5	82	77	79	68	65	75	67
9. 15,0 СЗ	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	88	89	86	91	87	80	81
10. 20,0 СЗ	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,5	0,2	87	87	89	89	89	68	87
№ площадки, направление и расстояние от источника, км	КНнс							RFпс, %						
	Cr	Ni	Mn	Cd	Zn	Pb	Cu	Cr	Ni	Mn	Cd	Zn	Pb	Cu
1. 1,0 СВ	0,1	0,2	0,2	1,6	1,1	0,4	0,5	69	73	69	64	80	73	63
2. 3,0 ЮЗ	0,1	0,3	0,3	3,0	1,5	1,2	1,1	68	73	70	36	71	50	80
3. 2,7 ЮЗ	0,1	0,2	0,3	1,5	1,1	0,7	0,3	69	70	64	58	71	39	60
4. 1,6 СЗ	0,1	0,2	0,2	2,8	2,0	0,7	0,5	68	69	66	65	77	55	54
5. 1,2 СЗ	0,1	0,2	0,2	2,7	1,3	0,5	0,7	69	68	67	61	73	56	55
6. 2,0 ССЗ	0,1	0,2	0,2	1,0	0,8	0,4	0,6	65	67	70	58	68	38	38
7. 1,5 С	0,1	0,2	0,4	1,6	2,1	0,6	0,6	70	68	65	69	74	40	59
8. 5,0 СЗ	0,1	0,2	0,2	1,2	1,5	0,4	0,3	75	72	71	48	73	41	68
9. 15,0 СЗ	0,1	0,4	0,4	4,5	2,7	1,0	0,8	71	75	72	69	86	60	66
10. 20,0 СЗ	0,1	0,4	0,4	5,1	3,2	1,1	0,6	74	72	72	72	85	62	76

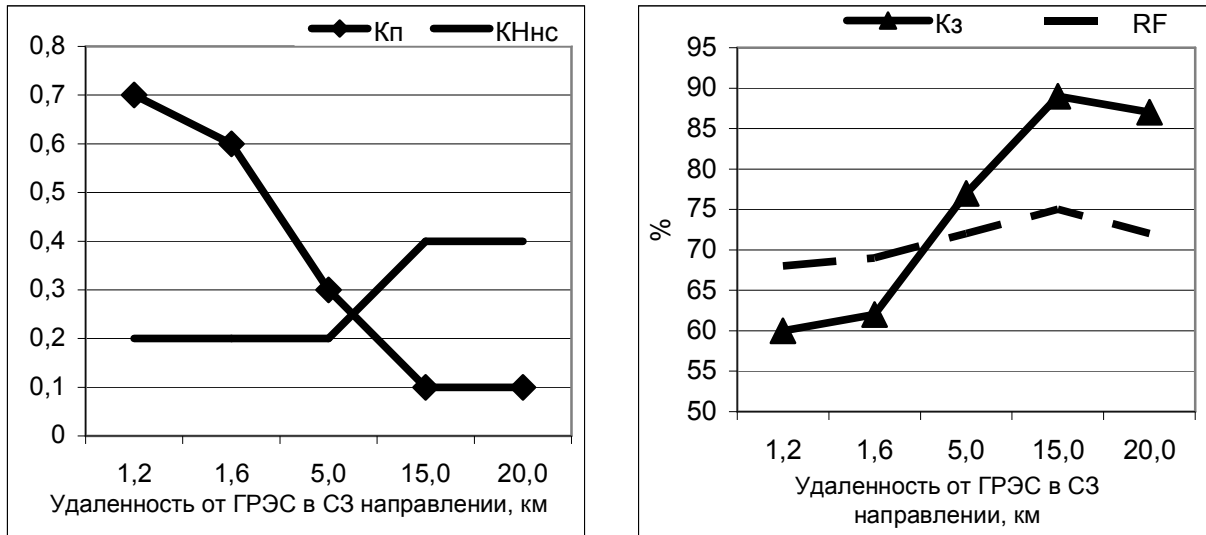


Рис. 5. Изменение экологических показателей содержания ТМ в почве в зависимости от удаленности от НчГРЭС по генеральному направлению на примере Ni

Изменения для Zn и Pb по Кп составили 7,0 и 3,5 раз, по КЗнс- 1,5 раза и 1,3 раз, по КНнс – 2,5 и 2,2 раза, по RFпс - 1,2 раза и 1,5 раз, соответственно (табл. 12).

С увеличением содержания металлов в почве (до 10000 мг/кг) изменение данных показателей более выражены (табл. 13): Кп Zn вырос в 61 раз, Кп Pb - в 21 раз, а при совместном внесении – в 71 и 15 раз, соответственно. КЗнс на варианте с внесением Zn уменьшился в 6 раз, Pb – в 4 раза, при совместном внесении – в 7 и 3 раза, соответственно. При раздельном и совместном со Pb внесении Zn RFпс снизился до 4 раз, тогда как при раздельном внесении Pb – до 7 раз и при совместном с Zn внесении – до 8 раз.

Таблица 13. Показатели экологического состояния почв модельного эксперимента, основанные на групповом составе соединений металлов в почвах

Варианты	Кп		КЗнс, %		RFпс, %	
	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb
Без внесения	0,1	0,2	87	82	89	65
Металл	6,1	4,2	14	19	22	9
Zn + Pb	7,1	3,0	12	25	24	8
Металл + CaCO <sub>3</sub>	0,7	0,8	59	56	54	39
Металл + глауконита	0,9	1,0	53	50	60	47

Внесение мела способствовало большему закреплению металлов, чем внесение глауконита (табл. 13). Показатель Кп на вариантах с мелом уменьшился в случае с Zn в 9 раз, со Pb в 5 раз. При применении глауконита эти изменения составили 7 и 4 раза, соответственно.

На основании Знс предложены категории загрязнения почв от допустимой до опасной. Категории загрязнения, установленные с учетом непрочно связанных соединений, объективно отражали уровень техногенной нагрузки на почву (табл. 14).

Таблица 14. Интегральная оценка загрязнения почв мониторинговых площадок

№ площадки, направление и расстояние от источника, км	Коэффициент концентрации (Kc)							Суммарный показатель	Категория загрязнения*
	Cr	Ni	Mn	Cd	Zn	Cu	Pb		
1. 0,5 ЮЗ	1,8	3,5	3,0	7,2	5,4	2,9	3,0	загрязнения	Умеренно опасная
2. 0,5 ЮЗ	1,2	2,6	2,1	6,4	3,8	2,2	0,9	(74)	Допустимая
3. 2,7 ЮЗ	1,2	2,4	2,0	5,5	3,6	1,9	1,4	12	Допустимая
4. 1,6 СЗ	2,9	5,1	4,5	15,9	5,4	4,9	4,4	37	Опасная
5. 1,2 СЗ	2,8	5,3	4,9	18,2	7,4	4,4	5,0	42	Опасная
6. 2,0 ССЗ	2,2	4,5	4,1	14,9	5,6	4,1	4,3	34	Опасная
7. 1,5 С	1,9	3,0	2,6	8,4	3,0	2,1	2,5	18	Умеренно опасная
8. 5,0 СЗ	1,6	2,7	2,1	4,8	4,9	3,9	2,2	16	Умеренно опасная
9. 15,0 СЗ	0,9	0,9	1,2	0,8	1,3	1,5	1,0	4	Допустимая
10. 20,0 СЗ	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	2,4	2	Допустимая

\*- шкала дана в соответствии с методическими указаниями по оценке загрязнения почвы химическими веществами (1987)

Таким образом, использование предложенного суммарного показателя загрязнения почв металлами ( $Z_{снс}$ ) позволило на территории, подверженной воздействию выбросов НЧГРЭС, выявить участки с различной категорией загрязнения. Почвы этих участков различаются по экологическому состоянию, так как характеризующие их показатели находятся в соответствии с содержанием металлов в растениях, произрастающих на этих почвах.

## ВЫВОДЫ

1. В почвах природных ландшафтов Нижнего Дона подвижность Cr, Ni, Mn, Cd, Zn, Cu и Pb низка (доля непрочно связанных соединений составляет 7- 20% от общего содержания) и обусловлена преимущественно соединениями металлов, удерживаемых карбонатами. Количество обменных соединений металлов незначительно и составляет менее 4 % от их общего содержания. Значительная часть соединений металлов сосредоточена в кристаллических решетках первичных и вторичных минералов.

2. Аэротехногенное многолетнее загрязнение почв аэрозольными выбросами НЧГРЭС сопровождается повышением подвижности металлов: относительное содержание непрочно связанных соединений увеличивается в 2-7 раз. Наиболее подвижным элементом в загрязненных почвах является Cd, наименее – Cr. Загрязнены Cd, Cu, Zn, Cr и Pb почвы, на расстоянии до 5 км от НЧГРЭС по линии преобладающего направления розы ветров. Установлена тенденция накопления подвижных соединений и общего содержания ТМ в почвах близлежащих к НЧГРЭС мониторинговых площадок в течение 8 лет исследований.

3. Наиболее активны в прочном и непрочно удерживании металлов в техногенно загрязненных почвах оксиды и гидроксиды Fe и Mn и органическое вещество. Ni, Cr и Pb преимущественно связаны с оксидами и гидроксидами Fe-Mn. Существенно участие карбонатов в фиксации почвами ТМ, особенно Mn, Cd, Cu и Zn. Влияние почвенных компонентов на фиксацию металлов различно в почвах разных типов. В аллювиальных почвах велико влияние (гидр)оксидов Fe-Mn в удерживании металлов, в лугово-черноземных почвах – органических веществ.

4. С увеличением уровня загрязнения почв прочность связи металлов с почвенными компонентами уменьшается, происходит снижение доли остаточной

фракции металлов. При высоком уровне искусственного загрязнения почв (10000 мг/кг металла) Zn и Pb в основном сорбируются по ионообменному механизму. При этом доля непрочно связанных соединений металла может достигать 81-88 %.

5. Групповой состав соединений ТМ в почве определяет подвижность и доступность их растениям. По накоплению в травянистой растительности металлы выстраиваются в следующий ряд: Cd > Zn >> Pb > Cu > Mn > Ni > Cr. Загрязнение травянистых растений Ni, Cd, Zn и Pb наблюдается на мониторинговых площадках «генерального направления» вблизи НчГРЭС. Другим источником загрязнения Pb и Cd растений служат выбросы автотранспорта.

6. При загрязнении в аллювиально-луговой почве доля непрочно связанных соединений металлов выше, чем в лугово-черноземной. Моделирование высокого уровня загрязнения привело к изменениям в физико-химических и агрохимических свойствах почвы. Внесение Zn в почву как отдельно, так и совместно со Pb снизило количество обменных оснований. При загрязнении чернозема обыкновенного Pb отмечено снижение содержания нитратного азота в почве. Внесение Zn существенно уменьшало концентрацию подвижного фосфора. При полиэлементном загрязнении влияние металлов на свойства почв усиливается.

7. Через 12 месяцев после внесения глауконита и мела в сильно загрязненную почву (10000 мг/кг металла) увеличивается доля прочно связанных соединений Pb на 30% и Zn – на 40%. Предположительно этот эффект обусловлен прочным связыванием металлов карбонатами путем хемосорбции и образования труднорастворимых соединений Zn и Pb. Основным механизмом прочного закрепления Zn и Pb глауконитом является их фиксация кристаллической решеткой минерала.

8. Предложена система показателей оценки экологического состояния почв, основанная на групповом составе соединений металлов в почвах. Она включает коэффициент подвижности (Кп) и коэффициент накопления металлов растениями (КНнс), фактор стабильности почв (RFнс) и коэффициент защитных свойств почв (КЗнс) по отношению к загрязнению их металлами, а также интегральный показатель загрязнения (Zнс), позволивший установить категории загрязненных почв, подверженных воздействию выбросов НчГРЭС.

### **Список основных работ, опубликованных по теме диссертации**

#### **Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ:**

1. Манджиева, С.С. Комбинированный прием фракционирования почвенных соединений металлов и его информативность [Текст] / Т.М. Минкина, Г.В. Мотузова, О.Г. Назаренко, В.С. Крыщенко, С.С. Манджиева // Почвоведение. - 2008. - № 11. - С. 40 – 48. (28% 0,417 п.л.)
2. Манджиева, С.С. Формы соединений тяжелых металлов в почвах степной зоны [Текст] / Т.М. Минкина, Г.В. Мотузова, О.Г. Назаренко, В.С. Крыщенко, С.С. Манджиева // Почвоведение. - 2008. - № 5. - С. 1-9. (22% 0,375 п.л.)
3. Манджиева, С.С. Влияние различных мелиорантов на подвижность Zn и Pb в загрязненном черноземе [Текст] / Т.М. Минкина, Г.В. Мотузова, О.Г. Назаренко, А.П. Самохин В.С. Крыщенко, С.С. Манджиева // Агрехимия. - 2007. - № 10. - С. 67-75. (17% 0,375 п.л.)
4. Манджиева, С.С. Барьерные функции системы почва-растение [Текст] / Т.М. Минкина, Г.В. Мотузова, С.С. Манджиева // Вест. Моск. Ун-та. Сер. Почвоведение. - 2008. - № 4. - С. 10-16. (30% 0,292 п.л.)

5. Манджиева, С.С. Изменение свойств загрязненной тяжелыми металлами почвы при использовании методов химической ремедиации [Текст] / Т.М. Минкина, О.Г. Назаренко, А.П. Самохин, С.С. Манджиева // Изв. вузов. Сев.-Кав. регион. Естественные науки. - 2006. - №.1. - С 76-80. (11% 0,208 п.л.)
6. Манджиева, С.С. Фракционный состав тяжелых металлов в почвах, загрязненных выбросами Новочеркасской ГРЭС [Текст] / Т.М. Минкина, О.Н. Назаренко, С.С. Манджиева // Вестник Южного научного центра РАН. – 2007. - Т. 3. - № 4. - С. 53-64. (33% 0,5 п.л.)
7. Манджиева, С.С. Экологическая оценка территорий, прилегающих к Новочеркасской ГРЭС [Текст] / О.Г. Назаренко, О.Н. Горобцова, Т.М. Минкина, С.С. Манджиева // Изв. вузов. Сев.-Кав. регион. Естественные науки. - 2007. - № 6. - С. 100-103. (25% 0,167 п.л.)
8. Манджиева, С.С. Влияние Zn и Pb на технологические показатели ярового ячменя. Сообщение 1 [Текст] / Т.М. Минкина, О.Г. Назаренко, В.С. Крыщенко, С.С. Манджиева // Изв. вузов. Сев.-Кав. регион. Естественные науки. - 2006. - №. 3. - С.66-70. (11% 0,208 п.л.)

#### **Статьи, опубликованные в других изданиях**

9. Манджиева, С.С. Использование химических мелиорантов для предотвращения загрязнения чернозема тяжелыми металлами [Текст] / С.С. Манджиева, Т.М. Минкина, С.В. Федосеенко // Геоэкологические проблемы загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами: материалы 1-ой междунар. геоэкологической конф. / ТулГУ. - Тула, 2003. - С. 423-428. (22% 0,25 п.л.)
10. Манджиева, С.С. Анализ содержания тяжелых металлов в почве зоны воздействия Новочеркасской ГРЭС [Текст] / С.С. Манджиева, Т.М. Минкина, О.Г. Назаренко, Н.И. Борисенко, А.П. Самохин // Геоэкологические проблемы загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами: материалы 2-ой междунар. геоэкологической конф. / ТулГУ. - Тула, 2004. - С. 410-415. (11% 0,25 п.л.)
11. Манджиева, С.С., Зависимость подвижности Zn и Pb в черноземе от использования различных мелиорантов [Текст] / С.С. Манджиева, Т.М. Минкина, Н.И. Борисенко, В.И. Рыбаченко, Г. Шредер // Тяжелые металлы, радионуклиды и элементы-биофилы в окружающей среде: доклады IV междунар. науч.-практ. конф. - Семипалатинск, 2004. - Т. 2. - С. 245 -261. (17% 0,29 п.л.)
12. Манджиева, С.С. Влияние различных методов инактивации на подвижность Pb в черноземе обыкновенном [Текст] / С.С. Манджиева, Т.М. Минкина // Современные проблемы загрязнения почв: материалы междунар. науч. конф. / МГУ, факультет почвоведения. – М., 2004. - С. 111-113. (25% 0,125 п.л.)
13. Манджиева, С.С. Влияние Новочеркасской ГРЭС на содержание тяжелых металлов в почвах [Текст] / С.С. Манджиева, Т.М. Минкина, О.Н. Горобцова, О.Г. Назаренко // Современные проблемы загрязнения почв: сб. материалов II междунар. науч. конф. / МГУ, факультет почвоведения. – М., 2007. - Т. 2. - С. 114-118. (21% 0,208 п.л.)
14. Манджиева, С.С. Подвижность Cu, Zn и Pb в загрязненных почвах степной зоны и способы ее оценки [Текст] / Т.М. Минкина, О.Г. Назаренко, С.С. Манджиева // Современные проблемы загрязнения почв: сб. материалов II междунар. науч. конф. / МГУ, факультет почвоведения. – М., 2007. – Т. 1. - С. 163-167. (33% 0,208 п.л.)
15. Манджиева, С.С. Интегральный показатель загрязнения в экологической оценке техногенных территорий [Текст] / О.Г. Назаренко, О.Н. Горобцова, Т.М. Минкина, С.С. Манджиева // Современные проблемы загрязнения почв: сб. материалов II междунар.

науч. конф. / МГУ, факультет почвоведения. – М., 2007. – Т. 2. – С. 130-133. (25% 0,167 п.л.)

16. Манджиева, С.С. Формы тяжелых металлов в почвах вокруг Новочеркасской ГРЭС [Текст] / С.С. Манджиева, Т.М. Минкина // Современные проблемы геохимии, геологии и поисков месторождений полезных ископаемых: материалы междунар. науч. конф. / Белорусский гос. ун-т. – Минск, 2007. – С. 54 – 59. (43% 0,25 п.л.)

17. Манджиева, С.С. Миграция и аккумуляция тяжелых металлов - в почвах при аэротехногенном загрязнении [Текст] / С.С. Манджиева, М.В. Бурачевская // Экологические проблемы. Взгляд в будущее: сб. трудов V междунар. науч.-практ. конф. / ЮФУ, геолого-географический фак. – Ростов-на-Дону, 2008. – С. 306-309. (65% 0,167 п.л.)

18. Манджиева, С.С. Использование мелиорантов для предотвращения загрязнения растений Zn и Pb [Текст] / С.С. Манджиева, Т.М. Минкина, Г.В. Мотузова, О.Г. Назаренко, А.П. Самохин // Проблемы экологической геохимии в XXI веке: сб. материалов междунар. науч. конф. / Белорусский гос. ун-т. – Минск, 2008. – С. 261-266. (31% 0,25 п.л.)

19. Mandzhieva, S.S. Transformation of heavy metal compounds in soils of chernozem [Text] / T.M. Minkina, G.V. Motuzova, O.G. Nazarenko, S.S. Mandzhieva // 14th International Conference on Heavy Metals in the Environment: proceedings. - Taipei, Taiwan, 2008. - P. 539-542. (35% 0,167 п.л.)

Опубликовано также 23 тезисов, из них 8 на английском языке.

### Список сокращений

ААБ – ацетатно-аммонийный буферный раствор

ГСУ – государственный сортоиспытательный участок

ЕКО – емкость катионного обмена

КБП – коэффициент биологического поглощения

КН – коэффициент накопления

Кп – показатель подвижности

НС – непрочные соединения

НСР – наименьшая существенная разность

НчГРЭС – Новочеркасская государственная районная электростанция

ПДК – предельно-допустимая концентрация

ПС – прочные соединения

ТМ – тяжелые металлы

ФГУ ГЦАС – Федеральное государственное учреждение Государственный центр агрохимической службы

ФЦП – Федеральная целевая программа

ЭДТА – этилендиаминтетрауксусная кислота