

УДК 631.45; 631.67

С. Н. ДОСБЕРГЕНОВ

ГАЛОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ, ПОДВЕРЖЕННЫХ ТЕХНОГЕНЕЗУ, В ЗАПАДНОМ КАЗАХСТАНЕ

(Институт почвоведения им. У. У. Успанова МСХ РК)

Рассмотрены изменения водно-физических, химических и физико-химических свойств почв при нефтезагрязнении. Раскрыты закономерности распределения микроэлементов в почвах. Определена степень загрязненности почв. Вычислены коэффициенты водной миграции элементов и биологического поглощения растений.

Миграция элементов в условиях поверхности земли подчиняется ландшафтно-геохимическим закономерностям и связана с особенностями климата, рельефа, характером процессов выветривания, осадконакопления, почвообразования, а также и особенностями растительного покрова, действовавшими на протяжении континентального периода развития данной территории. Миграция элементов происходит как в границах вертикального профиля каждого элементарного ландшафта, так и в боковом направлении, в пределах геохимически сопряженного ряда элементарных ландшафтов – от повышенных элементов рельефа к местным понижениям и далее по местным водотокам. Источниками тяжелых металлов в почвах являются почвообразующие породы, органические остатки в нефтегазовых регионах и, кроме того, сырая нефть и пластовые воды. Содержание металлов в почвах в большой степени зависит от механического и минералогического состава материнской породы, количественного и качественного состава гумуса, загрязняющих почву сырой нефти, а их подвижность по профилю определяется рН среды, содержанием CO_2 карбонатов и окислительно-восстановительным потенциалом, наличием сорбирующих элементов нефти.

Климат оказывает большое влияние на биологический круговорот и меньше – на водную миграцию, поэтому зональность природных тел можно объединить в две большие группы: 1) зональность биологического круговорота, 2) зональность водной миграции. Ко второй группе относится зональность илов, коры выветривания, грунтовых и поверхностных вод. С зональностью

связаны миграция и аккумуляция отдельных элементов в ландшафте.

С севера на юг, в направлении геохимического стока разнообразных токсикантов, последовательно сменяются степная зона черноземов, сухо-степная и пустынно-степная зона каштановых почв с подзонами темно-каштановых, каштановых и светло-каштановых почв и пустынная зона бурых почв с подзонами бурых почв северной пустыни и серо-бурых почв центральной пустыни. Черноземы характеризуются как область формирования геохимического стока. Зона каштановых почв является областью транзита геохимического стока на юг – в Каспийское море.

Поверхностные и грунтовые воды обеспечивают транспортировку растворимых солей и химических токсикантов к базису эрозии и аккумуляции химического стока – в Каспийское море, одновременно вызывая засоление и осолонцевание почвенного покрова. Грунтовые воды различаются как по глубине залегания, так и по степени минерализации. Коэффициент фильтрации водоносных пород равен 0,7–1,0 м/сут, что обеспечивает слабый подземный сток химических токсикантов в сторону Каспийского моря.

Полученные данные позволили рассчитать ряд ландшафтно-геохимических коэффициентов ($K_{э,а}$) для каждого типа почв по генетическим горизонтам, представляющих собой отношение среднего содержания данного элемента в том или ином горизонте к среднему содержанию его в исходной почвообразующей породе, где $K_{э,а} > 1$ и относится к прогрессивно-аккумулятивному типу накопления. Коэффициенты биологического поглощения (КП), являющиеся отношением среднего

данного элемента в золе растения к среднему содержанию его в корнеобитаемом слое почвы, составляют по галофитам кермеку 3,3, по сарсазану – 2,1. Вычислив коэффициент биологического поглощения по кермеку, отмечаем, что для меди он равен 2,4, для цинка – 4,8, свинца – 1,5, кобальта -5,0, железа – 8,3.

Коэффициент биологического поглощения по сарсазану соответственно составляет 2,2, 3,4, 1,7, 1,5, 1,9. Содержание всех микроэлементов в растениях выше, чем содержание их в почвах. Кроме того накопление тяжелых элементов растениями зависит также от их биологической особенности. Коэффициент накопления выше, чем коэффициент биологического поглощения, и по кермеку составляет 17,5, по сарсазану 16,7.

Особенности водной миграции элементов можно проследить, используя коэффициент водной миграции как отношение содержания химического элемента в плотном остатке воды к содержанию его в почвах, которые дренируются этими водами. Это позволило установить темпы выноса химических элементов из речного бассейна. Коэффициент водной миграции кальция составляет 1,6, магния – 2,1. Из катионов натрия обладает наиболее высоким коэффициентом вод-

ной миграции, который равен – 4,3. Из-за высокой подвижности коэффициент водной миграции хлора составляет – 16,0, а сульфатов – 8,2. Такая ландшафтно-геохимическая характеристика бассейнов р. Урал.

Попадая в природные ландшафты, нефтепродукты и нефтепромысловые сточные воды, приводят к смене химического состава почвы и грунтовых вод. Так, в почвах с загрязненными минерализованными промышленными стоками содержание Na^+ составило 37,39, а Cl^- – 38,07 мг/экв. (таблица 1). Происходит замена Ca – класса на $Ca - Na$. В результате резко меняются все геохимические свойства почв.

В области транзита содержание Na^+ возрастает до 39,57, Cl^- – до 42,30 мг/экв. В области разгрузки подземных вод эти ионы соответственно составляют 62,18 и 59,22 мг/экв. В области аккумуляции почва засоляется по всему профилю. Содержание солей колеблется от 2,49 до 3,68%. Тип химизма сульфатно-хлоридный, магниевое-натриевый. Соотношение $Cl: SO_4$ 1,30–1,71.

Вследствие этого формируется солончак луговой солонцеватый.

В области транзита отмечается постепенное увеличение содержания солей с глубиной почв.

Таблица 1. Химический и механический состав нефтезагрязненных почв

Почва, место положение	Глубина, см	Сумма солей %	Щелочность	Cl ⁻	SO ₄	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Na ⁺	K ⁺	Частицы, мм	
			Общая в HCO ₃ ⁻							< 0,01	<0,001
Солончак луговой	0-10	3,678	0,012	1,350	1,073	0,228	0,139	0,860	0,016	с/с39,6	18,1
			0,20	38,07	22,36	11,40	11,43	37,39	0,41		
Солонцеватый	40-50	3,111	0,012	1,013	1,053	0,182	0,124	0,124	0,012	с/т 43,7	22,2
			0,20	28,57	21,93	9,10	10,20	31,09	0,31		
Аккистау	110-120	3,082	0,012	0,900	1,172	0,221	0,139	0,625	0,013	с/с 36,3	21,3
			0,20	25,38	24,41	11,05	11,43	27,18	0,33		
Аккистау	150-160	2,487	0,015	0,818	0,828	0,082	0,110	0,625	0,009	с/т 51,0	29,0
			0,25	23,07	17,24	4,10	9,05	27,18	0,23		
Приморская луговая	0-4	0,526	0,022	0,180	0,149	0,046	0,020	0,102	0,007	с/с 35,9	6,9
			0,36	5,08	3,11	2,30	1,64	4,43	0,18		
Солон-чаковая	10-20	1,287	0,015	0,188	0,697	0,163	0,061	0,153	0,010	с/с 36,1	16,9
			0,25	5,30	14,53	8,15	5,02	6,65	0,26		
Балгинбаев	50-60	2,235	0,015	0,720	0,749	0,077	0,081	0,585	0,008	г/л 63,6	33,5
			0,25	20,30	15,60	3,85	6,66	25,44	0,20		
Балгинбаев	250-260	4,024	0,015	1,500	1,184	0,187	0,220	0,910	0,008	с/л 30,0	17,1
			0,25	42,30	24,66	9,35	18,09	39,57	0,20		
Приморский солончак	0-16	5,259	0,022	2,100	1,340	0,114	0,232	1,430	0,021	с/л 29,8	15,2
			0,36	59,22	27,92	5,70	19,08	62,18	0,54		
Мартыши	16-36	1,302	0,010	0,420	0,446	0,048	0,069	0,297	0,012	с/г 14,0	4,4
			0,16	11,84	9,29	2,40	5,67	12,91	0,31		
Мартыши	36-100	1,544	0,015	0,465	0,552	0,048	0,064	0,389	0,011	с/т 48,4	20,7
			0,25	13,11	11,49	2,40	5,26	16,91	0,28		

На глубине 250–260 см содержание токсичных солей составляет 4,02% из-за подпитывания минерализованными грунтовыми водами. Тип химизма в верхнем 20-см слое хлоридно-сульфатный, кальциево-натриевый, с глубиной трансформируется в хлоридно-сульфатный и сульфатно-хлоридный магниево-натриевый. Соотношение Cl: SO₄ – 1,0–1,70. Соответственно меняется и состав водно-растворимых соединений в различных генетических горизонтах почв. В результате формируется приморская луговая солончаконная почва.

В области разгрузки подземных вод содержание солей составляет 5,26%. Формируется приморский солончак с хлоридным и сульфатно-хлоридным, магниево-натриевым типом химизма. Одновременно меняется катионный состав солей. Наблюдается преобладание натрия над магнием и кальцием. Соотношение Na+K /Ca+Mg колеблется от 1,46 до 2,53. соотношение Cl: SO₄ – 1,14–2,12. Взаимодействие техногенных потоков с почвенной массой приводит к изменению ППК – состава обменных катионов. В изучаемых почвах, трансформированных под влиянием углеводородного сырья, в ППК увеличилось количество обменного натрия, что привело к осолонцеванию почв. Так как по катионному составу сточные воды представлены почти одним натрием – 95% от суммы мг-экв., а кальций доведен до нуля, остальная незначительная часть приходится на магний. Хлоридность анионной части достигает также 95% от суммы мг-экв. Доля хлора увеличивается по мере концентрирования сточной воды. В результате образовались техногенные солонцы и солончаки.

В распределении микроэлементов в исследуемых почвах наблюдается закономерность – содержание микроэлементов располагается в следующий убывающий ряд: Fe>Mn>Zn>Cu>Pb – область аккумуляций; Fe>Mn>Zn>Pb>Cu – область транзита; Fe>Mn>Pb>Zn>Cu – область разгрузки. Отсюда вытекает, что в ходе миграции в сторону Каспийского моря содержание свинца повышается, а меди снижается. Содержание валового цинка также уменьшается. Железо и марганец остаются в почвах доминирующими элементами. Это связано с тем, что миграция элементов в этих почвах происходит в щелочной среде, что ограничивает подвижность таких эле-

ментов, как медь, цинк и кобальт [1]. Но в количественном отношении все перечисленные микроэлементы в области аккумуляции возрастают, так как с подземным геохимическим стоком мигрируют в Каспийское море.

Соотношение микроэлементов Cu: Zn: Pb: Mn: Fe выражается следующим образом: а) в области аккумуляции – 1,0: 1,9: 0,9: 12,8: 124,2, б) в области транзита – 1,0: 1,9: 1,3: 23,3: 130,3; в) в области разгрузки – 1,0: 1,8: 1,3: 1,9: 141,8. При сравнении соотношении этих микроэлементов в процессе миграции вытекает, что относительное содержание Pb, Mn, Fe в области транзита возрастает. Цинк особых изменений не претерпевает. В области разгрузки удельная доля микроэлементов сужается, за исключением железа.

С водными потоками делювиальных внутри почвенных грунтовых вод геохимически активные соединения железа, марганца и алюминия мигрируют в нисходящем и горизонтально-бокковом направлениях по склонам, низменностям, поймам, дельтам и устьям рек, а также в конечный сборник Каспийское море. Смены теплого и окислительно-восстановительного режимов, транспирация и испарение влаги, минерализация органики, деятельность железобактерий неизбежно ведут к осаждению значительной части подвижных соединений железа, марганца, алюминия в транзитных и особенно в аккумулятивных ландшафтах. Аккумуляция соединений железа в поймах и дельтах выражена особенно сильно. Перемежаемость окислительно-восстановительных условий и обилие органических веществ в поймах и дельтах создают благоприятные условия для образования и миграции двууглекислых и органоминеральных комплексных соединений восстановленных форм железа, марганца и их спутников – никеля, кобальта.

В грунтовых водах и в почвенных растворах пойм и дельт всегда присутствуют подвижные соединения железа и марганца, которые аккумулируются близ поверхности почв, в горизонтах скопления корешков травянистой и древесной растительности.

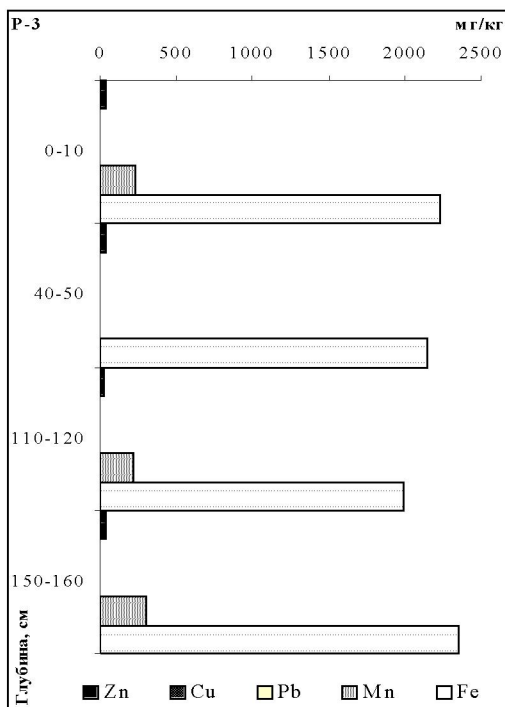
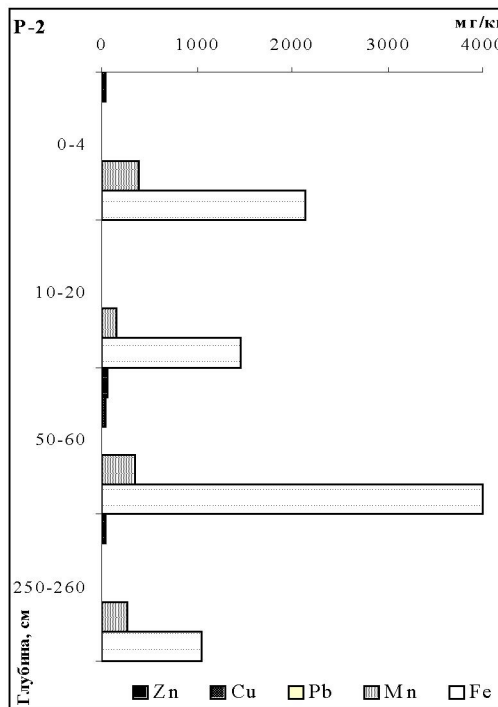
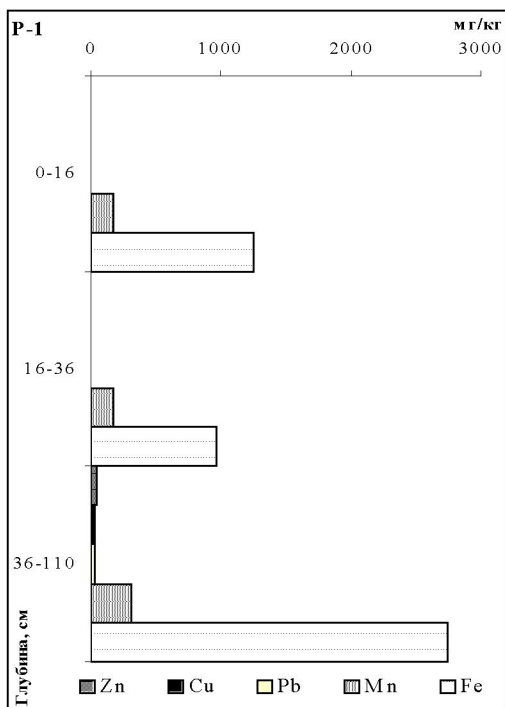
Для понимания миграционных процессов и оценки токсичности тяжелых металлов необходимо не просто определить их содержание в исследуемой среде, но и дифференцировать формы металлов в зависимости от химического состава и

физической структуры: окисленные, восстановленные, метилированные, хелатированные. Кроме того, растворимые в воде окисленные компоненты нефти могут обладать токсическим действием [2].

В почвах формы нахождения, трансформации и миграции соединений тяжелых металлов зависят от физико-химических свойств почв, содержания гумусовых веществ, характера произрастающей растительности. В гумусовом и иллю-

виальном горизонтах изучаемых почв можно отметить повышенное накопление Cu, Cr, V, Zn, Fe, Pb. В промежуточных почвенных горизонтах этих почв содержание указанных металлов снижается (см. рисунок).

Для определения уровней загрязнения использовались значение предельно допустимых (ПДК) и ориентировочно-допустимых концентраций (ОДК) химических веществ.



Распределение микроэлементов в нефтезагрязненных почвах:
 P-1 – приморский солончак;
 P-2 – приморская луговая солончаковая;
 P-3 – солончак луговой солонцеватый

Таблица 2. Содержание химических элементов в почве. 2005 г.

№ разреза	Глубина взятия образцов	Валовые и подвижные содержания, мг/кг									
		Zn		Cu		Pb		Mn		Fe	
		ПДК	30,0 23,0	6,0 3,0		20,0 6,0		1500,0 1500,0		Отсутствуют	
		Класс	1	2		1		3		-	
	Конц.	Доли ПДК	Конц.	Доли ПДК	Конц.	Доли ПДК	Конц.	Доли ПДК	Конц.	Доли ПДК	
1	0-16	16,0	0,60	8,8	1,93	11,6	0,58	169,6	0,12	1248,4	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	16-36	9,2	0,30	5,2	0,90	6,8	0,34	175,6	0,12	966,8	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	36-100	44,4	1,48	24,4	4,10	22,8	1,14	314,4	0,21	2746,4	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	0-4	32,4	1,41	16,4	2,73	21,6	1,08	183,2	0,26	2137,2	-
	-	1,0	0,05	1,5	0,5	5,0	0,83	97,0	0,07	30,0	-
3	10-20	19,6	0,65	10,8	1,80	19,6	0,98	158,0	0,11	1453,2	-
	-	1,5	0,07	1,0	0,33	7,0	1,16	85,0	0,06	40,0	-
	50-60	59,6	2,0	29,2	4,86	22,4	1,12	348,8	0,24	3991,6	-
	-	1,5	0,07	1,0	0,33	5,0	0,83	135,0	0,09	25,0	-
3	250-260	31,6	1,10	15,6	2,60	10,8	0,54	270,8	0,18	1043,2	-
	-	0,25	0,01	1,0	0,33	-	-	110,0	0,08	15,0	-
	0-10	35,6	1,20	18,0	3,0	17,2	0,86	232,0	0,16	2235,6	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	40-50	34,0	1,13	17,6	2,93	14,8	0,74	247,2	0,17	2142,4	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	110-120	28,8	0,96	15,2	2,53	13,2	0,66	216,0	0,15	1992,4	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	150-160	37,6	1,25	17,6	2,93	8,8	0,44	302,4	0,20	2349,6	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Примечание: В числителе – валовые содержания, в знаменателе – подвижные.

Для почв, формирующихся в различных геохимических условиях на рассматриваемой территории, наблюдается довольно значительная природная дисперсия содержания отдельных химических элементов. В связи с этим при оценке антропогенного загрязнения территории использована дифференциация по классам геохимических ландшафтов.

Для сравнительной характеристики отдельных элементов использовалось понятие фоновое значение. Превышения средних валовых концентраций в анализируемых пробах над фоновыми значениями отмечаются по подвижной меди в 10–15 раз, марганцу в 5–7 раз (табл. 2). Выявлено увеличение валового цинка над фоновым в 2 раза и подвижного в 8–13 раз.

Валовое содержание цинка в солонцеватом луговом солончаке составляет 29–38 мг/кг, это больше фоновых значений и превышает ПДК.

В Приморской луговой солончаковой почве отмечается увеличение концентрации цинка до

2,00 ПДК, в приморском солончаке наблюдается незначительное снижение, но максимум ПДК составляет 1,48.

Среднее содержание меди остается на относительно высоком уровне – 3,0 ПДК – в солончаке луговом солонцовом, а в приморской луговой солончаковой почве достигает 4,86 ПДК. В приморском солончаке это значение составляет 4,10.

Среднее содержание этого элемента первого класса опасности увеличилось в пространственном аспекте в сторону Каспийского моря от 0,86 до 1,14 ПДК в приморском солончаке. Пространственная картина дает четкое представление о степени загрязнения территории.

В почвах солончакового ряда количество валового и подвижного марганца выше фонового. В пространственном аспекте отмечается повышение ПДК в сторону области транзита и далее в область разгрузки. Передвижение марганца по почвенному профилю осуществляется по

луторными оксидами в виде комплексных коллоидов.

Содержание железа в среднем составляет 2746,4 мг/кг. ПДК для этого элемента не нормируется, однако железо – биогенный элемент, присутствующий в атмосферных выбросах отрасли, что определяет необходимость контроля над его содержанием.

Из изложенного можно сделать следующие выводы:

1. Поверхностные и грунтовые воды транспортируют растворимые соли и химические токсиканты к базису эрозии Каспийского моря, вызывают засоление и осолонцевание почвенного покрова. В результате резко меняются все геохимические свойства почв.

2. Микроэлементы располагаются в следующий убывающий ряд: Fe>Mn>Zn>Cu>Pb – в области аккумуляций; Fe>Mn>Zn>Pb>Cu – в области транзита; Fe>Mn>Pb>Zn>Cu – в области разгрузки.

3. Коэффициенты биологического поглощения по галофитам таковы: для кермека – 3,3, сарсазана – 2,1. Коэффициент накопления выше, чем

коэффициент поглощения. Коэффициент водной миграции кальция составляет 1,6, магния – 2,1, натрия – 4,3, хлора – 16,0, сульфатов – 8,2.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецов В.А. Геохимия речных долин. Минск, 1986. 306с.
2. Мун А.И., Бектуров А.Б. Распределение микроэлементов в водоемах Казахстана. Алма-Ата, 1971. С.200-238.

Резюме

Топырақтардың мұнаймен ластану нәтижесінде суфизикалық, химиялық, физика-химиялық қасиеттерінің өзгерістері қарастырылады. Жерасты суларындағы микроэлементтердің таралу заңдылықтары айқындалған. Элементтердің судағы миграциясы мен өсімдіктердің биологиялық сіңгіштігі есептеліп шығарылған.

Summary

The changes of water-physical, chemical and physico-chemical soil properties, caused by petroleum contamination, are examined in the article. The regularities of microelements' habitat in ground waters are presented. The degree of soil contamination is determined. The coefficient of plant biological absorption and the coefficient of elements water migration are calculated.