

РАЗДЕЛ 3. ГЕОЭКОЛОГИЯ

УДК 550.4.02

АНАЛИЗ МЕТОДОВ ДЕТОКСИКАЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПОЧВАХ СЕВЕРНОЙ ЧАСТИ БЕЛОГОРСКОГО РАЙОНА РЕСПУБЛИКИ КРЫМ

Алексашкин И.В., Дубас В.В.

*¹Таврическая академия (структурное подразделение), ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», Симферополь, Российская Федерация
E-mail: aligor@rambler.ru, VD@gmail.com*

Тяжелые металлы (далее – ТМ) являются одной из основных проблем загрязнения почв на Крымском полуострове. Нерациональное применение методов ведения сельского хозяйства привели к неблагоприятному состоянию пахотных почв, распространенные в пределах Русаковского сельского поселения, Белогорского р-на не являются исключением. В целях предупреждения возможной токсикации ТМ продукции выращиваемой на землях сельского поселения и дальнейшего ее распространения в трофические цепи было проведено агрохимическое обследование южной части территории сельского поселения.

Ключевые слова: тяжелые металлы, агропроизводственные группы почв, известкование, гипсование, органические и минеральные удобрения, глинистые минералы.

ВВЕДЕНИЕ

Разработка методов и мероприятий по детоксикации тяжелых металлов (далее – ТМ), повышенное содержание которых может наблюдаться в различных по составу и условиям формирования почвах, является необходимым условием при активном развитии полеводства, в особенности при выращивании на таких почвах зерновых и эфиромасличных культур. Для реализации данного условия необходимо проведение специальных исследований, направленных на изучение эффективности действия тех или иных существующих методов детоксикации на определенных почвах и приуроченных к ним сельхозугодьях.

Целью настоящей работы является анализ существующих методов детоксикации и установление возможности их применения на сельскохозяйственных угодьях с определенными агрохимическими условиями.

Для реализации поставленной цели в работе выполняются следующие задачи:

- 1) Выявление особенностей применения тех или иных методов детоксикации ТМ в зависимости от их факторов миграции.
- 2) Установление целесообразности использования предложенных методов детоксикации ТМ на почвах сельхозугодий Русаковского сельского поселения, Белогорского р-на, Республики Крым.

В пределах Белогорского района Республики Крым выделяется 14 почвенных видов и комплексов, среди которых преобладают черноземы карбонатные и южные (48% площади района), дерново-карбонатные, горно-лесные (бурые) и горно-луговые черноземовидные почвы (на яйле) [4, с. 16]. Предгорные черноземы активно используются в сельском хозяйстве. Большая их часть занята под полевые севообороты, сады и виноградники [9, с. 69]. Наиболее плодородны черноземы предгорные выщелоченные, которые распространены преимущественно в понижении между Внутренней и Внешней куэстовыми грядами [3, с. 75].

В геоморфологическом отношении территория Русаковского сельского поселения (далее – СП) входит в пределы области куэстового предгорья Крымских гор, и приурочена к району внутренней (средней) куэстовой гряды [5, с. 9]. Благоприятное местоположение, плодородные почвы, климатические и прочие условия, еще в советские годы определили направление хозяйства в качестве многоотраслевого с развитым полеводством (включая выращивание эфиромасличных культур).

Таким образом, объектом исследования являются почвы, распространенные в пределах южной части Русаковского СП, Белогорского р-на, Республики Крым, а предметом изучения следует считать методы детоксикации ТМ.

Последнее специализированное обследование агропроизводственных групп почв на территории СП проводилось в 1998 г, при этом концентрации тех или иных ТМ содержащихся в почвах не определялись. Проведенное авторами исследование носило экспериментально-исследовательский характер и осуществлялось исключительно в научных целях.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Почвенные пробы отбирались методом конверта, с глубины 0-20 см (рис. 1.), где наблюдается максимальная концентрация загрязняющих веществ, поступивших в почвы техногенным образом. Ввиду ограниченности ресурсов, точки отбора проб были установлены по одной на элементарную единицу площади, размеры которой были установлены в зависимости от общей площади участка (в га) (табл. 1).

Алгоритм отбора проб представлял собой следующее: отобранные образцы из контрольных 4 точек по периметру и одной в центре перемешивали сначала каждую по отдельности, а затем, отбирая из каждого образца около 200 г., создавали среднюю смешанную пробу.

Места для отбора проб были выбраны в основном близ потенциальных источников загрязнения ТМ (автодорога, военный объект, населенный пункт). Несколько одиночных точек отбора проб (с 11-14, 40) были установлены непосредственно вдоль единственной дороги, ведущей в/из населенного пункта. В отличие от вышеописанных, точки отбора проб с 30-34 и с 35-39 были установлены, наоборот, на некотором удалении от потенциальных источников загрязнения.

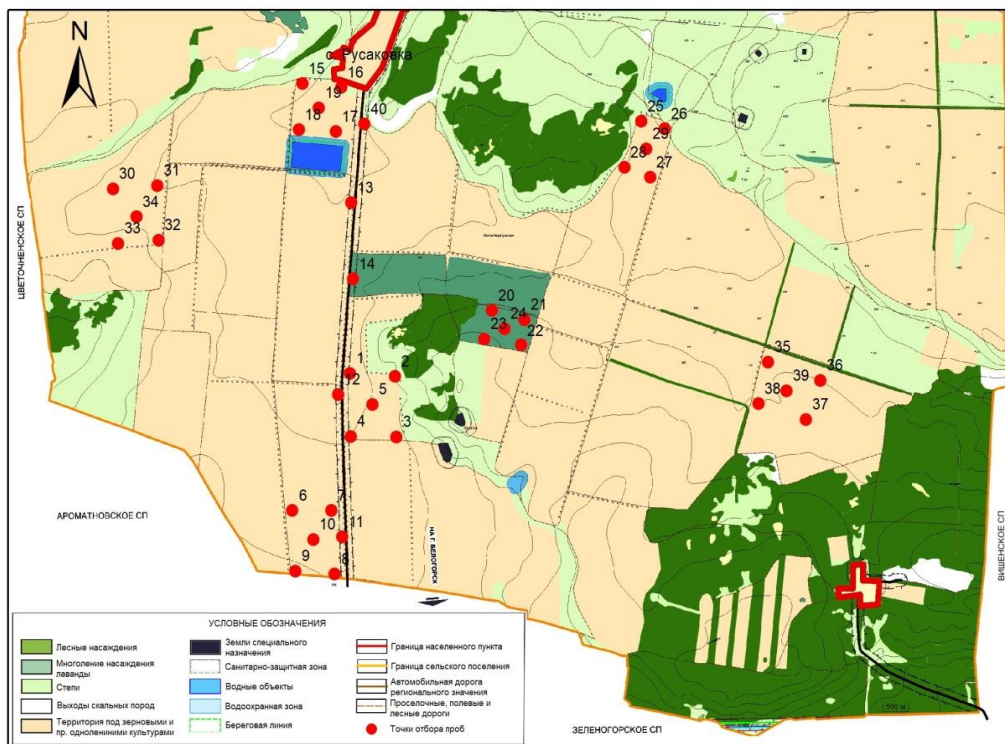


Рис. 1. Расположение точек отбора почвенных проб. Составлено авторами статьи

Таблица 1.

Общие сведения об исследуемой территории

№ точек отбора проб	Общ.исследуемого участка, га	Размер элементарной единицы S, га	Название почвы
1-5	19,8	4,95	Чернозем карбонатный слабощепнистый слабосмытый на щепнистых отложениях (известняк и мергель с 50 – 80 см)
25-29	10,1	2,53	
6-10	19,9	4,98	Чернозем предгорный карбонатный на палево-бурой сильнокарбонатной легкой глине
15-19	14,6	3,65	

АНАЛИЗ МЕТОДОВ ДЕТОКСИКАЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПОЧВАХ
СЕВЕРНОЙ ЧАСТИ БЕЛОГОРСКОГО РАЙОНА РЕСПУБЛИКИ КРЫМ

Продолжение таблицы 1.

№ точек отбора проб	Собщ. исследуемого участка, га	Размер элементарной единицы S, га	Название почвы
20-24	11,9	2,98	Чернозем карбонатный маломощный средне- и сильнощебнистый слабосмытый на щебнисто-каменистых отложениях (известняк и мергель с 50 – 100 см)
35-39	12,6	3,15	Чернозем карбонатный маломощный средне- и сильнощебнисто-каменистый слабо- и среднесмытый на известняке (с 50 – 80 см)
30-34	17,1	4,28	Дерново-карбонатная среднещебнистая слабо- и среднесмытая почва на известняке (с 25-50 см)

Проведенный агрохимический анализ включал в себя установление следующих параметров:

- подвижный фосфор (в виде P_2O_5);
- обменный калий (в пересчете на K_2O);
- реакция почвенной среды (рН);
- количество органического вещества;
- концентрация Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} .

С помощью метода инфракрасной спектроскопии (далее – ИКС) осуществлялся анализ почв в целях установления их химического состава [9, с. 24]. ИК-спектры регистрировались на ИК-Фурье спектрофотометре Spectrum Two, производства компании PerkinElmer, в диапазоне $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Чрезмерная нерациональная эксплуатация земель в сельском хозяйстве (внесение удобрений, орошение водами низкого качества и т.п.) ведет к непосредственному увеличению концентраций ТМ в почвах до уровней, превышающих ПДК, а в некоторых случаях даже в несколько десятков и сотен раз. Всем известен тот факт, что продукция растительного характера, которая была выращена на почвах, казалось бы, даже с незначительным уровнем загрязненности, способна оказывать негативное воздействие на здоровье человека в результате аккумуляции ТМ в организме [2, с. 125].

Установленные величины таких агрохимических показателей, как: подвижный P_2O_5 , обменный K_2O , реакция среды (рН) и количество органического вещества позволяют смоделировать поведение ТМ, на основании чего отчасти устанавливается целесообразность применения тех или иных методов детоксикации ТМ. Результаты агрохимического анализа образцов с сельхозугодий Русаковского СП по данным показателям приведен в таблице 2.

Таблица 2.

Результаты агрохимического анализа

Агрохимический показатель	Номер усредненной точки отбора проб / фактические точки отбора проб						
	1/(1-5)	2/(6-10)	3/(15-19)	4/(20-24)	5/(25-29)	6/(30-34)	7/(35-39)
Подвижный P_2O_5 , мг/кг почвы	10	6	10	8	14	17	11
Обменный K_2O	235	298	323	197	237	155	213
pH актуальная	8,1	7,5	7,7	8,1	8,0	8,3	8,2
Органическое вещ-во, %	3,67	4,11	4,46	3,02	6,0	5,64	3,45

Практически все существующие методы детоксикации ТМ в почвах нацелены на стабилизацию и снижение степени подвижности ТМ, в т.ч. переход из почвенной среды по трофическим цепям в человеческий организм. Процессы, вызванные увеличением значения pH, снижают степень подвижности ТМ в почвах. В свою очередь, с увеличением концентрации подвижных соединений Р в почве возрастает содержание труднодоступных для растений фосфатов ТМ [1, с. 31].

В весенний период (конец апреля 2018 г.) на территории Русаковского СП было проведено обследование агропроизводственных групп почв. В целом по территории содержание ТМ находится в пределах нормы, на грани превышения норм ПДК находятся концентрации свинца и цинка, установленные на некоторых участках сельхозугодий. Однако содержание меди в пахотных почвах некоторых сельхозугодий все же несколько повышено.

Концентрация Pb^{2+} и Zn^{2+} находящаяся на грани превышения норм ПДК, наблюдаемая на некоторых участках пахотных почв, обусловлено самим расположением сельхозугодий, которые прилегают непосредственно к дороге и использованием техники при посеве зерновых (т.к. замеры проводились после посевных работ). Все это оказывает негативное влияние на качество будущей сельскохозяйственной продукции, в особенности сырьем для которой служат растения, выращенные вблизи дорог [6, с. 124].

Результатом несколько повышенной концентрации Cu^{2+} стало замедленное на общем фоне развитие растений, образование сухих пятен и отмирание листьев на зерновых произрастаемых в местах с повышенной концентрации меди. Данное явление можно объяснить тем, что в зависимости от агрохимических свойств и степени внесения минеральных и органических удобрений варьируется и концентрация ТМ. Из всех минеральных удобрений большее количество меди содержится в простом суперфосфате, а в 20 т навоза содержится 40 г меди [8, с. 89].

Реакция почвенной среды на территории Русаковского СП варьируется от близкой к нейтральной (pH=7,3) до щелочной (pH=8,3). В нейтральных и

слабощелочных условиях рН множество металлов осаждается, а анионогенные элементы наоборот обладают достаточно большой миграционной способностью. В сильнощелочных почвах металлы практически не мигрируют, к таким ТМ можно отнести Zn, Fe и др, в то время как например анионогенные элементы в числе которых Mo, наоборот обладают достаточно высокой степенью миграции [1, с. 29]. Медь является катионогенным элементом и в почвах с щелочной средой осаждается в форме карбонатов и основных солей и практически не мигрирует.

Для очистки почв от ТМ в зависимости от реакционной способности среды, часто применяют известкование и гипсование, а также вносят фосфаты, однако первый метод эффективен лишь для кислых и нейтральных почв. Соединения фосфатов обладают хорошей адсорбцией ионов Cu^{2+} , однако при этом наблюдается так же снижение доступности такого жизненно необходимого для растений микроэлемента как фосфор. В условиях щелочной среды почв, характерной для рассматриваемых сельхозугодий, казалось бы, целесообразно применение метода основанного на внесении гипса. Осаждаясь, катионы Cu^{2+} в ходе полимеризации не создают структурных связей с сорбентом, что позволяет закреплять ионы ТМ, тем самым стабилизируя их дальнейшую миграцию.

Однако все три рассматриваемых метода обладают значительным недостатком в применении на почвах сельхозугодий. Так, внесение в почвы удобрений, содержащих данные вещества, снижают урожайность зерновых и иных сельскохозяйственных культур, что связано с уменьшением степени доступности ТМ растениям даже в виде необходимых для их полноценного развития микроэлементов.

В дерново-карбонатных почвах нейтрализация меди происходит за счет повышенного содержания CaCO_3 , который вступая в реакцию с Cu^{2+} , вызывает осаждение ионов меди и снижает степень ее подвижности. Однако дополнительное внесение карбонатов в почвы данного типа не вызывает повышение уровня урожайности.

Степень карбонатности почв позволяет определить метод ИКС, который был применен к пробам №13, 21, 30 (рис. 2). Данные пробы были отобраны отдельно от общего количества проб с глубины 0-40 см каждая. В данном случае целесообразно применять этот метод анализа для сравнения изменения степени карбонатности, в различных типах почв и культивируемых под разные виды сельскохозяйственных культур.

Для группы CO_3^{2-} характерно наличие на ИК спектре полос поглощения в области валентных колебаний $1400 - 1460 \text{ см}^{-1}$ и менее интенсивных полос поглощения в пределах $880 - 840 \text{ см}^{-1}$. Деформационные колебания отражены в виде полос поглощения в пределах $710-750 \text{ см}^{-1}$, данная полоса поглощения так же является определителем почвообразующего минерала в группе карбонатов находящегося в составе образца [7, с. 108-110]. В данном случае это известняк, для которого характерно поглощение в области $710-715 \text{ см}^{-1}$.

Таким образом, видно, что больше всего карбоната содержится в образце №30, который был отобран среди дерново-карбонатной почвы подстилаемой известняком с глубины 25-50 см. Менее всего карбоната содержится в образце №13, отобранного

в пределах распространения чернозема предгорного карбонатного подстилаемого глиной более чем со 100 м. Образец №21 по степени карбонатности занимает промежуточное положение среди приведенных выше образцов.

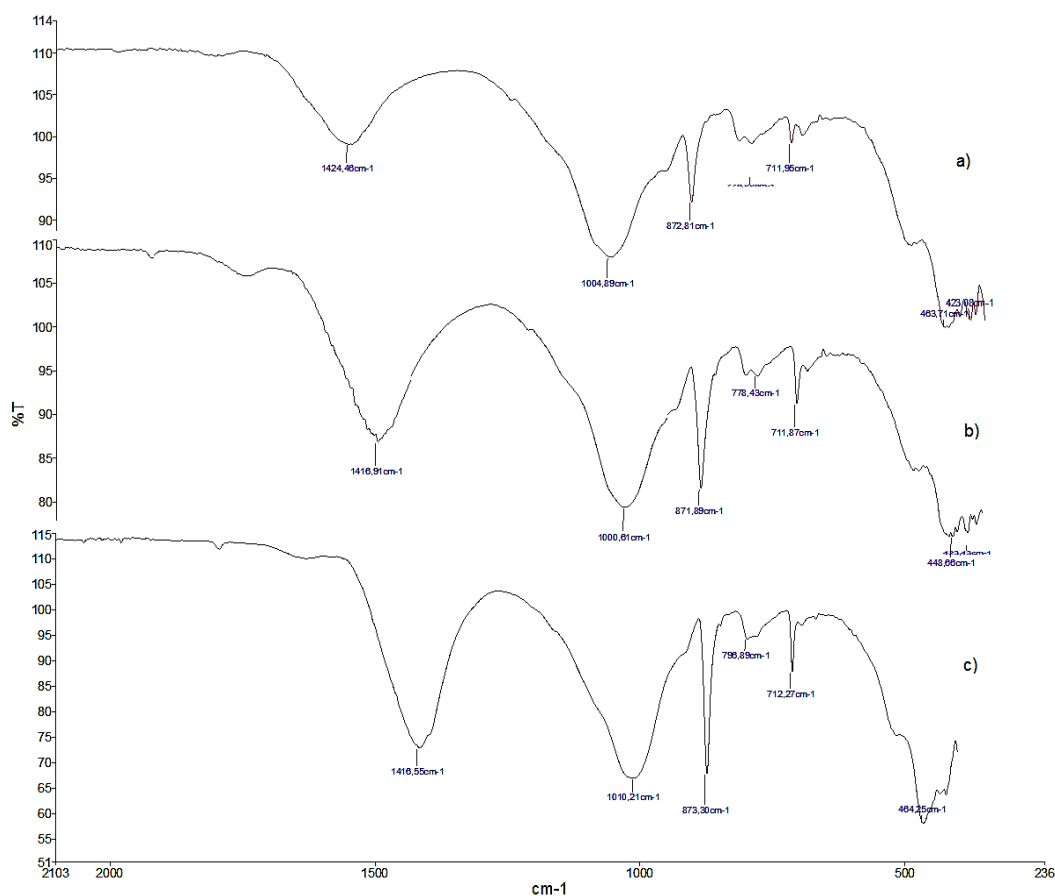


Рис. 2. ИК-спектры образцов почв (буквами обозначены: а) образец №13, б) образец №21, с) образец №30). Источник: составлено авторами статьи.

Особое значение среди факторов миграции ТМ имеет состав и количество органического вещества, содержащегося в почвах. Количество органического вещества в составе пахотных почв распространенных в пределах Русаковского СП варьирует в пределах от 3,65% до 5,8%. Органическое вещество по сравнению с минеральными компонентами почв значительно сильнее фиксирует ТМ потому как соединения комплексно-гетерополярных солей и сорбционные комплексы обладают значительно большей устойчивостью [1, с. 31]. Поэтому особой популярностью среди производителей, стремящихся к получению экологически чистого сырья, пользуются методы детоксикации ТМ, основанные на внесении органических удобрений, которые к тому же повышают уровень урожайности. В качестве адсорбента ионов ТМ чаще всего используют биогумус, однако результативность

данного метода в различных источниках описывается по-разному, что делает этот метод неоднозначным для применения именно в качестве детоксиканта ТМ.

В результате повышения значения рН, функциональные группы, содержащиеся в органическом веществе (-COOH, -OH, =C=O и др.) начинают диссоциировать и образовывать соединения ТМ с цитратами, оксалатами, гуминовыми и фульвокислотами. Образующиеся хелатные комплексы внутри которых содержатся ТМ наоборот способствуют их подвижности и доступности растениям. На основе использования данного принципа был разработан такой метод детоксикации ТМ как промывка почв. Однако на практике применение данного метода малоэффективно ввиду прочной связи ТМ с ППК. Кроме того, наличие в почве ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ и гуминовых кислот способствует увеличению сорбционной емкости ППК, образованию фиксированных форм ТМ, а также активизирует защитные функции почв [1, с. 31].

Хорошими сорбентами ТМ являются и глинистые минералы. Они способны поглощать, фиксировать и иммобилизовать ионы ТМ. Наиболее подходящими являются минералы группы монтмориллонита и бентонитовые глины, кристаллическая решетка которых способна расширяться, поглощая тем самым большее количество ионов ТМ. Минералы группы цеолита способны поглощать различные соединения ТМ, а также вступать в реакции обмена, что способствует фиксации ТМ. Использование глинистого материала привлекает своей дешевизной и доступностью, а главное такой материал является экологически чистым и не оказывает еще большего негативного воздействия на живые организмы.

ВЫВОДЫ

Применение и эффективность тех или иных методов детоксикации ТМ зависит непосредственно от агрохимических условий почвенной среды, а также от наличия и свойств самих ТМ. На территории Русаковского СП установленные нами агрохимические показатели варьировали по своему значению в значительной степени. Так, например, значения рН составили от 7,5 до 8,3, что означает изменение почвенной среды от практически нейтральной до щелочной. Количество органического вещества, от которого в большей части зависит плодородие почв варьировало в пределах от 3% до 6%.

Содержание ТМ в почвах находится в целом в пределах ПДК, несколько повышено содержание Cu^{2+} , что обусловлено систематическим внесением удобрений возможными разливами топлива при использовании техники в пределах сельхозугодья. Установленная нами методом ИКС степень карбонатности позволяет делать выводы о поведении Cu^{2+} в тех или иных условиях и целесообразности проведения дополнительного гипсования.

Некоторые из приведенных методов при правильных условиях применения способствуют инактивации ТМ поступающих в почвы в ходе ведения сельскохозяйственной деятельности. Кроме того, большинство существующих методов позволяют уменьшить степень подвижности ТМ, что делает выращиваемую на таких сельхозугодьях растительную продукцию и ее производные более безопасными для здоровья потребителей.

Список литературы

1. Алексашкин И.В., Дубас В.В. Внешние факторы миграции металлов в черноземах южных Крымского полуострова // Современное состояние черноземов: материалы II Международной конф. Т.2. Ростов-на-Дону, 24-28 сент. 2018 г. Таганрог: Изд-во Южного федерального ун-та, 2018. С. 28-32.
2. Алексашкин И.В., Дубас В.В. «Тяжелые металлы» - проблематика универсальности понятия // Научные горизонты. 2018. №4 (8). С. 119-128
3. Багрова Л.А., Боков В.А., Багров Н.В. География Крыма К.: Лыбидь, 2001. 300 с.
4. Драган Н. А. Почвенные ресурсы Крыма: научная монография. Симферополь: ДОЛЯ, 2004. 208 с.
5. Корректировка материалов крупномасштабного обследования почв КСП «Рассвет» Белогорского р-на Автономной Республики Крым: технический отчет / рук. Л.С. Мошковский. Симферополь, 1998. 61 с.
6. Орлов Д.С., Малинина М.С., Мотузова Г.В. и др. Химическое загрязнение почв и их охрана: Словарь-справочник. М.: Агропромиздат, 1991. 303 с.
7. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов. М.: Изд-во Моск. Ун-та, 1976. 175 с.
8. Потатуева Ю.А., Сидоренкова Н.К., Прищеп Е.Г. Агроэкологическое значение примесей тяжелых металлов и токсичных элементов в удобрениях // Агрохимия. 2002. № 1. С. 85-95.
9. Экология Крыма / Ред. Н.В. Багров, В.А. Боков. Симферополь: Крымучпедгиз, 2003. 359 с.

ANALYSIS OF THE METHODS OF DETOXICATION OF HEAVY METALS ON THE SOILS OF THE NORTHERNPART OF BELOGORSKY DISTRICT, THE REPUBLIC OF CRIMEA

Aleksashkin I.V.¹, Dubas V.V.²

*¹V.I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Russian Federation
E-mail: aligor@rambler.ru*

*²V.I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Russian Federation
E-mail: victoriawinner.VD@gmail.com*

Heavy metals are one of the main problems of soil pollution on the Crimean Peninsula. The irrational use of farming methods has led to the fact that today a large part of the territory of the peninsula is not in a healthy state, and the arable soil that is widespread within the Rusakovsky rural settlement of the Belogorsky district is not an exception. Therefore, in order to prevent possible toxicization by heavy metals of products grown on the lands of a rural settlement and its further distribution into trophic chains, an agrochemical survey was conducted of the southern part of the territory of the rural settlement.

The established values of such agrochemical parameters as: mobile P₂O₅, exchangeable K₂O, pH and amount of organic matter make it possible to determine the behavior of HM, on the basis of which the feasibility of using certain methods of detoxifying heavy metals is partly determined.

The processes caused by the increase in pH value, reduce the degree of mobility of TM in soils. In turn, with an increase in the concentration of mobile compounds in the soil, the content of phosphates that are not easily accessible to plants increases.

To clean the soil from heavy metals, depending on the reactivity of the medium, liming and gypsum are often used, as well as phosphates, but all three methods under consideration have a significant disadvantage in the application of farmland on soils. For example, the application of fertilizers containing these substances into soils reduces the yield of grain and other crops, which is associated with a decrease in the availability of HM plants, even in the form of trace elements necessary for their full development.

The use and effectiveness of various methods for the detoxification of HM depends directly on the agrochemical conditions of the soil environment, as well as on the presence and properties of the heavy metals themselves. Some of the above methods, under the right conditions of use, contribute to the inactivation of HM entering the soil during agricultural activities. In addition, most of the existing methods make it possible to reduce the degree of mobility of HM, which makes plant products and their derivatives grown on such farmlands safer for the health of consumers.

Keywords: HM, agro-industrial groups of soils, liming, gypsum, organic and mineral fertilizers, clay minerals.

References

1. Aleksashkin I.V., Dubas V.V. Vneshnie factory migracii metallov v chernozemah juzhnyh Krymskogo poluostrova // *Sovremennoe sostojanie chernozemov: materialy II Mezhdunarodnoj konf. T.2.* Rostov-na-Donu, 24-28 sent. 2018 g. Taganrog: Izd-vo Juzhnogo federal'nogo un-ta, 2018. P. 28-32. (in Russian)
2. Aleksashkin I.V., Dubas V.V. «Tjzhelye metally» - problematika universal'nosti ponjatija // *Nauchnye gorizonty.* 2018. no 4(8). p. 119-128. (in Russian)
3. Bagrova L.A., Bokov V.A., Bagrov N.V. *Geografija Kryma.* Kiev: Lybid', 2001. 300 p. (in Russian)
4. Dragan N. A. *Pochvennye resursy Kryma: nauchnaja monografija.* Simferopol': DOLJa, 2004. 208 p. (in Russian)
5. *Korrektirovka materialov krupnomasshtabnogo obsledovanija pochv KSP «Rassvet» Belogorskogo r-na Avtonomnoj Respubliki Krym: tehniceskij otchet / ruk. L.S. Moshkovskij.* Simferopol', 1998. 61 p. (in Russian)
6. Orlov D.S., Malinina M. S., Motuzova G. V. i dr. *Himicheskoe zagrjaznenie pochv i ih ohrana: Slovar'-spravochnik.* M.: Agropromizdat, 1991. 303 p. (in Russian)
7. Pljusnina I.I. *Infrakrasnye spektry mineralov.* M.: Izd-vo Mosk. Un-ta, 1976. 175 p. (in Russian)
8. Potatueva Ju.A., Sidorenkova N.K., Prishhep E.G. *Agroekologicheskoe znachenie primesej tjzhelyh metallov i toksichnyh jelementov v udobrenijah // Agrohimija.* 2002. № 1. P. 85-95. (in Russian)
9. *Jekologija Kryma / Red. N.V. Bagrov, V.A. Bokov.* Simferopol': Krymuchpedgiz, 2003. 359 p. (in Russian)