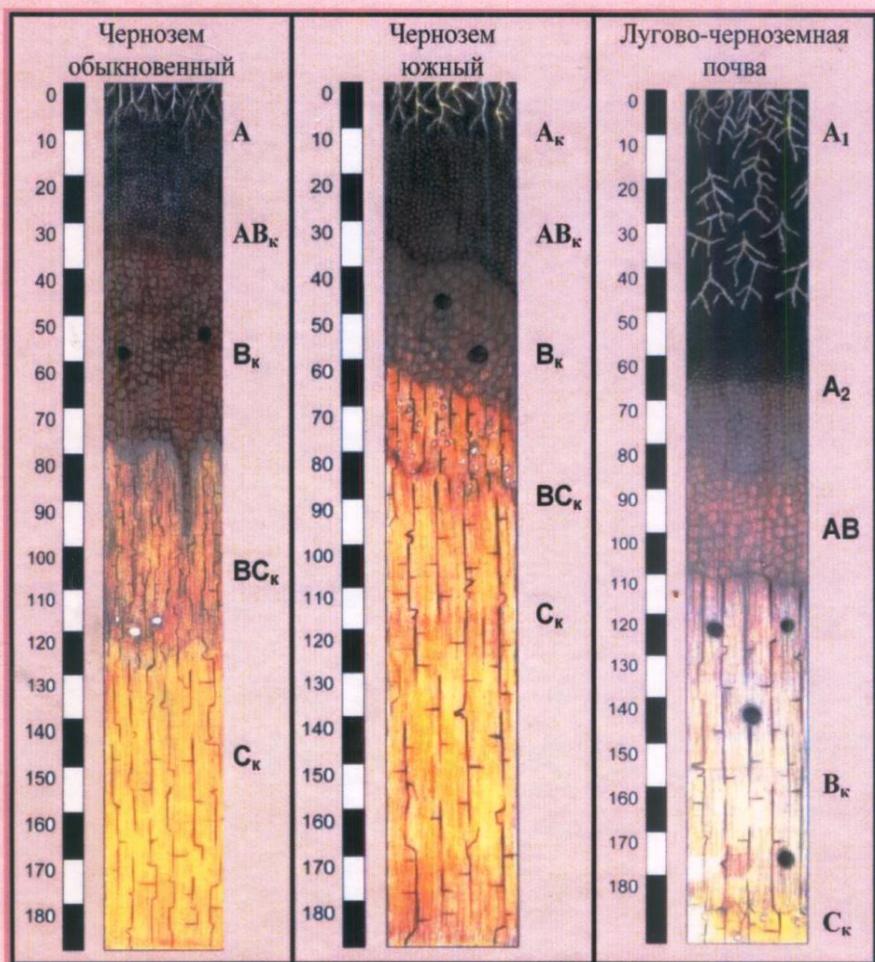


ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА



Василий Савосько

**ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ
В ПОЧВАХ КРИВБАССА**

г. Кривой Рог
Дионат
2016 год

Василь Савосько

ВАЖКІ МЕТАЛИ
У ГРУНТАХ КРИВБАСУ
(російською мовою)

м. Кривий Ріг
Діонат
2016 рік

Vasyl Savosko

**HEAVY METALS
IN SOILS AT KRYVBAS**
(in Russian)

Kryvyi Rih City
Dionat
2016

УДК: 631.416.8 + 631.459:631.61+574.4 (477.63)

ББК: 40.3 + 28.081+ 33.1+ 34.1

С: 13

Рецензенты:

В.Н. Зверковский – доктор биологических наук, профессор, заведующий кафедрой геоботаники, почвоведения и экологии Днепропетровского национального университета им. Олесь Гончара;

В.Н. Гришко – кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, заместитель директора по науке Криворожского ботанического сада Национальной академии наук Украины.

Савосько В.Н.

С 13 Тяжелые металлы в почвах Кривбасса: монография / Василий Николаевич Савосько. – Кривой Рог: Издательство «Діонат», 2016. – 288 с.

В монографии изложены современные взгляды на проблему чрезмерного содержания тяжелых металлов в почвах промышленных регионов.

На примере Криворожского горно-металлургического региона рассмотрены основные аспекты накопления тяжелых металлов в почвах: источники и пути их природного поступления, особенности антропогенных потоков этих элементов, закономерности распределения техногенных металлов в почвах. Особое внимание уделено оздоровлению, загрязненных тяжелыми металлами, почв Кривбасса с использованием современных технологий: деметаллизации, локализации, деконцентрирования, инактивации и экстракции.

Монография предназначена для преподавателей, аспирантов и студентов высших учебных заведений, сотрудников научных учреждений, работников промышленных предприятий, а также специалистов природоохранных организаций.

УДК: 631.416.8+631.459:631.61+574.4 (477.63)

ББК: 40.3+28.081+33.1+34.1

ISBN 978-617-7520-70-7

© Савосько В.Н., 2016

*Автор посвятил эту книгу
светлой памяти своих Учителей:
доктору медицинских наук, профессору
Василию Александровичу ГАПОНУ;
доктору биологических наук, профессору
Николаю Григорьевичу СМЕТАНЕ.*

Fe	26
	$3d^64s^2$
$A_r = 55,85$	
$r(III) = 0,75 \text{ \AA}$	
$\rho = 7,9 \text{ g*cm}^{-3}$	

ВВЕДЕНИЕ

Проблема оптимизации взаимодействия Человека и Природы до сих пор остается актуальной. При этом нельзя не отметить, что благодаря совместным усилиям ученых, политических деятелей, природоохранных активистов, к 30-ой годовщине Чернобыльской катастрофы все отчетливей проявляется экологическое мышление [203, 326, 489]. Кроме того, возникшая в 80-ых годах XX века, концепция устойчивого развития активно внедряется в практику, принося первые плоды [127, 340, 438, 539]. Однако, в риторике выступлений политиков и тематике публикаций ученых преобладают ресурсно-экономические и философско-социальные взгляды на эту проблему [489, 565]. В то время, как ее рассмотрению с позиции антропоцентризма уделяется несравненно меньшее внимание.

В решении проблемы оптимизации взаимодействия Человека и Природы важнейшая роль принадлежит почве, как незаменимому компоненту биосферы [141, 144, 344, 345]. Ведь именно почва, ее уникальнейшие экологические свойства формируют условия и предоставляют средства существования цивилизации. Как признание этого – 2015 год был объявлен Организацией объединенных наций Международным годом почвы.

К числу актуальнейших задач современного почвоведения относят чрезмерное накопление в почвах загрязнителей [27, 299, 339]. Среди них особого внимания заслуживают тяжелые металлы (ТМ) – группа химических элементов, которые характеризуются плотностью (более 5 г/см^3) или атомным весом (более 40), а также выраженными металлическими свойствами [6, 178, 641]. К ТМ обычно причисляют от 5 до 25 элементов и чаще всего свинец, кадмий, цинк, медь и ртуть [164, 185, 599, 652].

Комплексно рассматривая проблему содержания ТМ в почвах, необходимо различать два ее ведущих аспекта. С одной стороны, металлы – это естественные компоненты гео-, гидро и атмосферы нашей планеты. Хотя их концентрация в этих объектах природы минимальна (10^{-3} - 10^{-6} %), они значимы для понимания большинства естественных геохимических процессов [214, 358, 595, 611, 702]. Кроме того, некоторые металлы, выполняя ряд важнейших биологических функций в живых организмах, являются незаменимыми биофильными элементами [31, 136, 212, 573].

Введение

С другой стороны, ТМ – это неизменные спутники цивилизации. Как известно, все виды человеческой деятельности сопровождаются интенсивными эмиссиями металлов в окружающую среду с последующей их седиментацией на поверхность почвы [7, 98, 101, 702]. Доказано, что чрезмерное содержание ТМ в почве является причиной: 1) вторичного загрязнения атмосферы и питьевой воды, 2) поступления их в пищевые цепи, 3) накопления в продуктах питания, 4) болезней человека и сельскохозяйственных животных, 5) нарушения естественного состояния биогеоценозов и равновесия биосферы [6, 178, 144, 185, 216]. Эти негативные эффекты усугубляются длительностью нахождения металлов в почвах. Период полувыведения этих элементов из почв измеряется сотнями (ртуть, хром, кадмий) и даже тысячами (свинец) лет [358, 596, 608].

На начало XXI века загрязнение почвы ТМ остается актуальной проблемой для большого числа стран мира и значительных их территорий. Так, по обобщенным данным, ежегодно в окружающую среду поступает по 10-20 тыс. т кадмия и марганца, по 20-50 тыс. т меди и свинца, 50-90 тыс. т никеля, по 150-500 тыс. т цинка и железа. Как результат – общемировая площадь земель, где имеет место чрезмерное содержание ТМ в почвах, составляет порядка 100 млн. га [599, 604, 641, 652]. При этом наиболее интенсивное загрязнение (по площади и концентрациям металлов) выявлены в странах Западной Европы, США и Японии. Кроме того, в последнее время очень мощное поступление ТМ в почвы происходит в странах, экономики которых динамически развиваются: Китай, ЮАР, Индия, РФ [47, 637, 726, 730]. В Украине площадь загрязненных ТМ почв составляет – 0,5 млн. га. Наиболее интенсивное поступление металлов в почву выявлено в местах размещения предприятий черной и цветной металлургии, а также горнорудной промышленности [27, 28, 299, 339].

В последнее 10-15 лет опубликовано впечатляющее количество научных статей и солидных монографий, где рассмотрены ТМ в почвах. Однако, несмотря на несомненный прогресс в этой области почвоведения, сама проблема чрезмерного содержания ТМ в почвах далека от удовлетворяющего современным требованиям времени, решения. На настоящий момент практически отсутствуют работы, где бы на примере одного региона ТМ в почвах рассматривались бы комплексно.

Криворожский железорудный бассейн – это мощнейший промышленный регион Центральной Украины. В Кривбассе на небольшой территории (длина около 100 км, ширина 5-15 км) с конца XIX века и по сей день ведется добыча и переработка железной руды крупнейшими в Европе горно-металлургическими предприятиями. В регионе ежегодно добывается 95-105 млн. т руды, производится 60-70 млн. т продуктов обогащения, выплавляется 5-6 млн. т чугуна и 6-7 млн. т стали [23, 291, 277].

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Несовершенство технологий (а порой и их несоблюдение), аварийные и нештатные ситуации, различные природоохранные требования разных эпох совместно обусловили регулярные и интенсивные эмиссии ТМ в окружающую среду Криворожья [157, 275, 418]. Как закономерный результат, в почвах региона сформировалась обширная антропогенная аномалия этих элементов [56, 113, 289, 290, 482]. В общем, Кривбасс – это один из крупнейших в Европе горно-металлургический регион, где на изолированной территории возникли уникальные геохимические и педогеохимические условия природного и антропогенного генезиса. Поэтому его земли могут быть использованы в качестве научного полигона для исследований содержания ТМ в почвах.

Учитывая изложенное, основной идеей, которой придерживался автор при подготовке данной монографии, было комплексное рассмотрение проблемы содержания ТМ в почвах Криворожского региона. В понимании автора такой подход предполагает последовательный анализ источников, путей и последствий поступления металлов в почвы, как натурагенного, так и техногенного происхождения.

Основу монографии составили результаты исследований, выполненных автором. Послойный отбор почвенных образцов (каждые 10 см) в полнопрофильных разрезах (130-140 см), которыми были охвачены все ведущие почвенные разности региона, позволил проследить основные закономерности распределения ТМ в почвах Кривбасса. Разрезы закладывались, как вне зоны антропогенного влияния, но в пределах природной геохимической аномалии (контроль), так и на территориях поступления аэрогенных и гидрогенных ТМ в почву (опыт). Использование однонормальной азотной кислоты позволяло извлекать из почвенных образцов подвижные формы металлов, которые репрезентируют весь потенциальный запас педогеохимически значимых элементов.

Весь вошедший в монографию материал структурирован в пять глав, каждая из которых имеет свою проблематику и наполняемость. В первой главе рассмотрены и обобщены теоретические вопросы содержания ТМ в почвах промышленных регионов. Вторая глава посвящена анализу содержания и поступления натурагенных ТМ в почвах региона. В третьей главе отображены данные прогнозных расчетов поступления в почвы региона антропогенных ТМ с глобальными и локальными их потоками. В четвертой главе представлены результаты исследований содержания техногенных ТМ в почвах региона. В заключительной, пятой главе монографии, посвященной оптимизации содержания ТМ в почвах, рассмотрены стратегические и тактические аспекты решения этой проблемы, а также практические рекомендации по оздоровлению загрязненных почв.

Введение

Значительное место в монографии отведено анализу теоретического материала (отображающего современное состояние научной мысли), касающегося вопросов поступления и распределения в почвах натурагенных и антропогенных ТМ, а также инновационных технологий оптимизации чрезмерного содержания металлов в почвах. В монографии получил отображение и дальнейшее развитие педоцентрический подход, который предполагает рассмотрение почвы исключительно как особого природно-исторического тела.

Автор надеется, что материалы монографии будут полезны для специалистов в области экологического почвоведения, педогеохимии, охраны окружающей среды, эколого-математического прогнозирования. Кроме того, представленный в монографии материал будет ценным при разработке и внедрению высокоэффективных природоохранных мер в различных регионах. Также материалы монографии представят интерес для преподавателей, студентов и магистрантов высших учебных заведений, аспирантов и научных сотрудников.

Автор искренне признателен рецензентам: доктору биологических наук, профессору, заведующему кафедрой геоботаники, почвоведения и экологии Днепропетровского национального университета им. Олеса Гончара *Василию Николаевичу Зверковскому*; а также кандидату биологических наук, заместителю директора по науке Криворожского ботанического сада НАН Украины *Виталию Николаевичу Гришко*. Их непредвзятое рецензирование, активное и заинтересованное обсуждение монографии, высказанные ценные замечания, несомненно, значительно улучшили работу.

Автор считает своим сердечным долгом высказать глубокую благодарность своей супруге *Савосько Елене Васильевне* за многолетнее понимание и всестороннюю поддержку.

Автор сознает, что не все затронутые в монографии вопросы освящены с одинаковой и необходимой глубиной. При этом некоторые положения и моменты работы могут показаться читателям несколько дискуссионными. Однако, это вполне естественно, поскольку многие современные проблемы педогеохимии металлов в почвах не нашли адекватного и общепризнанного решения, а предлагаемые и использующиеся в настоящее время варианты решения проблем, являются попросту компромиссными. Поэтому, все замечания, пожелания и предложения читателей по существу рассматриваемой проблемы, будут восприняты автором с признательностью и вниманием.

*г. Кривой Рог, Украина
28 апреля 2016 года*

Василий Савосько

Mn	25
	$3d^54s^2$
	$A_r = 54,94$
	$r(III) = 0,80 \text{ \AA}$
	$\rho = 7,4 \text{ g*cm}^{-3}$

ГЛАВА 1.
ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ
КАК КОМПОНЕНТЫ
И ЗАГРЯЗНИТЕЛИ ПОЧВ

1.1 Феномен ТМ

С начала 70-ых годов XX века в научный обиход вошло новое устойчивое словосочетание «Тяжелые металлы» (ТМ). Вероятнее всего, оно появилось в недрах химии, где принято упорядочивать химические элементы на разнообразные группы. Необходимо отметить, что понятие «тяжелые металлы» сразу же приобрело негативный оттенок. Этому способствовало, выявленное в многочисленных регионах мира, чрезмерное содержание ТМ в почве, поверхностных и грунтовых водах, донных отложениях, организмах животных и растений и т.д. Кроме того, эти элементы в значительных количествах также были найдены в продуктах питания, питьевой воде и в организме человека (волосах, крови), что стало причиной ряда серьезных заболеваний людей. Все эти факты очень актуализировали исследования содержания ТМ в почвах промышленных регионов [6, 56, 74, 178, 599, 702].

В настоящее время для классификации химического элемента, как «Тяжелый металл», используют показатели его атомного веса и/или его плотности. Значительно реже для этой цели применяют его месторасположение в Периодической системе химических элементов. В общем, к числу ТМ относят металлы, которые: 1) имеют атомный вес (относительную атомную массу) более 40 (50); 2) или имеют плотность более 5 г/см^3 (6 г/см^3); 3) или расположены в Периодической системе химических элементов после железа [6, 66, 316, 357, 712].

В русскоязычной научной публикации, которая заслуженно претендует на звание «Общего экологического знаменателя» – Словаре справочнике Н.Ф. Реймерса «Природопользование» [433] к ТМ относят металлы с плотностью более 8 г/см^3 . В украинском аналоге (Екологія Охорона природи: Словник довідник [333])³ указывается такой же критерий выделения ТМ – плотность более 8 г/см^3 . Отсутствие общепризнанного критерия выделения ТМ послужило причиной формирования различными авторами разнообразных списков этих элементов.

ГЛАВА 1. ТМ как компоненты и загрязнители почв

К числу основных причин такого феномена также следует отнести: 1) возникновение определенных научно-практических проблематик, 2) наличие ограниченных технических и организационно-финансовых возможностей у исследователей; 3) личные предпочтения самих исследователей. При этом, в ряде случаев, возникали парадоксальные ситуации, когда к ТМ причисляли химические элементы, которые не обладали металлическими свойствами (например, мышьяк и сурьма) [43, 106, 331]. В этой связи нельзя не согласиться с предложениями некоторых авторов, одновременно с тяжелыми металлами, еще выделять металлоиды и сверхтяжелые металлы [66, 71, 702]. В общем, в публикациях почвоведов к числу ТМ относят от 5 до 22 химических элементов (табл. 1.1). В этих перечнях наиболее часто встречаются: медь, цинк, кадмий, никель, хром, молибден, свинец, кобальт. Для них характерно: атомный вес составляет 52,0-207,2; плотность находится в диапазоне 7,1-11,4 г/см³.

С целью логического упорядочивания ТМ, используют различные подходы и приемы классификации этих элементов. Наиболее удачно, по нашему мнению, схема систематизации свойств металлов изложена в статье Л.В. Костиной и соавторов [232]. Предложенная этими авторами система классификаций ТМ позволяет предположить их геохимическую «судьбу» в педосфере и в сопредельных сферах: геосфере, гидросфере, атмосфере. Кроме того, она также дает возможность предсказать значимость отдельных металлов, как для биосферы, так и для среды обитания человека. Поэтому считаем уместным, представить упрощенный и несколько модернизированный вид этой системы классификации ТМ.

По степени опасности ТМ подразделяют на три класса: 1) высоко опасные (Hg, Cd, Pb, Zn); 2) умеренно опасные (Cr, Co, Mo, Ni, Cu) и 3) малоопасные (V, W, Mn). С точки зрения геохимии, выделяют три группы ТМ: 1) сидерофильные металлы (Fe, Ni, Cr, Co), которые концентрируются в железистых осадках; 2) халькофильные металлы (Cd, Pb, Hg, Ag, Cu, Zn), концентрирующиеся в сульфидных осадках, 3) литофильные (щелочные металлы, а также Mg, Ca, Sr, V), имеющие сродство к силикатам. Номенклатурная классификация ТМ соотносится с химическими свойствами атомов и ионов металлов в растворах. Согласно номенклатурной классификации, ТМ делятся на элементы, соединяющиеся с азотом или серой; элементы, соединяющиеся с кислородом; и элементы, выделенные по их предпочтительным связям. Информативной считается классификация ТМ по степени подвижности в почвенных экосистемах. Первые два класса – металлы первичного рассеивания, они включают Hg, As, Se, Cd, Pb, Zn (1-й класс) и Cr, Co, Mo, Ni, Cu, Sb (2-й класс). К третьему классу относятся металлы вторичного рассеивания: W, Mn, Sr.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Таблица 1.1

Перечень и свойства химических элементов, рассматриваемых различными авторами как ТМ

Химический элемент	Атомный номер	Атомный вес (относительная атомная масса)	Плотность, г/см ³	Рекомендованный перечень ТМ										
				Н.Г. Зырин и др.1985 [546]	Ю.В. Алексеев, 1987 [6]	В.Б. Ильин, 1991 [178]	Д.С. Орлов, 1992 [358]	D. L. Sparks, 2003 [702]	Э.Я. Жовинский и др., 2002 [164]	Н.В. Вradi, 2005 [641]	Ю.Н. Водяницкий и др., 2012 [74]	В.М. Гришко и др., 2012 [56]		
Бериллий	Be	4	9,0	1,9						+				
Титан	Ti	22	47,9	4,5								+		
Ванадий	V	23	50,9	6,1						+	+		+	
Хром	Cr	24	52,0	7,2		+	+	+	+	+	+	+	+	
Марганец	Mn	25	54,9	7,4					+			+	+	
Железо	Fe	26	55,9	7,9						+			+	+
Кобальт	Co	27	58,9	8,9		+	+		+	+	+	+	+	
Никель	Ni	28	58,7	8,9		+	+	+	+	+	+	+	+	+
Медь	Cu	29	63,6	9,0	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Цинк	Zn	30	65,4	7,1	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Галлий	Ga	31	69,7	5,9									+	
Германий	Ge	32	72,6	5,3									+	
Рубидий	Rb	37	85,5	1,5									+	
Стронций	Sr	38	87,6	2,6									+	
Иттрий	Y	39	88,9	4,5						+			+	
Ниобий	Nb	41	92,9	8,4									+	
Молибден	Mo	42	95,9	10,2		+		+	+	+	+	+	+	
Рутений	Ru	44	101,0	12,2									+	
Родий	Rh	45	102,9	12,4									+	
Палладий	Pd	46	106,4	12,0									+	
Серебро	Ag	47	107,9	10,5								+	+	
Кадмий	Cd	48	112,4	8,7	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Индий	In	49	114,8	7,3						+			+	
Олово	Sn	50	118,7	7,3						+			+	
Барий	Ba	56	137,3	3,5						+				
Ртуть	Hg	80	200,6	13,5	+			+				+		
Таллий	Ta	81	204,4	11,9								+		
Свинец	Pb	82	207,2	11,4	+	+	+	+		+	+			+

ГЛАВА 1. ТМ как компоненты и загрязнители почв

Понятие «Тяжелые металлы» очень тесно соприкасается с понятием «Микроэлементы», которое было предложено В.И. Вернадским [62, 63]. По мнению этого ученого, к микроэлементам следует отнести химические элементы, содержание которых в природных объектах менее 0,001 %. Со временем к этому добавилось еще уточнение о наличии биологической значимости у микроэлементов. Одновременно в геохимии используются такие классификационные категории химических элементов, как «редкие и рассеянные элементы». К их числу относят те химические элементы, которые содержатся в незначительном количестве в земной коре [64, 98, 99, 390, 611]. В общем, один и тот же химический элемент может быть одновременно отнесен и к тяжелым металлам, и к микроэлементам, и к редким (рассеянными) элементам.

В исследованиях 40-60-ых годов XX века понятие «микроэлементы» очень широко использовалось в научных публикациях почвоведов. Однако в дальнейшем, оно было постепенно заменено термином «тяжелые металлы». При этом, как бы априори, предполагается, что понятие «микроэлемент» уместно для биологически значимых химических элементов. В то время, как понятие «тяжелые металлы» более приемлемо для биологически опасных элементов [31, 136, 212, 214, 272, 308].

Таким образом, за последние 40-50 лет в научный лексикон почвоведов, геохимиков, экологов вошел и прочно закрепился термин «Тяжелые металлы», который характеризуется устойчивым негативным «реноме». К числу ТМ обычно относят металлы с атомной массой 52,0-207,2 и/или плотностью 7,1-11,4 г/см³. В нашей работе, исходя из особенностей геохимического воздействия горно-металлургических предприятий Кривбасса на окружающую среду, выделены как приоритетные: железо (Fe), марганец (Mn), цинк (Zn), никель (Ni), медь (Cu), свинец (Pb) и кадмий (Cd).

1.2 ТМ как натурогенные компоненты почв

Согласно современным научным взглядам, химический состав почв является закономерным результатом интегрированного действия факторов почвообразования [55, 214, 706, 712]. Именно они и обуславливают наличие в почве всех известных химических элементов, за исключением искусственных трансурановых. По данным Д.С. Орлова [357, 358] в почве на настоящий момент выявлено 92 химических элементов. Наличие в почве натурогенных ТМ теоретически обосновывается законом Кларка-Вернадского, который предполагает присутствие всех стабильных химических элементов во всех объектах природы [7, 304].

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Вот почему, вполне закономерно, выявление металлов в почвах, практически не подверженных антропогенному воздействию: 1) объектов природно-заповедного фонда [55, 255, 535, 585], 2) малодоступных горных регионов [7, 64, 75]. Кроме того, закон Кларка-Вернадского подтверждается результатами химического анализа образцов палеонтологических почв [128, 143, 182]. Нами также предполагается, что действенность этого закона со временем будет дополнена данными исследований химического состава музейных образцов почв, собранных в конце XIX и начале XX веков.

1.2.1 Поступление натурагенных ТМ в почвы. Современный химический состав почвы одновременно является и частью и участником глобальных геохимических процессов, которые протекают в лито-, атмо-, гидро- и биосферах нашей Планеты. При этом состав верхней мантии, базальтов и гранитов выступает, так называемым, «первичным вместилищем» химических элементов [64, 99, 390, 391, 425]. Со временем, в результате глобальной геохимической трансформации горных пород «первичного вместилища», формируется «вторичный резервуар» химических элементов. Он представлен составом осадочных пород, вод, атмосферы и живого вещества [99, 390]. Под действием почвообразования «вторичный резервуар» постепенно отображается в современном химическом составе почв [213, 230, 588, 593].

Считается, что основными источниками поступления натурагенных ТМ в почвы являются: материнские горные породы и, на отдельных территориях, грунтовые воды (рис. 1.1). Дополнительное воздействие на этот процесс оказывают: паводки, цунами, а также глобальные воздушные потоки, обогащенные металлами за счет пожаров, вулканов [328, 530, 588]. Кроме того, металлы в незначительном количестве также привносятся в почвы с космической пылью и метеоритами [137, 158, 652]. Возможными путями поступления натурагенных ТМ в почвы являются: литогенный (с материнской породой), фитогенный (с растительными остатками и продуктами их жизнедеятельности), аэрогенный (с воздушными потоками), гидрогенный (с грунтовыми и паводковыми водами) [137, 213, 596].

Натурагенный поток ТМ в почвы целесообразно разделить на два уровня: глобальный и локальный. При этом, глобальный поток формируется в результате действия процессов и явлений общепланетарного масштаба. Поэтому он охватывает всю земную поверхность и характеризуется однотипностью значений седиментации металлов в почвы. В то время, как локальный поток формируется в конкретных условиях определенной местности. В этой связи, его качественные и количественные характеристики сильно разнятся в каждом отдельном регионе.

ГЛАВА 1. ТМ как компоненты и загрязнители почв

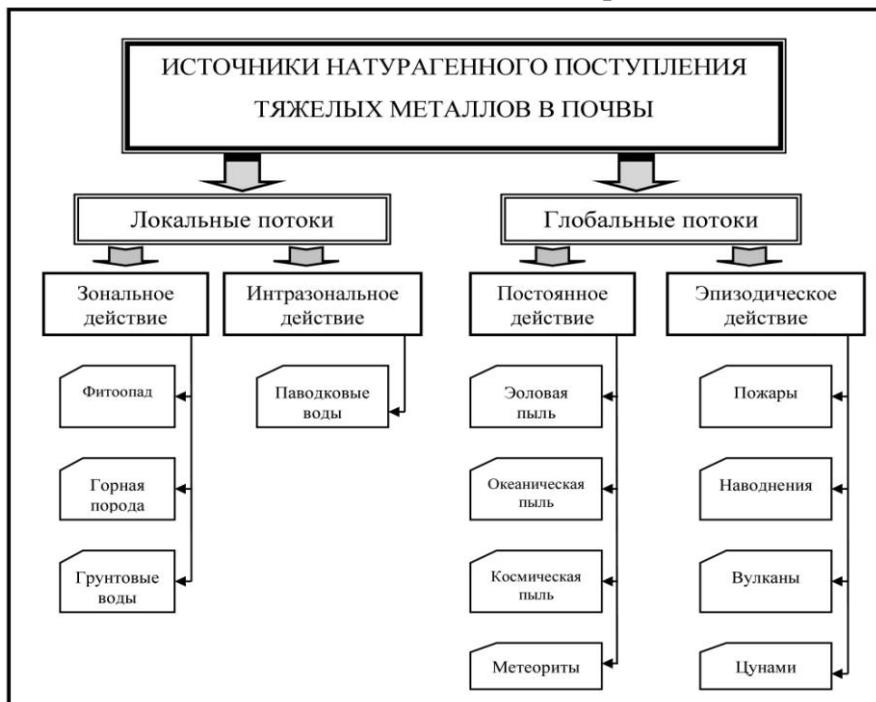


Рис. 1.1. Натурагенное поступление ТМ в почвы

Как показали результаты исследований 70-80-ых годов XX века, природный химический состав почв условно чистых территорий, который принято называть фоновым, характеризуется значительным варьированием его значений [214, 255, 390]. В этой связи принято говорить о наличии биогеохимических провинций, где у отдельных металлов имеет место повышенное или пониженное содержание (относительно усредненных кларковых значений) [31, 137, 174, 214]. Значительное варьирование концентраций ТМ выявлено даже в генетически близких почвообразующих породах и почвах. Например, практически несопоставимо содержание большинства металлов в лессовидных суглинках, в черноземах обыкновенных и южных Днепропетровской, Николаевской и Донецкой областей (Украина) [55, 160, 535]; Воронежской и Ростовской областей (Европейская часть РФ) [29, 30, 295, 315, 422, 421] и Новосибирской областей (Азиатская часть РФ) [40, 178, 180]. Поэтому так актуально определение содержания ТМ в почвах локальных фоновых территорий.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

В.В. Ковальский [211, 212] в 70-ых годах XX века предложил использовать интервальный подход для оценки оптимального содержания химических элементов в объектах природы. Центром такого интервала служила условно средняя концентрация элемента, верхний и нижний пределы этого интервала фиксировали зону экологического оптимума. В дальнейшем этот методологический прием нашел признание и практическое применение в биогеохимии и педогеохимии [31, 98, 99, 527].

В почвоведении, при определении центра интервала экологического оптимума фоновой концентрации химического элемента, использовалась средняя арифметическая значения его концентрации [71, 101, 134, 147]. Значительно реже для этих целей применяли данные других показателей вариационной статистики – моды и/или медианы [343, 608, 702]. Границы интервала зоны оптимума для фоновой концентрации химического элемента в почвах численно устанавливали как «плюс-минус»: 1) 3δ (δ – дисперсия), 2) 2^*m (m – абсолютная ошибка средней арифметической), 3) K^*M (K – эмпирический коэффициент, M – средняя арифметическая содержания элемента) [106, 126, 343, 576, 727]. Нами полагается, что правило «Три сигмы» наиболее приемлемо при исследовании ТМ в почвах фоновых территорий. Так как: 1) натурагенное содержание металлов в почвах, в большинстве случаев, аппроксимируется нормальным законом распределения случайных величин [343, 439, 443, 571], 2) правило «Три сигмы» практически апробировано на значительном количестве геохимических и педогеохимических объектов [142, 316, 443, 576].

1.2.2 Распределение натурагенных ТМ в почве. Распределение натурагенных ТМ в почвах нами представляется, как сложно структурированный комплекс, включающий в себя три уровня организации: межфазный, внутрипрофильный и внутриландшафтный (внутрикатенный).

1.2.2.1 Межфазное распределение. Как известно, почва – это многокомпонентная, полидисперсная и гетерогенная система, состоящую из твердой, жидкой, газообразной и живой фаз [215, 230, 241, 357, 415, 608]. Каждая из этих фаз характеризуется своим особым генезисом, составом, свойствами и особенностями. Исследованиями [44, 58, 425, 545, 701, 704] было доказано, что ТМ присутствуют во всех почвенных фазах (рис. 1.2.).

Твердая фаза почвы – это «педогеохимическая матрица», которая содержит основное количество химических элементов и формирует их запас. Жидкую фазу почвы обычно рассматривают как «педогеохимическое поле», где максимально сосредоточены подвижные и реакционно-способные формы химических элементов, которые соединяют воедино все остальные фазы почвы. Живая фаза почвы представляет собой главную «движущую силу» всех почвенных процессов.

ГЛАВА 1. ТМ как компоненты и загрязнители почв

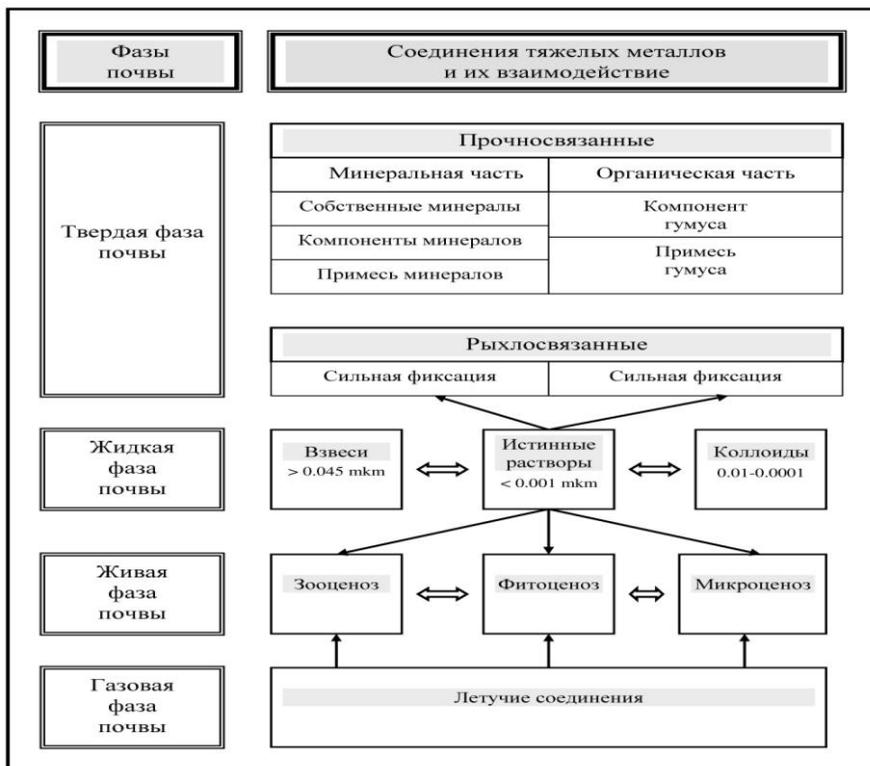


Рис. 1.2. Межфазное распределение натурогенных ТМ в почве (по Г.В. Мотузовой [330, 331] с уточнениями и дополнениями)

Вклад газообразной фазы почвы в распределение ТМ, по причине минимального участия, нами не рассматривается. Реакции педогеохимического взаимодействия между твердой и жидкой фазами почвы, имеют наибольшее значение для распределения ТМ в пределах генетических горизонтов, почвенного профиля и ландшафта [330, 357, 701, 706].

В твердой фазе почвы ТМ: 1) образуют собственные минералы; 2) являются составной частью/примесью других минералов (изоморфное замещение, окклюзия); 3) проникают вовнутрь минералов (межпакетное пространство и междуузлие); 4) удерживаются на поверхности твердых частичек [330, 392, 608, 652]. ТМ твердой фазы почвы объединяют в две условные группы: прочносвязанные и рыхлосвязанные. При этом, металлы, прочносвязанные с твердой фазой почвы, определяют общий уровень их содержания, как в почве, так и в отдельных ее горизонтах.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

В жидкой фазе почвы ТМ представлены как: 1) компонент взвеси, 2) составная часть коллоидов, 3) компонент истинного раствора. Считается, что металлы взвесей – это наименее химически активная часть пула жидкой фазы почвы. Коллоиды, в сравнении с ними, более активные и являются «местом хранения» и эффективным «транспортным средством» ионов металлов истинного раствора [316, 330, 392, 702].

Общепризнанно, что все педогеохимические реакции и процессы протекают исключительно в истинных растворах жидкой фазы почвы [357, 608, 706, 712]. Ионы металлов, находясь в растворенном состоянии, могут принимать участие в процессах: 1) комплексообразовании (формирование координационных соединений ионов металлов с лигандами); 2) гидратации (связывание воды ионами металлов); 3) гидролизе (ионный обмен между металлом и водой) [316, 331, 392, 652]. В результате, формируется сложнейший «химический коктейль» очень разнообразных веществ. При этом соединения металлов, находясь в состоянии динамического равновесия, взаимно обратимы и чутко реагируют на изменения почвенных условий: кислотно-щелочного и окислительно-восстановительного режимов, содержания гумуса, состава почвенного поглощающего комплекса и т.д. [169, 331, 392, 493].

По данным расчетов А.И. Перельмана на один нейтральный ион железа приходится $3 \cdot 10^5$ положительных ионов и $6 \cdot 10^6$ отрицательных ионов [390]. Используя метод диализа и электродиализа, В.В. Добровольский установил, что в гумусовом горизонте дерново-подзолистых почв основное количество цинка и железа представлено электронейтральными соединениями [140].

Э.Я Жовинским и его соавторы [163], применяя методы термодинамического и математического моделирования, предположили состав почвенного раствора черноземов Украины (табл. 1.2). Так, в черноземах обыкновенных (рН=7,0) Fe, Mn и Zn, в основном, представлены ионными формами, Pb – карбонатными, Cu – гидроксилами. При увеличении рН до 8,0 и 9,0 выявлено уменьшение долевого участия ионной формы металлов, при одновременном увеличении количества карбонатов и гидроксидов металлов.

Как известно, именно наличие живой фазы в почве является ее самым уникальным свойством, которая придает самой почве ряд существенных характеристик, значительно отличающих ее от рыхлых горных пород [213, 230, 316, 712]. Согласно закону Кларка-Вернадского, живая фаза почвы также содержит в своем составе все известные и стабильные ТМ. Хотя, на первый взгляд, может показаться несущественность вклада этой фазы почвы в общее количество металлов.

**Основные формы нахождения ТМ
в жидкой фазе черноземных почв Украины
(по Э.Я Жовинскому и соавторов [163])**

Тип почвы	pH	Формы нахождения металлов				
		Fe	Mn	Zn	Cu	Pb
Чернозем обыкновенный на лессах	7,0	Fe ²⁺ – 91 %	Mn ²⁺ – 91 %	Zn ²⁺ – 85 %	Cu ²⁺ – 35 % Cu(OH) ₂ – 61 %	PbCO ₃ – 75 % Pb ²⁺ – 14 %
Чернозем обыкновенный на элювии песчаных сланцев	8,0	Fe ²⁺ – 83 %	Mn ²⁺ – 73 % MnCO ₃ – 21 %	Zn ²⁺ – 48 % ZnCO ₃ – 33 %	Cu(OH) ₂ – 98 %	PbCO ₃ – 94 %
Чернозем южный на лессах	9,0	FeCO ₃ – 34 % Fe ²⁺ – 46 %	MnCO ₃ – 71 % Mn ²⁺ – 27 %	Zn(OH) ₂ – 40 % Zn(CO ₃) ₂ – 27 ZnCO ₃ – 25	Cu(OH) ₂ – 99 %	PbCO ₃ – 86 % Pb(CO ₃) ₂ – 11 %

По данным А.Д. Покаржевского [404], в травянистых экосистемах, в зависимости от степени увлажнения, количество почвенных животных колеблется от 3,0 до 14,0 г/м². Это составляет 0,006-0,02 % от массы верхнего полуметрового слоя почвы. Масса микроорганизмов почвы несколько выше: 30-200 г/м² (0,05-0,3 % от массы почвы). Максимальная масса почвенной биоты характерна для корней растений: 1700-2500 г/м² (2,5-4,0 % от массы почвы). Однако, несмотря на невысокий удельный вес почвенной биоты в общей массе почвы, следует признать существенную ее значимость в формировании натурагенного содержания ТМ в почве. Это обуславливается: 1) биологическим накоплением металлов как микроэлементов во всех представителях живой фазы почвы, 2) постоянной и очень активной биогеохимической работой почвенных организмов, 3) относительно короткой продолжительностью их жизни.

1.2.2.2 Внутривертикальное распределение. Почвенный профиль в современном почвоведении является «лицом» почвы [230, 403, 608, 706]. Ведь только рассматривая любое почвенное явление (процесс/феномен) с позиции профильного метода, можно понять сущность этого явления, а также предвидеть его пространственную и временную динамику. Общеизвестно, что материнская почвообразовательная порода изначально представляла собой единый массив, где отсутствовала стратиграфическая дифференциация химических элементов.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Со временем, в результате функционирования фитоценозов и протекания процессов почвообразования, на дневную поверхность горной породы (вначале), почвы (в дальнейшем), регулярно поступало определенное количество натурагенных ТМ. Кроме того, под действием атмосферных осадков происходила нисходящая миграция металлов, которая существенно корректировалась постепенно формирувавшейся почвой. В ряде случаев, на процессы поступления и распределения природных ТМ в почвах, дополнительно оказывали воздействие близко расположенные грунтовые воды [56, 66, 98, 118, 185].

Содержание ТМ в генетических горизонтах почвенного профиля отличается от их количества в почвообразующей породе. При этом у металлов, которые являются микроэлементами, отмечается повышенное содержание в почвенном профиле. Максимальное накопление таких элементов обычно происходит в верхних гумусовых горизонтах. В то время, как у металлов, для которых биологическая роль до сих пор не выявлена, отмечается меньшее, чем в почвообразовательной породе, количество в отдельных горизонтах почвенного профиля [78, 185, 241, 259, 281].

Влияние на характер внутрипрофильного распределения ТМ оказывает метод их изучения. В случае извлечения валовых форм металлов (максимальное химически «агрессивное» воздействие) тип их распределения в почвенном профиле равномерно-аккумулятивный. В отдельных случаях наблюдается недифференцированное распределение валовых форм ТМ. При извлечении кислоторастворимых металлов (среднее химически «агрессивное» воздействие), тип их распределения в почвенном профиле представлен регрессивно-аккумулятивными и/или прогрессивно-аккумулятивными разновидностями. Применение солевой вытяжки (наименьшее воздействие) в некоторых случаях выявило пониженное, в сравнении с материнской породой, содержание металлов [249, 334, 408].

В большинстве случаев, оценка внутрипрофильного распределения ТМ проводится следующим методом: количество металлов в материнской породе принимается за условный «общий знаменатель». После чего содержание металлов в генетических горизонтах почвы выражается в относительных показателях: процентах, долях единицы [78, 213, 271, 334]. В результате представляется возможным проведение сравнительного анализа содержания металлов в почвенном профиле. Кроме этого метода также используются и другие способы оценки внутрипрофильного распределения химических элементов. Среди них заслуживают особого внимания и практического применения: классические подходы А.А. Роде [435], оригинальная методика Е.Г. Нечаевой [327, 343], инновационные алгоритмы Ю.Н. Водяницкого [66, 71, 78].

ГЛАВА 1. ТМ как компоненты и загрязнители почв

1.2.2.3 Внутриландшафтное распределение. При рассмотрении внутриландшафтного распределения уместно применить подходы ученых, работающих в области геохимии ландшафта. Так, Б.Б. Полюнов [406], изучая особенности миграции химических элементов, предложил выделять три вида элементарных ландшафтов: автономный (элювиальный), супераквальный и субаквальный. Вместе они формируют единое геохимическое сопряжение (катену). Развивая эти идеи, М.А. Глазовская [99, 101, 255] дополнила классификацию новыми видами элементарных ландшафтов: элювиальный, элювиально-аккумулятивный, трансэлювиальный, трансэлювиально-аккумулятивный, супераквальный, субаквальный. При этом все элементарные геохимические ландшафты также формируют катену, которая охватывает весь возможный миграционный путь ТМ на земной поверхности: от самой высокой точки рельефа до низкой.

Несмотря на громадное количество научных публикаций, вышедших за последние 20-25 лет и посвященных ТМ в почвах, чрезвычайно мало работ, которые касаются распределения металлов в пределах ландшафтов (катены). Малочисленность представленных данных, разнообразие природно-климатических зон исследований и методическая несогласованность не позволяют сделать основательных выводов. Вместе с тем, в опубликованных результатах прослеживается тенденция, которая указывает на уменьшение концентраций ТМ в ряде ландшафтов: транзитные > автономные > супераквальные [199, 391, 495, 578, 588].

Заслуживают внимания данные о внутриландшафтном распределении ТМ, полученные М.М. Харитоновым [541] при исследовании черноземов Днепропетровской области (Украина). Автором установлено, что вдоль тальвега балки концентрации Mn, Zn, Cu в слое почвы 0-20 см увеличивались, в среднем на 7,0-15 %. Приняв количество металлов в почве на плакорных участках (автономные ландшафты) условно за 100 % было выявлено следующее. В верхнем слое почв (0-20 см) на склоновых участках (транзитные ландшафты) содержание составляло: Mn – 35-45 % и Zn – 55-60 %. В верхнем слое почв (0-20 см) дна балки (супераквальные ландшафты) количество металлов было: Mn – 150 % и Zn – 85 %.

Рассматривая закономерности внутриландшафтного распределения ТМ необходимо отметить, что на химический состав почв супераквальных ландшафтов оказывает влияние грунтовые воды. В ряде случаев их воздействие может быть очень существенным. При исследовании почв Вурнарского района Чувашской Республики (РФ) установлено повышенное природное содержание ТМ. При этом, на отдельных участках естественное содержание Cr, Cu, Co, Zn, Ni, Pb в почвах достигало уровня загрязнения этими металлами почв промышленных регионов [511].

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

1.2.2.4 Математическое моделирование распределения ТМ в почве.

Выявление основных закономерностей распределения ТМ в почвах и отображение их в виде строгих математических зависимостей, имеет большое значение, как для теоретического, так и для практического почвоведения. Поэтому вполне закономерно появление значительного числа разнообразных научных публикаций, посвященных этой актуальной проблематике [96, 126, 159, 171, 343, 439, 443].

В настоящее время наиболее тщательно проработаны особенности распределения ТМ между твердой и жидкой фазами почвы. Это обусловлено практической необходимостью и возможностью проведения модельных экспериментов. Установлено, что основные закономерности сорбции ТМ твердой фазой почвы, описываются линейными кинетическими уравнениями. Кроме того, эти процессы также аппроксимируются нелинейными изотермами Е.Н. Гапона, Дубинина–Радушкевича, Лэнгмюра, Фрейндлиха [96, 169, 392, 493, 608, 706, 712].

Однако, рядом ведущих педогеохимиков (А. Кабата-Пендиас (A. Kabata-Pendias) [186, 651, 652], Д.Л. Спарк (D.L. Sparks) [701, 702], Г. Спозито (G. Sposito) [496, 704, 705, 706], Д.С. Орлов [357, 358]) отмечается, что результаты математического моделирования основных закономерностей распределения ТМ в почвах, очень далеки от желаемого. Основная проблема заключается в том, что затраты времени и ресурсов на адаптацию разработанных моделей к реальным условиям, сопоставимы с усилиями, которые необходимы для прямых экспериментальных измерений. Поэтому, разработанная математическая модель теряет практический смысл и актуальность.

Кроме того, дополнительную сложность в математическое моделирование распределения натурогенных ТМ в почвах вносят: высокое варьирование содержания металлов в пределах относительно однородного участка [198, 470, 502], трудности в расчетах скорости внутрипочвенного выветривания [357, 475, 712], поливекторное влияние органического вещества почвы на поведение металлов [137, 142, 559]. Хотя, по мнению других исследователей (А.С. Фрида [537]), применив более адекватные методологические предпосылки (диффузионные и конвективно-диффузионные модели), можно получить нужные результаты.

1.2.3 Факторы мобильности натурогенных ТМ в почвах.

Содержание ТМ в почвенном горизонте является результатом: их поступления, серии педогеохимических реакций (сорбции/десорбции твердой фазой), транслокации за пределы горизонта [230, 358, 393, 394, 407, 596, 624, 652, 706]. При этом очень важно отметить, что все эти процессы предопределяются факторами концентрации/мобильности ТМ в почвах.

ГЛАВА 1. ТМ как компоненты и загрязнители почв

Нами предполагается, что имеется две группы факторов концентрации / мобильности натурагенных ТМ в почвах: 1) экзогенные, 2) эндогенные (рис. 1.3). К числу факторов внешнего экзогенного действия относят свойства почвы, которые значимо влияют на содержание в ней металлов [130, 196, 253, 624, 627]. В то время, как к факторам внутреннего экзогенного действия причисляют физико-химические свойства самих металлов [352, 557, 669, 707].

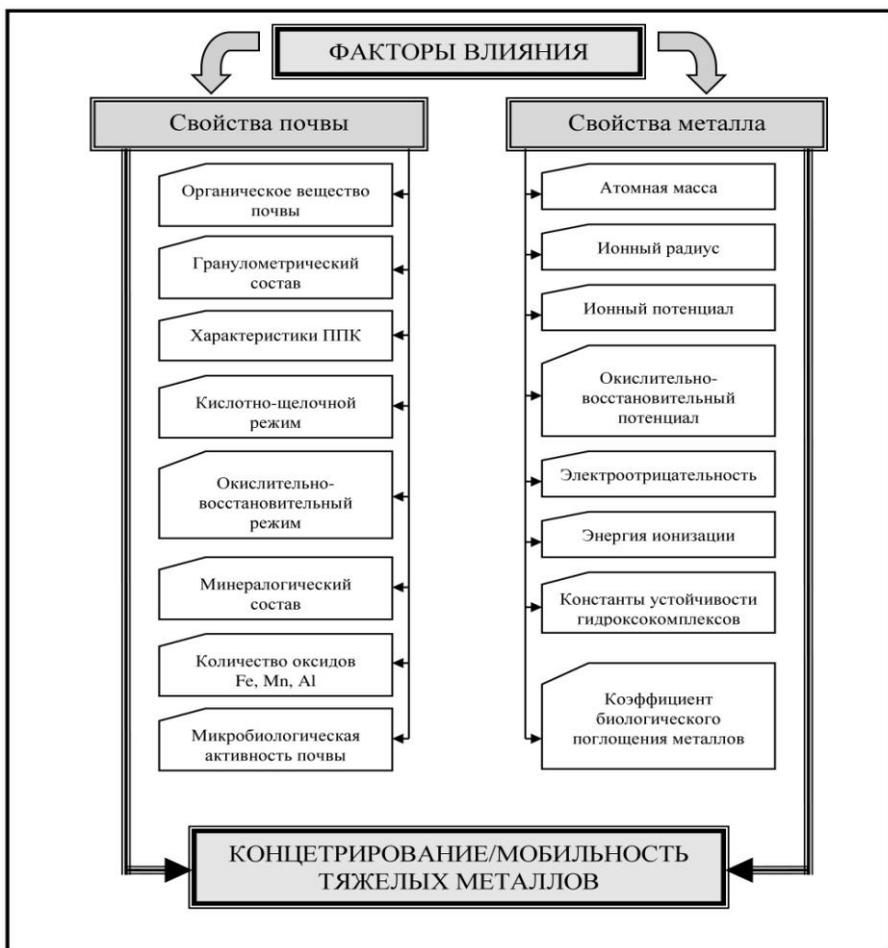


Рис. 1.3. Факторы концентрирования / мобильности натурагенных ТМ в почвах

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Среди почвенных свойств наиболее значимым для концентрирования / мобильности металлов обычно выделяют: количественный и качественный состав органического вещества почвы (особенно гумуса); гранулометрический состав; характеристики почвенного поглощающего комплекса; кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные режимы; содержание карбонатов; наличие и количество оксидов железа, марганца и алюминия; минералогический состав; а также микробиологическая активность почвы [210, 233, 241, 552, 642, 669, 720].

Факт влияния свойств почв на ТМ подтверждается результатами корреляционно-регрессионных расчетов. Они подтверждают прямую положительную корреляционную зависимость в системе «Почвенное свойство – содержание металла». Коэффициенты детерминации уравнений регрессии указывают, что почвенные свойства на 30-90 % контролируют содержание отдельных металлов [130, 196, 210, 233, 552]. Почвы с высоким содержанием гумуса/органического вещества, глинистые (с преобладанием монтмориллонита), обогащенные обменными основаниями, характеризуются максимальным содержанием натурагенных ТМ. Среди свойств ТМ наиболее значимыми для концентрирования / мобильности следует назвать: атомную массу, ионный радиус, ионный потенциал, окислительно-восстановительный потенциал, электроотрицательность, энергию ионизации, константы устойчивости гидроксокомплексов, коэффициент биологического поглощения металлов [557, 618].

1.2.4. Формы содержания натурагенных ТМ в почвах. Методики извлечения натурагенных ТМ из почв и их определения, имеет давнюю историю, которая шла в ногу с развитием научной мысли, запросами практики и техническими возможностями своего времени.

Изначально в почвоведении использовались лабораторные техники классической геохимии, предполагающие перевод всей навески почвы в растворенное состояние, с последующим определением содержания химических элементов методами «мокрой» химии. В результате из почвы извлекалось и определялось валовое содержание определенных химических элементов [97, 115, 208, 293, 391, 392]. Однако, полученные данные, не в полном объеме, давали ответ на разнообразные вопросы теории и практики почвоведения. Поэтому, начали применять методики извлечения из почвы некоторой части от общего количества химического элемента в почве (подвижные формы). Наиболее успешными исследователями в этом направлении выявились агрохимики, которые в течение XX века наработали солидную базу, практически проверенных, лабораторных техник изучения содержания в почве доступных для растений форм биофильных элементов [309, 310, 416, 497].

ГЛАВА 1. ТМ как компоненты и загрязнители почв

Согласно современным педогеохимическим представлениям, факт присутствия в почве металла не всегда предопределяет факт биологической значимости всей совокупности этого металла. Так как, часть ионов/атомов металла, которая прочно связана с компонентами твердой фазы почвы (например, входит в состав кристаллической решетки почвенных минералов), поэтому фактически не принимает участие в педогеохимических реакциях. Вот почему та часть ионов/атомов металла, которая прочно фиксирована почвой, не оказывает никакого влияния на почвенные процессы, педобионты и растения. В этой связи в современном почвоведении принято различать и извлекать из почвы отдельные фракции (порции) химических элементов.

1.2.4.1 Методологические трудности изучения содержания ТМ в почвах. В почвоведении химическим анализам предшествуют подготовительные манипуляции с образцами почв: высушивание, растирание, просеивание. Как результат, почвенные образцы приобретают вид, пригодный для хранения и исследования. Однако такой вид почвы, по выражению В.И. Вернадского [61], «не существует в природе». Поэтому результаты химических анализов, хотя и общепризнанны, лишь частично отображают истинные педогеохимические процессы и явления.

Исследователи, для обозначения отдельных фракций химических элементов в почве, используют разнообразную терминологию. При этом, наиболее часто применяют понятия: «соединение металла», «формы нахождения металла», «фракции металла» и т.д. [227, 244, 249]. И, несмотря на многочисленные усилия, ученым до сих пор не удалось прийти к «общему знаменателю». Поэтому в нашей работе для отображения фракций (порций) ТМ в почвах, мы будем использовать следующие понятия: 1) формы соединений металлов в почвах – при рассмотрении их отдельных фракций, 2) подвижные формы металлов в почвах – для обозначения биологической значимости этих отдельных фракций.

Как известно, ТМ в почвах образуют систему, находящуюся в состоянии хрупкого динамического равновесия, которое формируется и поддерживается многочисленными факторами. Вот почему, практически невозможно, извлечь из почвы необходимую форму соединений металла, не затронув при этом другие формы его соединений. В этой связи уместно обратиться к накопленному опыту «прикладных» химий.

Агрохимии и геохимии при исследовании почв, тепличных/оранжерейных грунтов, почвоводобных тел, а также рыхлых пород апробировали ряд экстрагентов. Их эффективность подтверждена практично: состоянием культурфитоценозов, поиском месторождений, чистотой грунтовых вод [7, 31, 164, 215, 241, 330, 390, 391, 416, 557].

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Поэтому, при определении перспективности экстрагента для извлечения ТМ из почв, следует отдать предпочтение тем реагентам с наличием прикладных откликов. Почву при этом, необходимо рассматривать как «черный ящик» и не детализировать ее процессы [171, 443, 449].

1.2.4.2 Методики изучения содержания ТМ в почвах. Первыми русскоязычными фундаментальными публикациями, посвященные методикам изучения содержания в почвах ТМ (как микроэлементов), являются работы Я.В. Пейве [386], Г.Я. Ринькиса [434] и И.Г. Важенина [307]. Авторами, для извлечения из почв подвижных форм ТМ, рекомендовались исключительно индивидуальные экстрагенты, т.е. для каждого металла и каждого типа почвы предполагалось использование единственного реагента. Такие рекомендации педогеохимически обоснованы, т.к. максимально учитывают свойства металла и характеристики почв. Полученные таким способом данные содержания подвижных форм ТМ в почвах, согласуются с результатами полевых опытов и производственной деятельности. Однако, в дальнейших исследованиях идея «индивидуальных экстрагентов» не получила широкого распространения. Основной причиной этого была чрезмерная затратность метода. Кроме того, появление новых приборов, способных определять концентрации нескольких металлов в одном растворе, также не помогло распространению метода «индивидуальных экстрагентов». Исключением является современная методика исследований форм соединений железа в почвах [77].

В настоящее время насчитывается около 50 различных методик извлечения из почв подвижных форм ТМ. Однако все они придерживаются одной общей принципиальной схемы. Сначала, навеска образца почвы (высушенного до воздушно-сухого состояния и просеянного сквозь сито 1 мм) смешивается с экстрагентом (раствор одного и/или нескольких соединений известной концентрации). При этом, строго соблюдается соотношение – почва: раствор, хотя это соотношение и колеблется в широком диапазоне – от 1:2,5 до 1:50. В дальнейшем, смесь взбалтывается 1-5 минут (вручную) или 30-60 минут (на ротаторе). После чего почвенная суспензия инкубируется от 30 минут до 18 часов, обычно при комнатной температуре. Как исключение, во время инкубации имеет место строгое соблюдение определенного температурного режима, а также проводится дополнительная обработка суспензии ультрафиолетом, электромагнитными волнами. По завершению периода взаимодействия почвы с реагентом, суспензию фильтруют. Рекомендуется также центрифугирование. Конечное определение содержания ТМ в фильтрате выполняется с соответствующего оборудования – в большинстве случаев это атомно-абсорбционные спектрофотометры различных фирм производителей.

ГЛАВА 1. ТМ как компоненты и загрязнители почв

Многообразие методик извлечения подвижных форм ТМ, хотя и удовлетворяют амбиции отдельных исследователей, значительно затрудняют получение сопоставимых результатов. Поэтому так актуальны: 1) разработка классификации методов извлечения металлов из почвы, 2) поиск универсальных и общепризнанных методик. По нашему мнению, очень удачная классификационная схема методов извлечения ТМ из почвы разработана Д.В. Ладониным [249]. Автор, все такие методы упорядочил в три группы: 1) специфические – для определения отдельных металлов; 2) одновременного выделения нескольких металлов с помощью «селективных» экстрагентов (последовательная экстракция), 3) одновременное выделение нескольких металлов – с помощью «неселективных» экстрагентов (параллельная экстракция).

Среди методов последовательной экстракции ТМ из почв заслуживают внимания схемы: А. Тессьера (A. Tessier) [713], Г. Сposito (G. Sposito) [704] и Бюро эталонов Европейского союза (European Community Bureau of Reference – BCR) [715]. Методика А. Тессьера предполагает последовательное извлечение из одной навески следующих форм соединений металлов: 1) обменные; 2) связанные с карбонатами; 3) связанные с (гидро)-оксидами Fe, Mn, Al; 4) с органическим веществом; 5) остаточная фракция. BCR была предложена трехстадийная последовательная экстракция металлов. Эта схема является упрощенной моделью системы А. Тессьера и предполагает последовательное извлечение из одной навески практически таких же форм соединений металлов.

Проведенные исследования, последовательно извлеченных ТМ в черноземах обыкновенных Донецкой и Запорожской областей (Украины) [244] и Ростовской области (РФ) [30, 314, 315] показали следующее. Основное их количество сосредоточено в остаточной фракции (40-75 %). Несколько меньше удельный вес металлов, связанных с (гидро)оксидами Fe, Mn, Al (25-35 %) и органическим веществом почвы (15-25 %).

Среди методов параллельной экстракции форм соединений ТМ в почвах перспективным для черноземных почв является использование ацетатно-аммонийного буфера с pH 4,8 (1 М CH_3CONH_4 , ААБ с pH 4,8) и раствора однонормальной азотной кислоты (1 н HNO_3). Необходимо отметить, что ацетатно-аммонийный буфер был рекомендован еще в начале XX века Д.Н. Прянишниковым [427] для извлечения из почвы подвижных форм питательных элементов. Последующие многолетние исследования показали высокую эффективность этого реагента в высокоэффективной диагностике питания растений. В 60-70-ых годах XX века ААБ с pH 4,8 был успешно апробирован для извлечения из почв подвижных форм микроэлементов и металлов.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Значимость ацетатно-аммонийного буфера было отмечено на законодательном уровне: вначале как методические рекомендации [5, 306], затем – в виде государственных стандартов [109, 110, 111, 149]. Полагается, что с помощью ацетатно-аммонийного буфера извлекаются соединения металлов, которые поглощаются растениями. При этом ААБ с pH 4,8 является реагентом комбинированного действия. Так, ионы водорода и аммония экстрагента вытесняют ионы металлов с почвенно-поглощающего комплекса. Кислая реакция среды этого буфера (pH=4,8) способствует растворению отдельных соединений и десорбции металлов с поверхности минералов. Благодаря высокой буферной емкости реагента, реакция среды во время экстракции остается постоянной, даже при исследовании образцов различных почв [249, 253, 397, 398, 423]. Исследования по применению ацетатно-аммонийного буфера в черноземных почвах Степной зоны Украины [48, 244] и сопредельных государств [30, 53, 108, 175, 423] показали высокую его актуальность при изучении содержания ТМ.

Применение однонормальной азотной кислоты (1 н. HNO_3) было рекомендовано еще в середине XX века Я.В. Пейве [386] и Г.Я. Ринькисом [434] для извлечения из почвы подвижных форм Co , а однонормальной соляной кислоты – для Cu . Эти же реагенты предлагались И.Г. Важениным [307] для экстракции из почв подвижных форм и других металлов. Дальнейшие исследования показали практическую равноценность этих реагентов с некоторым преимуществом азотной кислоты. Отмечается, что 1 н HNO_3 извлекает металлы, которые были: 1) компонентами ППК, 2) сорбированы на поверхности почвенных минералов, 3) составной частью комплексных соединений органического вещества почвы [249, 252, 253]. Проведенные исследования на черноземных почвах степи Украины [48, 244] и других стран [30, 53, 108, 175, 423], также показали высокую эффективность использования 1 н HNO_3 .

В общем, результаты исследований последних лет убедительно показали перспективность использования однонормальной азотной кислоты при изучении содержания ТМ в почвах [249, 252, 253, 396]. Способность этого реагента растворять оксиды, сульфиды, карбонаты, а также частично силикаты металлов (основные компоненты аэральской миграции ТМ), предопределяет и объясняет полученные результаты. Предложенное Ю.В. Алексеевым [6] усовершенствование методики (упаривание почвенной суспензии на водяной бане), сделало раствор реагента более «агрессивным» по отношению к почве. Полагается, что такое нововведение «выровняло» удельный вес извлекаемых металлов. Поэтому в вытяжку 1 н HNO_3 – после усовершенствования методики, переходят 75-85 % от валового содержания в почвах антропогенных аномалий.

ГЛАВА 1. ТМ как компоненты и загрязнители почв

При этом необходимо подчеркнуть, что в раствор однонормальной азотной кислоты переходит не только все количество ТМ, которое относится к подвижным формам, но и их возможный «ближайший» резерв.

Сложность процессов распределения ТМ в почвах, отсутствие общепризнанной модели этого процесса, разнообразие малосогласованных подходов в изучении форм нахождения ТМ в почвах и ряд других факторов, обусловили наличие значительного количества различных схем / систем форм соединений металлов в почве. По мнению А. Кабаты-Пендиас [186], наиболее распространенными фракциями ТМ в почвах являются: 1) ионообменные или водорастворимые, 2) специфически сорбированные (фосфатами, карбонатами), 3) связанные с органическим веществом, 4) окклюдированные окислами и гидроксидами Fe/Mn, 5) включенные в минералы. Бюро эталонов Европейского союза [715] рекомендует выделять соединения ТМ в почвах, связанных с почвенными компонентами: 1) карбонатами; 2) оксидами и гидроксидами Fe и Mn; 3) с органическим веществом почвы и сульфидами. Д.В. Ладонин [249, 253] ведущими формами соединений ТМ в почвах считал: 1) переходящие в водную вытяжку; 2) обменные катионы; 3) непрочно специфически сорбированные различными почвенными компонентами; 4) трудно-растворимые соединения; 5) связанные с оксидами/гидроксидами Fe и Mn; 7) связанные с алюмосиликатами. И.В. Кураева с соавторами [244] выделяет такие фракции ТМ в почвах: 1) водорастворимая; 2) легко-обменных ионов; 3) растворенных в слабокислой среде 4) органического вещества; 5) аморфных гидроксидов Fe, Mn, Al; 6) остаточные. Однако, несмотря на кажущееся разнообразие, схемы форм соединений ТМ в почвах очень близки между собой, и разнятся лишь деталями. Поэтому, есть насущная необходимость разработать одну общепризнанную схему подвижных форм ТМ в почвах.

Анализ публикаций за последние 10-15 лет позволяет выделить ряд тенденций в исследовании содержания ТМ в почвах. В первую очередь необходимо отметить, что с целью уменьшения сложности и снижения затратности проведения лабораторно-технических работ И.О. Минкиной и Г.В. Мотузовой с соавторами [314], разработана и предложена инновационная методика исследований ТМ в почвах, которая базируется на лабораторных манипуляциях и последующих математических расчетах. И.О. Минкиной и Г.В. Мотузовой с соавторами [314] предлагается выделять пять основных форм соединений ТМ в почвах: 1) обменные; 2) связанные с карбонатами в виде отдельных фаз; 3) связанные с несиликатными соединениями Fe, Al, Mn; 4) связанные с органическим веществом почвы; 5) прочно связанные с силикатами.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Кроме того, в первых четырех формах металлов в почвах дополнительно выделяют: а) общее количество, б) легкодоступные (легкообменные / непрочносвязанные), в) труднодоступные (труднообменные / прочносвязанные). Вначале методом последовательной экстракции извлекают и определяют часть форм соединений металлов: 1а, 1б, 2б, 3а, 4а и 5. На основании полученных результатов рассчитывают, как разность, следующих форм соединений металлов: 1в, 2б, 3б, 3в, 4б, 4в.

Использование методики И.О. Минкиной-Г.В. Мотузовой на черноземах обыкновенных Ростовской области (РФ) [30, 53] подтвердило ее эффективность при исследовании межфазного и внутрипрофильного распределения ТМ. Количество металлов различных форм соединений коррелирует с количеством металлов, которые переходят в ацетатно-аммонийный буфер и однонормальный раствор азотной кислоты.

В публикациях Ю.Н. Водяницкого [68, 69, 73, 77] была проанализирована возможность применения для исследования содержания ТМ в почвах инновационных (для педогеохимии) приборов, основанных на методах: рентгенофлуоресценции, нейтроноактивации, микрофлуоресценции, микродифракции, синхронной радиации. Используемые автором приборы уже успешно апробированы в минералогии и кристаллографии. Поэтому представляется возможным сопоставить результаты классической «мокрой» химии почв с ее минералогическими характеристиками и выделять вероятностные фазы-носители ТМ.

В ряде публикаций предлагается применение новых приборов и методов для определения содержания ТМ в различных почвах. Так, И.А. Глушко [102] предложена методика анализа почвенных вытяжек на содержание Pb, Cu и Cd методом инверсионной вольтамперометрии. Автором проведено сравнение нормативов повторяемости и точности анализа кислоторастворимых форм металлов с установленными нормативами для валовых концентраций металлов в почвах. Ф.А. Чмиленко с соавторами [563] разработана методика экстракционно-хроматографического определения ионов тяжелых металлов Cu, Cd, Co, Ni, Zn, Pb в почвах. Предложенная методика позволяет одновременно проводить определение на одной тонкослойной хроматографической пластинке до шести образцов на все эти металлы.

А.В. Чумаковым и К. Грнчаровой [564] рассмотрена возможность выделения растворимых и сорбированных форм меди методом электроультраfiltrации. В работах, выполненных под руководством Ф.А. Чмиленко [560, 561, 562], рассмотрена перспективность ультразвуковой интенсификации пробоподготовки различных генетических типов почв при определении подвижных и валовых форм металлов.

ГЛАВА 1. ТМ как компоненты и загрязнители почв

Таким образом, состав материнской почвообразовательной породы (а также в ряде случаев и грунтовых вод) предопределяет содержание натурагенных ТМ в почвах, которое окончательно формируется в процессе педогенеза. Особенности внутренней организации почвы, совместно с действием внешних факторов (климат и рельеф), обуславливают образование сложнейшей системы распределения ТМ в почвах. Эффекты миграции и аккумуляции ТМ в почвах являются результатом интегрального действия почвенных свойств (содержание гумуса, гранулометрический и минералогический составы, кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные режимы) и физико-химических характеристик металлов (ионный и окислительно-восстановительный потенциалы, электроотрицательность). Наиболее перспективным экстрагентом извлечения ТМ из черноземных почв Кривбасса является раствор однонормальной азотной кислоты (в модификации Ю.В. Алексеева).

1.3 ТМ как антропогенные загрязнители почв

1.3.1 Поступление антропогенных ТМ в почвы. Развитие современной цивилизации неразрывно связано с эволюцией навыков человека использовать химические элементы. По данным, А.И. Перельмана [390], в античном мире было известно о существовании 19 химических элементов, в том числе и четырех ТМ: Fe, Zn, Cu, Pb. В XVIII веке число используемых химических элементов возросло до 28 единиц, среди них и два «новых» ТМ: Co и Ni. В XIX веке человечество уже было знакомо с 51 химическим элементом. При этом стали дополнительно известны ТМ: Mn, Mo, Cr. В общем, на начало XX века человечество идентифицировало и стало активно использовать все десять ведущих ТМ.

Последние 150 лет все направления жизнедеятельности человека неизменно сопровождаются постоянными эмиссиями ТМ в атмосферный воздух, поверхностные и грунтовые воды, почвы [43, 101, 702]. В этой связи, В.В. Добровольский [138] утверждал о «металлизации» биосферы. Как известно, аэральные эмиссии поллютантов, в конечном итоге, седиментируются и накапливаются в почве. Поэтому уместно говорить о «металлизации» педосферы, как о символе XXI века.

1.3.1.1 Источники поступления ТМ. Все известные и возможные источники поступления антропогенных ТМ в почвы целесообразно упорядочить в три группы: агрогенные, урбаногенные, техногенные (рис. 1.4), что считается классической схемой [6, 56, 99, 115, 178, 523]

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВЬЯССА

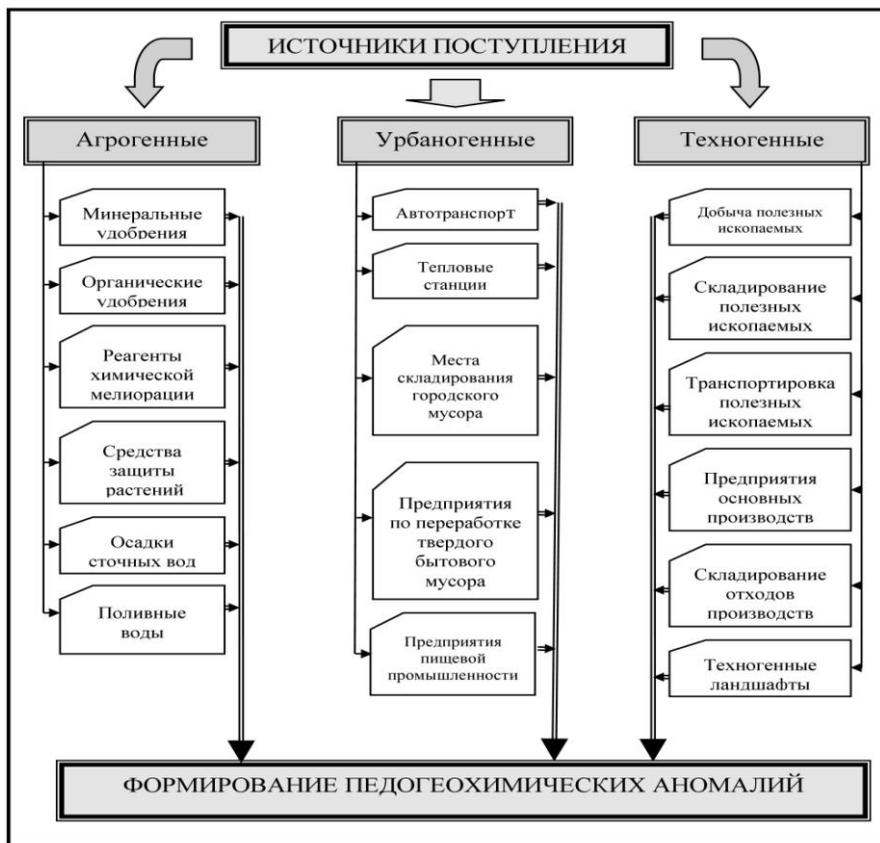


Рис. 1.4. Источники поступления антропогенных ТМ в почвы

Однако такая система упорядочивания источников поступления антропогенных ТМ в почвы характеризуется уязвимостью: ряд значимых источников эмиссий металлов имеют полигенезисный характер. Например, тепло- и электростанции производят ресурсы, необходимые как для промышленности, так и для сельского хозяйства. Одновременно они могут располагаться в непосредственной близости от селитебных зон и сельскохозяйственных земель. Вот почему так затруднительно однозначно отнести их к одному антропогенному источнику поступления металлов (или техногенному, или урбаногенному, или агрогенному). Вместе с тем, такая классификационная система позволяет понять философию процесса антропогенного вовлечения ТМ в миграционные потоки.

ГЛАВА 1. ТМ как компоненты и загрязнители почв

1.3.1.2 *Характер поступления ТМ.* Под характером поступления антропогенных ТМ в почвы мы будем понимать совокупность сведений, которые отображают ведущие характеристики этого процесса (рис. 1.5). Последовательное рассмотрение «анкеты поступления» позволяет выявить основные закономерности формирования потоков металлов.

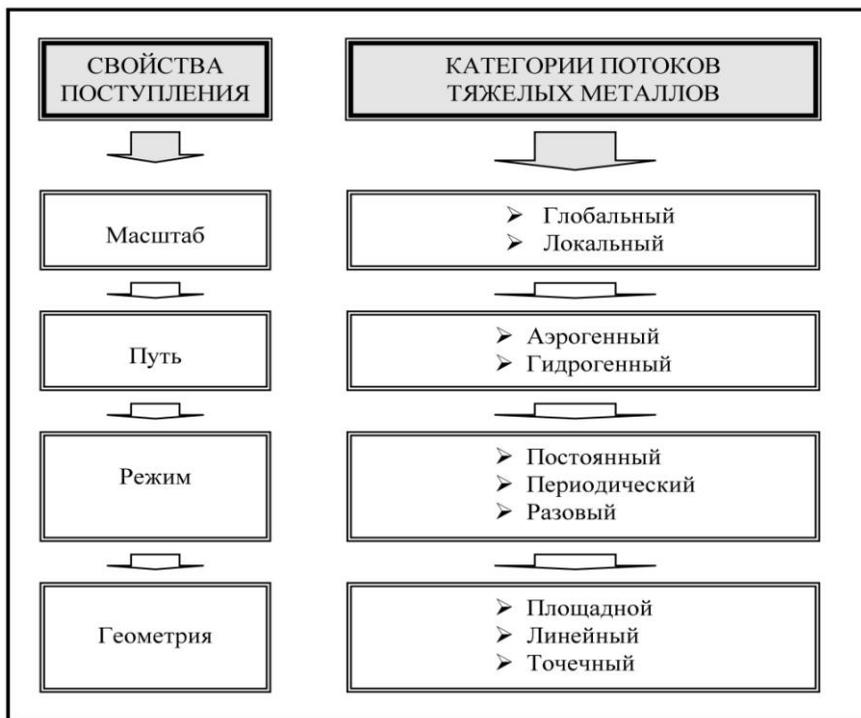


Рис. 1.5. Характер поступления антропогенных ТМ в почвы

В ранних публикациях (60-80-е годы XX века) [6, 178, 212, 214], где анализировалось загрязнение почв ТМ, исследователями, априори, предполагалось, что металлы рассеиваются в атмосфере и накапливаются в почве только в непосредственной близости от источников их эмиссий. Это вполне логично и согласуется с первыми полученными результатами. Однако в дальнейшем было доказано вовлечение металлов в масштабные воздушные потоки, которые охватывают значительные территории/акватории [75, 425, 643, 652, 702, 730]. Как пример, этими потоками объясняется наличие ТМ во льдах о. Гренландии [74, 619, 652].

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Вот почему нами полагается уместным выделять как глобальные, так и локальные потоки поступления антропогенных ТМ в почвы. При этом необходимо отметить, что глобальные потоки металлов охватывают значительные территории суши (практически всю площадь Северного полушария) и формируют общебиосферный запас (пул) этих поллютантов. Как результат, глобальные потоки обуславливают практически одинаковые уровни седиментации антропогенных ТМ в почвы. В то время, как локальные потоки металлов образуются рядом с источниками их поступления (7-15 км, максимум – 25-30 км) и содержат в своем составе до 70 % аэральных металлов. Поэтому такие потоки в каждом промышленном регионе различаются по составу и по количественным характеристикам.

Первые 40-50 лет начального периода изучения антропогенных ТМ в почвах принималась во внимание аэральная седиментация металлов, т.е. аэрогенный путь их поступления в почву. Актуальность такого подхода подтверждается результатами многолетних исследований. Однако в последние 10-15 лет стали появляться публикации, где анализируются гидrogenные потоки антропогенных ТМ в почвы [70, 74, 126, 471]. При этом, вначале, как источник металлов, принимались во внимание только поливные воды, которые содержат в своем составе чрезмерное количество этих элементов. Со временем стали уделять внимание и поступлению металлов в почвы вместе с гидrogenными потоками, которые формируются в грунтовых водах в местах размещения гидротехнических сооружений (хвостохранилищ, шламохранилищ, отстойников) [38, 74, 385]. Металлы, попав в грунтовые воды, мигрируют на значительные расстояния и могут выклиниваться на дневную поверхность. Кроме того, в случае неглубокого залегания загрязненных грунтовых вод и наличия выпотного водного режима, возможна восходящая миграция металлов.

В общем, целесообразно выделять два основных пути поступления антропогенных ТМ в почвы: аэрогенный (с атмосферными выпадениями) и гидrogenный (с загрязненными грунтовыми водами). Режимы и геометрия действия, свойства их поступления, упорядочиваются в классические категории потоков.

1.3.1.3 Формы поступления ТМ. Вполне логично предположить, что в почву антропогенные ТМ могут поступать в жидкой, газообразной и твердой формах. Однако, эта классическая схема, многократно использовавшаяся в многочисленных инвайронментальных исследованиях, не учитывает основные педогеохимические особенности седиментации металлов в почвы. Нами полагается, что формы поступления антропогенных ТМ в почву принципиально различны для аэрогенных и гидrogenных потоков (рис. 1.6).



Рис. 1.6. Формы поступления антропогенных ТМ в почвы

Основу аэрогенной седиментации металлов составляют аэрозольные взвеси, которые сформировались с участием высокодисперсных минералов различного генезиса: натурагенного, натурагенно-антропогенного, антропогенно-натурагенного, антропогенного. Гидрогенные потоки представлены классическими для педогеохимии формами миграции металлов: взвесью, коллоидным и истинным растворами. Все эти формы, безусловно, присутствуют при выклинивании грунтовых вод на дневную поверхность.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Также необходимо отметить, что в случае восходящей миграции грунтовых вод, доминирующими формами поступления металлов будут коллоидный и истинный растворы. В большинстве случаев аэрогенное поступление ТМ значительно превышает значения гидрогенных потоков. Так, аэральные эмиссии пыли формируют до 90 % седиментации металлов в почвы горно-металлургических регионов мира [98, 99, 652, 702].

1.3.2 Накопление антропогенных ТМ в почвах. Регулярные и интенсивные эмиссии антропогенных ТМ в окружающую среду предопределили формирование педогеохимических аномалий. При этом, в подавляющем большинстве случаев, выявлено повышенное, в сравнении с контрольными (кларковыми) значениями, содержание металлов (положительные аномалии). Кроме того, на отдельных территориях концентрации некоторых металлов ниже контроля (отрицательные аномалии). Качественные и количественные характеристики антропогенных аномалий определяются видом хозяйственной деятельности человека.

1.3.2.1 ТМ в почвах агроландшафтов. Сельскохозяйственное производство в последние 50-75 лет, активнейшим образом использует все достижения химии своего времени. В почвы вносятся: минеральные и органические удобрения, мелиоранты известкования и гипсования, а также препараты химической защиты растений [65, 160, 594, 679]. Эти реагенты содержат ТМ [47, 352, 508], что и формирует агрогенный поток металлов.

Анализ публикаций показал [194, 245, 310, 346, 424], что одновременно с применением условно-средних доз минеральных удобрений (50 кг д.в. на га) в почвы поступает (мг/м^2 в год^{-1}): Mn – 0,5-10; Zn – 0,2-5,0; Ni – 0,05-6,0; Pb – 0,05-4,0; Cd – 0,005-2,0. При этом, среди удобрений максимально насыщены металлами фосфорные удобрения. Внесение навоза крупного рогатого скота (в дозах 500 т/га) обуславливает формирование более интенсивного потока металлов в почвы (мг/м^2 в год^{-1}): Mn – 30-50; Zn – 20-50; Ni – 0,5-3,5; Pb – 0,5-2,0; Cd – 0,05-1,0 [310, 424]. Использование мелиорантов гипсования и известкования также является источником поступления в почвы агрогенных ТМ [113, 195, 424].

Рассматривая содержание ТМ в почвах агроландшафтов, необходимо подчеркнуть, что их количество определяется не только поступлением, но и выносом с растениеводческой продукцией [31, 136, 245, 290, 310]. Анализ результатов балансовых расчетов [195, 197, 352, 508] процессов поступления/выноса металлов показал следующее. Интенсивность извлечения ТМ из почв агроэкосистем значительно превышает уровни их суммарного поступления с минеральными/органическими удобрениями и мелиорантами. Поэтому в ближайшие 50-100 лет в почвах агроландшафтов не произойдет значительного накопления ТМ.

ГЛАВА 1. ТМ как компоненты и загрязнители почв

Внесенные в почву минеральные и органические удобрения, а также мелиоранты гипсования и известкования, оказывают определенное опосредованное влияние на педогеохимические условия распределения ТМ. Так, внесенные в почву минеральные удобрения, совместно с обработкой почв, интенсифицируют процессы внутрипочвенного выветривания и трансформации минералов [194, 195]. Как известно, внутрипочвенное выветривание – это мощнейший процесс, благодаря которому химические элементы, прочно связанные с кристаллической решеткой первичных минералов, переходят в менее фиксированное состояние [608, 706]. Поэтому усиление этого процесса существенным образом влияет на динамическое квазиравновесие межфазного распределения ТМ.

Поступление в почвы органических удобрений обогащает агроландшафты гумусовыми веществами, биологически активными соединениями, а также биофильными элементами. Поэтому этот агрохимический прием значительно повышает показатели почвенного плодородия, что закономерно усиливает вынос ТМ с растениеводческой продукцией. Гипсование и известкование, как технологии химической мелиорации земель, предполагает создание определенного кислотнo-щелочного режима, что существенным образом изменит степень подвижности большинства ТМ. В результате закономерно увеличится/уменьшится интенсивность поступления металлов в агрокультуры [4, 142, 192, 287].

Средства химической защиты растений (пестициды) – это уже неизменный атрибут современного высокоэффективного сельскохозяйственного производства. Применяемые в 50-60 годах XX века, некоторые пестициды содержали в своем составе высокотоксичные ТМ – Cd, Pb и Hg. В результате неконтролируемого их использования произошло чрезмерное накопление этих металлов в почвах, что стало причиной серьезных инвайронментальных последствий. Однако в дальнейшем были приняты законодательные акты, которые исключили возможность поступления ТМ в почву вместе с пестицидами [309, 556, 706]. Поэтому в настоящее время средства химзащиты растений представляют опасность, как источник поступления ТМ в почвы, лишь в местах неупорядоченного складирования неиспользованных запасов этих реагентов.

Поливные воды также являются источником поступления антропогенных ТМ в почвы аграрных регионов, где для возделывания сельскохозяйственных растений требуется орошение. В случае использования чрезмерно загрязненных поливных вод они формируют неконтролируемую эмиссию металлов. Так, использование для ирригации условно чистой воды формирует следующие уровни поступления ТМ в почвы ($\text{мг/м}^2 \text{ в год}^{-1}$): Zn – 90-180; Cu -95-80; Pb – 20-35; Cd – 0,05-1,8 [26, 282].

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Аграрное производство, начиная с античных времен (подвиги Геракла), рассматривается как удобный полигон утилизации отходов цивилизации: осадок сточных вод, золы и шлаков, фосфогипса, пиритовых огарков, шламы/хвосты. При этом, априори, предполагалось, что эти антропогенные субстраты обладают физическими и физико-химическими свойствами, которые положительно повлияют на почвенное плодородие. Однако, такие «инновационные» реагенты содержат в своем составе значительное количество ТМ [310, 545, 556]. Поэтому бесконтрольное их внесение формирует еще один агрогенный поток ТМ в почвы сельхозугодий.

Среди известных отходов цивилизации, как мелиорантов агропочв, актуальны осадки сточных вод [36, 178, 292, 398]. Это обуславливается, с одной стороны, значительным количеством их ежегодного накопления на станциях утилизации коммунальных сточных вод. С другой стороны, осадки сточных вод – это прекраснейшие органические удобрения, которые способны значительно повысить уровни почвенного плодородия. Однако, как показал анализ научных публикаций последних лет, даже при соблюдении существующих нормативов, они существенным образом повышают содержание ТМ в почвах агроландшафтов [242, 310, 396].

1.3.2.2 ТМ в почвах урболандшафтов. Современные города характеризуются масштабными процессами трансформации почвенного покрова. В результате их почвы теряют природное строение. Кроме того, они накапливают в себе значительное количество различных урбогенных поллютантов [13, 58, 83, 414, 580]. При этом, выделение обособленных источников поступления антропогенных металлов в почвы сопряжено с определенными трудностями методологического характера. Как способ решения проблемы, предполагалось использование принципов «приоритетности». Поэтому в дальнейшем рассматривались только почвы «классических» урболандшафтов, где отсутствует влияние крупных предприятий.

Анализ публикаций [98, 152, 191, 231, 335, 399, 503] показал, что в почвах городов регулярно выявляются факты накопления ТМ. Концентрации Fe, Mn, Zn, Ni, Cu, Pb, Cd, в среднем, в 1,5-5,5 раза превышают контрольные значения. Феномен аккумуляции металлов в этих почвах имеет четко выраженный, очаговый характер, и сложную геоархитектонику. На процессы накопления ТМ в почвах урболандшафтов существенное влияние оказывает структурно-функциональная организация города, т.е. каждая зона городской территории имеет свои закономерности качественных и количественных характеристик содержания металлов [152, 207, 231, 347, 521, 550]. Максимальные уровни накопления металлов выявлены в промышленной и транспортной зонах городов. Средние уровни концентраций металлов характерны для почв селитебной зоны городов.

ГЛАВА 1. ТМ как компоненты и загрязнители почв

Также установлено, что минимальное урбаногенное поступление металлов, выявлено в почвах рекреационной и сельскохозяйственной зон. При этом в ряде случаев, в почвах этих зон наблюдается пониженное содержание ТМ [13, 335, 605].

В настоящее время городской транспорт является значимым источником поступления ТМ в почвы городов [13, 177, 220, 269, 426]. В почвах, прилегающих к автодорогам общегородского значения, выявлено накопление Pb, Cu, Ni, Zn. Содержание этих металлов в 3-9 раз превышает контрольные значения. Ширина полосы загрязнения в среднем составляет 40-50 м. Железнодорожные станции и пути сообщения также являются источником ТМ. В почвах, расположенных вблизи этих объектов, содержание Fe, Mn, Zn, Ni, Cu, Pb и Cd в 2,5-5,5 раза выше контроля.

Как известно, современный город продуцирует значительное количество твердых бытовых отходов (ТБО) [13, 220, 414, 580]. Складирование ТБО на полигонах рассматривается как наиболее оптимальный вариант их утилизации. Однако, несовершенство и не соблюдение технологий их хранения, обуславливают формирование еще одного источника поступления ТМ в почвы урболандшафтов. Поэтому в городских почвах, расположенных рядом с полигонами ТБО, содержание Fe, Mn, Zn, Ni, Cu, Pb и Cd в 5-15 раз превышает условную норму [89, 507].

В последнее время городские почвы регулярно становятся «научным полигоном», где апробируются инновационные технологии исследования содержания ТМ. Этому явлению способствовало априорное признание значимости этих почв для здоровья жителей городов. Кроме того, урбоэдафотопы находятся недалеко от научных центров. В ряде публикаций [71, 73, 100, 280] предлагается выявление ареалов загрязненных почв по их магнитной восприимчивости, что основано на проведении капнометрических измерений. В отдельных исследованиях [251] рассматривается изотопный состав почвенного свинца как перспективный индикатор, который позволяет выявить удельный вес антропогенного фактора в содержании этого металла в почвах города. Кроме того, этот метод также позволяет идентифицировать источники поступления металла в почвы и их долевое участие в загрязнении отдельных городских территорий. Также предлагается использовать факторный анализ для выявления возможного участия различных геохимических факторов в содержании ТМ в почвах городов [520]. Актуальным, но окончательно не решенным, остается вопрос распределения ТМ в системе «Выбросы – атмосферный воздух – почвы городов» [13, 414, 580]. К большому сожалению, единичные, разрозненные и а-системные публикации лишь в общих чертах касаются этой проблемы.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

1.3.2.3 ТМ в почвах техноландшафтов. В сравнении с ранее рассмотренными территориями, техногенные ландшафты характеризуются наибольшей интенсивностью деградации почвенного покрова. Практически, на всей площади этих ландшафтов отсутствует полнопрофильная естественная почва [13, 142, 230]. В этой связи уместно говорить о формировании поверхностных почвоподобных тел, которые в основном представлены: скальпированными в разной степени природными почвами, искусственно созданными почвами – за счет нанесения гумусосодержащей массы (реплантоземы), горными породами с признаками начального почвообразования (эмбриоземы) [13, 230]. Также необходимо отметить, что в большинстве случаев такие почвоподобные тела насыщены разнообразными химическими соединениями (поллютантами).

В конце XX века, а также в начале XXI века неоднократно предпринимались попытки провести сравнительный анализ техногенных источников поступления ТМ в окружающую среду, а также выявить долевое участие этих источников в эмиссиях металлов [4, 6, 38, 43, 56, 66, 513]. Однако до сих пор не получен однозначный и общепризнанный ответ на этот сложный вопрос. Поэтому в настоящее время можно говорить лишь о тенденциях ранжирования техногенных эмиссий ТМ.

Анализ научных публикаций [56, 74, 98, 247] показал, что в почвы техногенных ландшафтов ТМ поступают с выбросами предприятий: цветной и черной металлургии; теплоэнергетики; машиностроения; горной и горнорудной и химической промышленности. Ведущим путем поступления металлов является их аэральная эмиссия. Интенсивность седиментации ТМ в почвы обратно пропорциональна расстоянию от источников выбросов – максимальная плотность выпадения металлов происходит на удалении 2-5 км от источника [27, 76, 206, 490, 520].

Результаты многолетних исследований свидетельствуют, что в почвах техногенных ландшафтов всех промышленных регионов мира выявлено чрезмерное содержание ТМ. Ужесточение природоохранного законодательства в развитых странах Западной Европы, США, Канады и Японии обусловили уменьшение эмиссии металлов в окружающую среду. Это подтверждается результатами исследований химического состава льда о. Гренландия [74, 604, 619, 641]. Поэтому в настоящее время наиболее мощное загрязнение почв металлами происходит в странах, чьи экономики развиваются: Китай, Индия, Бразилия, страны бывшего Советского Союза [13, 45, 54, 147, 425, 645, 725].

Исследователями отмечается, что в почвах техногенных ландшафтов, сформированных предприятиями цветной металлургии, сформированы педогеохимические аномалии с повышенным содержанием ТМ [223, 238].

ГЛАВА 1. ТМ как компоненты и загрязнители почв

Качественные и количественные характеристики таких аномалий определяются «специализацией» этих предприятий. Так, в почвах территорий, прилегающих к Побужскому ферроникелевому комбинату (Украина) [586], содержание металлов превышает контроль: Ni – в 100 раз, Cd Zn – в 5-10 раз, Cu и Pb – в 1,5-2,5 раза. Под влиянием Константиновского свинцово-цинкового комбината (Украина) [586] концентрации в почвах выше контроля: Zn – в 100-150 раз, Pb – в 20-70 раз, Cd и Cu – в 10-30 раз, Ni – 1,5-2,5 раза. Аналогичные закономерности выявлены под влиянием других предприятий цветной металлургии [223, 238, 641, 725].

Существенное загрязнение почв происходит в местах размещения предприятий черной металлургии. В Украине их сосредоточение максимально в Днепропетровской и Донецкой областях, где более 50 лет функционируют около 20-ти металлургических комбинатов [27, 45, 54, 536]. Поэтому в почвах Донецко-Днепропетровского региона регулярно фиксируется интенсивное накопление ТМ. В этих почвах концентрации металлов превышают контрольные значения: в 50-20 раз (Zn и Cu), в 3-10 раз – (Ni, Pb и Cd), в 2-5 раз (Fe и Mn) [79, 80-82, 206, 476, 477, 540, 543].

В других металлургических регионах мира выявлены аналогичные закономерности формирования педогеохимических аномалий с повышенным содержанием ТМ [51, 116, 150]. Важно отметить, что предприятия черной металлургии характеризуются определенными особенностями, которые существенно влияют на характер эмиссий ТМ. Так, на некоторых металлургических и горно-обогатительных комбинатах до сих пор эксплуатируются агломерационные установки, которые являются мощнейшим источником аэральных эмиссий техногенной пыли и техногенных металлов. Однако в последнее время наметилась общемировая тенденция уменьшения использования такой технологии [22, 45, 54].

Истощение высококачественных рудных запасов предопределило переход с подземной (шахтной) добычи руды на поверхностную (карьерную) добычу, с последующим ее обогащением. В результате формируются дополнительные источники аэральной эмиссии ТМ в окружающую среду: буровзрывные работы, транспортировка и обогащение руды, пыление открытых поверхностей техногенных ландшафтов (отвалов горных пород, хвостохранилищ) [22, 45, 54, 385].

Современное горно-обогатительное производство предусматривает эксплуатацию особых гидротехнических сооружений (хвостохранилищ), где хранятся отходы обогащения. Хвосты представляют собой мелкодисперсную рудную массу, которая транспортируется в форме водной взвеси [38, 385]. Несмотря на противодиффузионные мероприятия, воды хвостохранилищ поступают в грунтовые воды, загрязняя их ТМ.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

В дальнейшем эти металлы, мигрируя с подземными потоками, могут попадать в почвы. Поступление ТМ с грунтовых вод в почвы может происходить: а) при их выклинивании на дневную поверхность, б) с их восходящим потоком по капиллярной кайме горных пород [95, 166, 286].

В общем, хвостохранилища формируют дополнительный и мощнейший гидрогенный поток ТМ в почвы прилегающих территорий. Например, одно действующее хвостохранилище железорудного горно-обогатительного комбината обуславливает поступление в грунтовые воды 200-600 тыс. м³ высокоминерализованных вод, где концентрации металлов в 5-50 раз превышают их кларковые значения [38].

1.3.3 Распределение антропогенных ТМ в почвах. Поступившие в почву антропогенные ТМ принимают участие практически во всех педогеохимических процессах (рис. 1.7).

Педогеохимические процессы с участием антропогенных ТМ начинаются в почвенном профиле, где они частично трансформируются в мобильные формы и соединения. В дальнейшем металлы частично взаимодействуют с твердой фазой почвы, а частично мигрируют с током воды в пределах почвенного профиля и катены. Как результат – формируется новая система распределения антропогенных и натурагенных ТМ в почвах, которая находится в динамическом квазиравновесии.

1.3.3.1 ТМ в почвенном растворе. Как известно, почвенный раствор это то место, где соприкасаются и активно взаимодействуют остальные компоненты почвы: минеральные и органические соединения, микроорганизмы, корни растений и педобионты, а также почвенный воздух. Кроме того, почвенный раствор представляет собой сложнейший конгломерат разнообразных соединений как результат педогеохимических реакций, которые в свою очередь, очень чутко реагируют на любые внешние изменения. В такой педогеохимический «котел»/«реактор» и попадают антропогенные ТМ (рис. 1.7, табл. 1.3).

Таблица 1.3

Динамика форм нахождения ТМ в жидкой фазе почв при загрязнении

Тип почвы	Почва	Формы нахождения металлов		Ссылка
		Zn	Cu	
Чернозем обыкновенный на лессах	УЧЗ	Zn ²⁺ – 85 %	Cu(OH) ₂ – 61 % Cu ²⁺ – 35 %	[163]
	ТЗЗ	Zn ²⁺ – 70-80 % ZnФК – 17-22 % ZnSO ₄ – 2,2-3,8 %	Cu ²⁺ – 28-60 % CuOH ⁺ – 25-38 % Cu(OH) ₂ – 4-20 %	[243]

Примечания. УЧЗ – условно-чистая почва, ТЗЗ – техногенно-загрязненная почва.
ФК – фульвокислота.

ГЛАВА 1. ТМ как компоненты и загрязнители почв

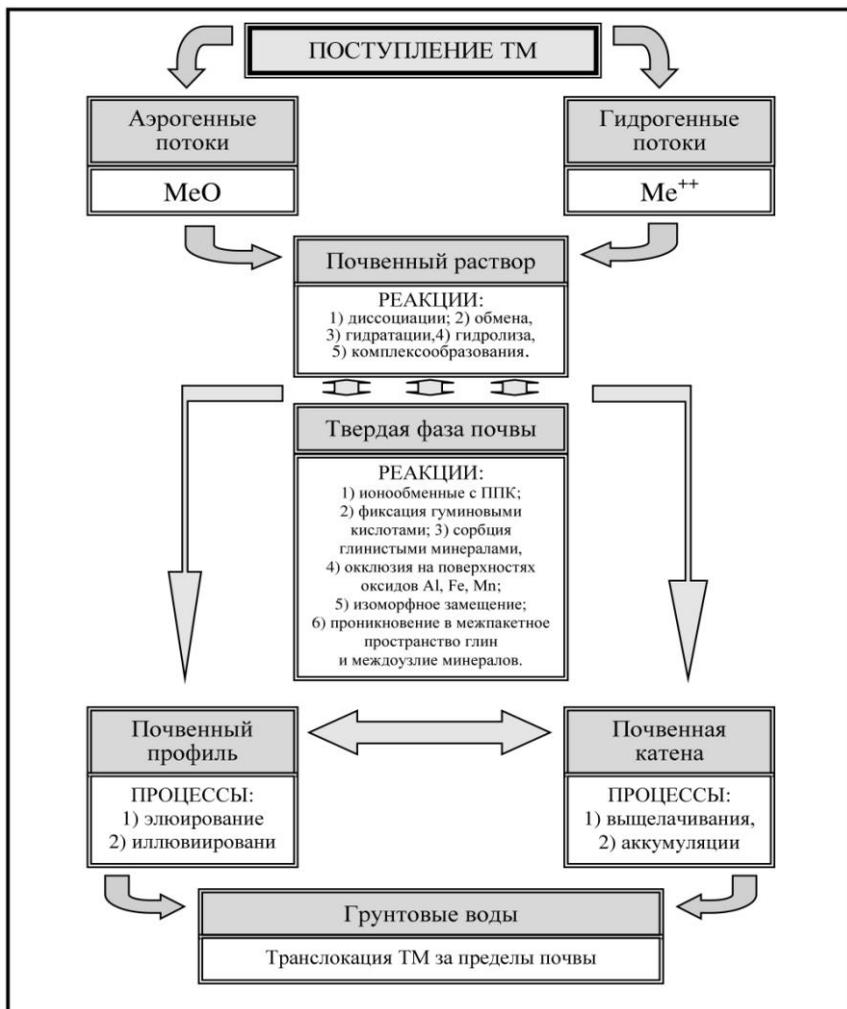


Рис. 1.7. Схема распределения антропогенных ТМ в почвах

Выявление (определение) форм нахождения химических элементов в почвенном растворе чрезвычайно актуальная и сложная задача, одновременно. Использование методов математического моделирования представляется наиболее эффективным способом ее решения. В этой связи нельзя не отметить успехи школы Э.Я. Жовинского, представители которой плодотворно работают в этом направлении [163, 164, 165, 243].

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Как показали результаты моделирования (табл. 1.2), цинк в черноземах обыкновенных на лессах, которые находятся в условно чистой зоне, в почвенном растворе представлен ионными формами – до 85 %. Также установлено, что поступление антропогенных поллютантов изменяет формы нахождения этого металла. Ионная форма цинка, хотя и остается доминирующей, уменьшает свой удельный вес до 70-80 %. Кроме того, появляются новые формы металла, которые связаны с фульвокислотами (до 22 %) и сульфатами (до 3,8 %), в условно чистых черноземах обыкновенных на лесах медь представлена в почвенном растворе в форме гидроксидов (61%) и ионов (35 %). На техногенно-загрязненных территориях формы нахождения этого металла кардинально меняются: доминируют ионная (до 60 %) и гидроксо (до 38 %) формы.

1.3.3.2 ТМ в твердой фазе почвы. Общеизвестно, что твердая фаза почвы – это педогеохимическая матрица, где сосредоточена основная масса всех химических элементов. Использование специальных вытяжек позволяет выявить закономерности распределения ТМ в этой фазе почвы.

Проведенный анализ использования методов последовательной экстракции (определения форм металлов из одной навески) по А. Тессьеру, на черноземах обыкновенных Ростовской области (РФ) [30] выявил следующее. В незагрязненных образцах почв наибольшее количество Zn, Cu и Pb было во фракциях, связанных с Fe-Mn оксидами и органическим веществом и в остаточной фракции. Суммарно в них находилось от 94 % (Pb) до 97 % (Zn). Искусственное внесение в почвы 300 и 2000 мг/кг металлов изменило их распределение. У Zn уменьшился удельный вес остаточной фракции и, особенно фракции, связанной с органическим веществом. Одновременно увеличилось его количество, связанного с Fe-Mn оксидами. Кроме того, снизился удельный вес этих трех фракций с 97 % до 88 %. У Cu закономерности межфракционного распределения, при искусственном внесении металла в черноземы обыкновенные, аналогичны Zn. При минимальном загрязнении Pb выявлено уменьшение удельного веса остаточной фракции и увеличение количества металла во фракциях, связанных с Fe-Mn оксидами и органическим веществом. В случае максимального загрязнения Pb структура распределения металла повторяет закономерности, которые были выявлены у контрольных образцов.

Исследования распределения Zn, Cu и Pb в черноземах обыкновенных, находящихся в зоне влияния Новочеркасской ГРЭС, показали несколько иные закономерности [30]. В первую очередь необходимо отметить, что ведущие фракции металлов (связанные с Fe-Mn оксидами и органическим веществом, а также остаточная) стали менее значимыми для их фиксации.

ГЛАВА 1. ТМ как компоненты и загрязнители почв

Кроме того, суммарный удельный вес этих фракций уменьшился: у Zn – с 97 % до 78 %, у Cu с 96 % до 87 %, у Pb с 94 % до 82 % [30]. Изменения распределения антропогенных ТМ в черноземах обыкновенных обусловлены уменьшением количества металлов в остаточной фракции. Также возросло количество металлов, связанных с карбонатами: у Zn – с 2 % до 14 %, у Cu – с 3 % до 98 %, у Pb – с 4 % до 13 %.

Исследование фракционного состава Zn, Ni, Pb и Cd – по методу Г. Сposito, в лугово-черноземных почвах Курской области (РФ) показало следующее [162]. В зоне минимального антропогенного поступления металлов в почву (1200 м от границы Курского завода «Аккумулятор») ведущими фракциями металлов являются: органическая, карбонатная, связанная с оксидами Fe и Mn, а также остаточная. Вместе эти фракции содержат от 95 % (Cd) до 99,9 % (Pb). В зоне максимального антропогенного поступления металлов (200 м от завода) эти же фракции являются доминирующими по количеству накопленных металлов: от 99,7 % (Ni) до 99,9 % (Pb). Увеличение интенсивности загрязнения незначительно отразилось на фракционной структуре металлов. Так, валовые концентрации Zn в лугово-черноземных почвах увеличились в 2 раза. При этом его фракционная структура практически не изменилась, за исключением карбонатной фракции: ее удельный вес увеличился с 37 % до 41 %. Валовое содержание Ni в почвах второго участка также увеличилось, в среднем, в 2,3 раза. Одновременно увеличился удельный вес фракции металла, связанного с оксидами Fe-Mn с 33 % до 53 %. В то время, как количество Cd в загрязненных лугово-черноземных почвах, связанного с органическим веществом и карбонатами, уменьшилось с 19 % до 7,7 % и с 26 % до 19 %, соответственно. Валовые концентрации Pb в почвах второго участка увеличились максимально в 4,7 раза, что обусловило увеличение количества фракции металла, связанной с карбонатами с 59 % до 69 % и уменьшение остаточной фракции с 24 % до 12 %.

Практические аналогичные изменения фракционного состава ТМ были установлены и другими исследователями: М.С. Паниным в темно-каштановых почвах Семипалатинского Прииртышья (Республика Казахстан) [366, 367]; Е.М. Никифириной и Н.Е. Кошелевой [348] в дерново-подзолистых Подмоскovie (РФ); И.О. Плехановой и В.А. Камбушевой [397] в дерновых почвах Подмоскovie (РФ); Д.В. Ладониным с соавторами [249, 250, 253] в черноземе выщелоченном Тульской области (РФ).

Анализ результатов использования общепризнанных параллельных экстрагентов (определение металлов из нескольких навесок с помощью аммонийно-ацетатного буфера с pH 4,8 и одномолярного раствора азотной кислоты) в черноземных почвах степи позволил выявить следующее.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

В черноземах обыкновенных Луганской области (Украина), которые находятся в «классическом» аграрном использовании, ацетатно-аммонийный буфер извлекает: Mn – 14,8 %, Zn – 3,0 %, Ni – 3,4 %, Cu – 2,1 % и Pb – 12,9 % от их валового содержания. При этом, в раствор одномолярной азотной кислоты переходит значительно большее количество металлов: Mn – 48 %, Zn – 17 %, Ni – 29 %, Cu – 35 % и Pb – 42 % [48].

Исследования, проведенные с этими же реагентами на черноземах обыкновенных Запорожской области (Украина) [551] и Ростовской области (РФ) [53], показали близкие результаты. Логично предположить, что более интенсивное поступление антропогенных ТМ в почвы обуславливает свои особенности перехода металлов в параллельные экстрагенты. Так, из гидрогенно-загрязненных черноземов обыкновенных Донецкой области (Украина) ацетатно-аммонийным буфером извлекаются (% от валового содержания): 0,04 – Fe, 1,9 – Mn, 7,5 – Zn, 0,2 – Ni, 0,2 – Cu, 15,3 – Pb [86]. При этом, в сравнении с контролем, удельный вес извлекаемых Pb и Zn незначительно возрос, тогда как, Mn, Ni, и Cu – значительно уменьшился. Одновременно установлено, что в раствор однонормальной соляной кислоты (как аналога азотной) из этих же почв переходит: Fe – 0,2 %, Mn – 23 %, Zn – 30 %, Ni – 0,5 %, Cu – 1,6 % и Pb – 59 % от их валового количества [86]. Использование ацетатно-аммонийного буфера и однонормальной азотной кислоты на черноземах обыкновенных Воронежской области (РФ) [108], которые подвергаются агрогенному загрязнению, показало результаты, сопоставимые с ранее рассмотренными данными [48, 53, 551]. Одни металлы (Ni, Cu) более интенсивно переходили в эти экстрагенты, тогда как другие (Mn, Zn, Pb) – менее интенсивно.

Необходимо отметить информативность раствора 1 н HNO_3 , как перспективного экстрагента при исследовании агрогенно загрязненных черноземных почв. Отмечается, что в раствор этого реагента из дерновых почв, загрязненных осадками сточных вод, переходит значительное количество ТМ [396]. Причем с увеличением дозы внесения этих мелиорантов в почвы удельный вес кислоторастворимых форм металлов возрастает. Так, при внесении в почвы 100 т/га ОСВ в эту фракцию перешло: 28 % Zn, 20 % Ni, 28 % Cu, 31 % Pb и 50 % Cd (от их валового содержания). При дозе ОСВ 600 т/га удельный вес кислоторастворимых форм металлов составил: у Zn – 71 %, у Ni – 54 %, у Cu – 64 %, у Pb – 60 %, у Cd – 78 %.

Как нами ранее отмечалось, разработанный Т.М. Минкиной и Г.В. Мотузовой [314] метод исследования подвижных форм ТМ, который основывается на последовательных селективных экстракциях и расчетах, позволяет получить педогеохимически обоснованную картину фракционно-группового состава ведущих соединений металлов в почвах.

ГЛАВА 1. ТМ как компоненты и загрязнители почв

Использование этого метода на антропогенно загрязненных почвах подтвердило его перспективность. В черноземах обыкновенных Ростовской области (РФ), которые подвергаются минимальному воздействию, преобладают прочносвязанные формы соединений ТМ, чей удельный вес изменяется от 88 % (Pb) до 95 % (Cu) [315, 317]. В случае моноэлементного загрязнения этих почв (модельный эксперимент) удельный вес всех исследованных металлов существенно уменьшился: у Zn – с 90 % до 68 %, у Cu – с 95 % до 73 %, у Pb – с 88 % до 72 %. Полиэлементное загрязнение этих же почв обусловило, практически, аналогичные закономерности трансформации фракционно-группового состава металлов.

Проведенные полевые исследования черноземов обыкновенных Ростовской области (РФ), которые находятся в зоне минимального антропогенного воздействия, также выявили преобладание прочносвязанных форм соединений ТМ. Однако их удельный вес, в сравнении с условным контролем (незагрязненные почвы), несколько меньше и составляет 89-90 % от их валового содержания [315]. Непрочносвязанные соединения в малозагрязненных черноземах обыкновенных были представлены металлами, которые сорбированы на: карбонатах (38-76 % от содержания в группе), (гидро)оксидах Fe-Mn (15-50 %). В то время, как прочносвязанные соединения сформированы за счет взаимодействия металлов с (гидро)оксидами Fe (10-17 %) и силикатами (72-74 %). На мониторинговых участках, которые испытывают максимальные уровни антропогенного воздействия, происходит возрастание удельного веса непрочносвязанных соединений металлов в черноземах обыкновенных: Mn – с 11 % до 23 %, Ni – с 10 % до 26 %, Cd – с 10 % до 41 %. Одновременно в почвах происходит перераспределение в пределах внутригруппового состава ТМ. В непрочносвязанных соединениях, у всех исследованных металлов, отмечается возрастание удельного веса на 5-10 % комплексных соединений и специфически сорбированных на карбонатах. В прочносвязанных соединениях увеличилось количество металлов, которые удерживаются (гидро)оксидами Fe. Следовательно, антропогенные металлы практически не проникают в почвенную минералогическую матрицу.

В серии работ Ю.Н. Водяницкого [67, 68, 73] рассматривается возможность использования современных физико-химических методов анализа для изучения ТМ в почвах. Автором предпринимаются попытки установления форм соединений и минералогических фаз носителей антропогенных металлов. При этом, отмечается, что наиболее устойчивыми формами соединений Pb являются фосфаты (пироморфиты). В то время, Zn в антропогенно загрязненных почвах выявляется в составе франклинита, виллемита и гемиморфита.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

1.3.3.3 ТМ в почвенном профиле и педогеохимической катене. Несмотря на наличие научного интереса, чрезвычайно мало обстоятельных научных публикаций, где рассматриваются распределение антропогенных ТМ в пределах почвенного профиля и педогеохимической катены.

Изначально исследователями предполагалось, что металлы будут накапливаться исключительно в верхнем гумусово-аккумулятивном горизонте почвы [6, 98, 178]. Основанием для этого тезиса послужили результаты исследований, которые указывали на высокую сорбционную способность почвы и низкую педогеохимическую активность металлов-поллютантов. Также отмечается, что выявление закономерностей распределения металлов в пределах почвенного профиля различных элементов рельефа сопряжено со значительными организационными и финансовыми затратами. Вот почему в большинстве публикаций 70-90-ых годов XX века внимание ученых было сфокусировано исключительно на верхнем слое почвы: 0-5 см, 0-10 см и 0-20 см [43, 101, 137].

Однако, как показали исследования последних 10-15 лет, антропогенные ТМ способны мигрировать на значительную глубину почвенного профиля. Интенсивность этого процесса зависит от совместного действия следующих факторов: минералогических и геохимических характеристик аэральных седиментов, свойств почв, гидрологических условий местности и методик исследований [55, 58, 223, 332]. В этой связи, можно спрогнозировать, что ТМ, поступившие в почву в виде антропогенных минералов, в условиях промывного типа водного режима, способны очень интенсивно мигрировать в пределах малогумусового почвенного профиля. Использованием при этом «мягких» вытяжек позволяет наиболее информативно изучить этот процесс [117, 223, 471, 571]. Основным методом выявления особенностей распределения антропогенных ТМ по почвенному профилю является сравнение концентраций металлов в почвообразующей горной породе и в генетических горизонтах [6, 55, 126]. Имеют место попытки расширить перечень используемых методических приемов оценки содержания металлов в профиле почвы [66, 78, 343].

В доступной научной литературе практически отсутствуют публикации, где представлены результаты распределения антропогенных ТМ в пределах педогеохимической катены. Это обусловлено сложностью проведения соответствующих исследований, которые требуют значительных затрат. Поэтому по аналогии с закономерностями распределения натурагенных ТМ в геохимических ландшафтах можно предположить, что в пределах педогеохимической катены происходит выщелачивание металлов в почвах автономных и транзитных ландшафтов, а также их накопление в почвах аккумулятивных ландшафтов.

ГЛАВА 1. ТМ как компоненты и загрязнители почв

1.3.3.4 Факторы распределения ТМ. Понимание и управление результатами распределения антропогенных ТМ в почвах на всех уровнях ее организации, априорно, предполагает знание ведущих факторов влияния на этот процесс и механизмов его действия. По аналогии с натуральными металлами, мы полагаем, что ведущие свойства почвы, совместно с физико-химическими характеристиками металлов, определяют результаты распределения антропогенных металлов (рис. 1.3).

В последнее время, эффект действия физико-химических свойств почвы на содержание в ней подвижных форм поллютантов получил название буферных способностей почвы [25, 169, 190, 357]. Вероятнее всего это было сделано, по аналогии со способностью почвы регулировать свой кислотно-щелочной режим. Исследованию результатов буферного влияния почвы на распределение антропогенных ТМ посвящено значительное количество научных публикаций [190, 319-322, 331, 363, 392, 491-493]. Однако до сих пор окончательно не выявлены и не поняты все аспекты действия механизмов буферных свойств почвы на содержания антропогенных металлов и других загрязнителей

В современном почвоведении все чаще и чаще используется понятие геохимических барьеров миграции, которая была разработана А.И. Перельманом и его учениками для объяснения закономерностей распределения химических элементов в зоне гипергиза [7, 8, 390, 391]. Количество исследователей и научных публикаций, где используется эта идея, неуклонно растет. Однако детальное рассмотрение значимости почвенных геохимических барьеров миграции в распределении ТМ выходит за рамки данной работы. Число работ, где рассматриваются физико-химические свойства металлов, как значимый фактор их распределения в почвах, весьма незначительно. В русскоязычной научной литературе, первыми, кто системно обратил внимание на значимость атомного веса, ионного радиуса и электроотрицательности металлов для педогеохимических превращений, были А.И. Обухов и М.А. Цаплина [350].

Таким образом, виды хозяйственной деятельности современной цивилизации Человека по степени интенсивности эмиссий ТМ в окружающую среду упорядочиваются в следующий возрастающий ряд: аграрная < < урбанистическая < промышленная. В большинстве случаев ТМ поступают в почву аэрогенно – в результате седиментации атмосферных поллютантов. В промышленных регионах, где размещены и действуют особые гидротехнические сооружения (хвостохранилища, шламохранилища, гидроотстойники и т.д.), дополнительно сформировались гидрогенные потоки поступления антропогенных ТМ в почву. В ряде случаев, эти потоки сопоставимы по интенсивности с аэрогенными седиментациями.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Исследования последних 20-30 лет убедительно показали, что в почвах аграрных, урбанистических и промышленных ландшафтов сформировались антропогенные педогеохимические аномалии. В пределах этих аномалий, в сравнении с природными концентрациями ТМ, выявлено как повышенное (в большинстве случаев), так и пониженное (на отдельных участках) содержание металлов. Результаты многочисленных исследований свидетельствуют, что производственная деятельность металлургических, а также горнодобывающих и горно-перерабатывающих предприятий обуславливают формирование одного из самых интенсивных потоков поступления ТМ в почвы прилегающих территорий. Вот почему, изучение содержания антропогенных металлов в почвах горно-металлургических регионов до сих пор остается актуальной научной проблемой, которая требует обстоятельного рассмотрения.

Таким образом, за последние 50 лет проблема содержания ТМ в почвах стала очень актуальной и популярной в современном почвоведении, а также сопредельных дисциплинах (геохимии окружающей среды, экологии и т.д.). Этот подтверждается многочисленными: научными статьями, проведенными научными форумами, изданными монографиями. В этих публикациях четко прослеживается тенденция, которая характерна для современной химии почв. Происходит перенос фокуса внимания исследователей с проблемы обеспечения растений культурфитоценозов элементами питания на проблемы загрязнения почвы поллютантами антропогенного происхождения. При этом имеет место соответствующие изменения в терминологии. Так, в середине XX века в научных публикациях использовалось преимущественно понятие «Микроэлементы». В то время как, начиная с середины 70-ых годов XX века, было отдано предпочтение термину «Тяжелые металлы». Ввиду чрезмерного поступления металлов в почвы, доказанных негативных последствий их содержания для почвы, живых организмов и здоровья человека, использование этого термина сопровождалось с четко выраженным негативным оттенком.

Многолетние и многочисленные исследования содержания ТМ в почвах различных регионов мира увенчались закономерными и заслуженными успехами. Так, исследователями была проведена: инвентаризация антропогенных источников поступления металлов в почвы, определение интенсивности антропогенных потоков металлов в почвы, установление основных закономерностей распределения металлов в почвах, выявление факторов влияния на накопление металлов в почвах. Однако нельзя не отметить ряд вопросов и проблем, касающихся содержания ТМ в почвах промышленных регионов, которые до сих пор остаются нерешенными.

ГЛАВА 1. ТМ как компоненты и загрязнители почв

Как нами полагается, исследователями обращается недостаточное внимание на факт присутствия в почвах металлов естественного (натурального) происхождения. Хотя в ведущих работах и отмечается контрастность природного содержания ТМ в почвах, даже близких по генезису. В публикациях отдается предпочтение поиску максимальных уровней накопления антропогенных ТМ в почвах промышленных регионов. Имеет место, как бы «научное соревнование», по выявлению таких территорий. В большинстве случаев исследователи обращают внимание на верхний слой почвы: 0-5, см, 0-10 см, 0-20 см. Это вполне логично, так как именно верхний слой почвы имеет основное значение для обеспечения сельскохозяйственных растений элементами питания. Кроме того, верхний слой почвы также имеет значение для прогнозирования транслокации металлов по пищевой цепи, возможного попадания металлов в организм человека. Вместе с тем, рассматривая почву как особое природно-историческое тело, очень важно ее исследование в пределах профиля.

По нашему мнению, очень актуально исследования содержания ТМ в почвах отдельного промышленного региона – с позиций педоцентризма и комплексного подхода. Для этого необходимо последовательно проанализировать: природное (натуральное) содержание металлов в почвах, поступление металлов в почвы как результат действия природных и антропогенных факторов, современные закономерности распределения антропогенных металлов в почвах, направления и технологии оптимизации содержания металлов в почвах. Рассмотрение этих вопросов и изложено в дальнейшем. Использование однонормальной азотной кислоты позволяет извлечь весь потенциальный запас мобильных (наиболее значимых для живых организмов) форм ТМ в почве.

Zn	30
	$3d^{10}4s^2$
$A_r = 65,39$	
$r(\text{III}) = 0,74 \text{ \AA}$	
$\rho = 7,1 \text{ g*cm}^{-3}$	

**ГЛАВА 2.
НАТУРАГЕННЫЕ
ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ
В ПОЧВАХ КРИВБАССА**

Факт присутствия в почвах природных ТМ теоретически обосновывается законом Кларка-Вернадского (о наличии всех стабильных химических элементов во всех объектах природы) и, практически, подтверждается результатами исследований образцов почв, отобранных вне зоны антропогенного влияния [6, 134, 421]. Однако естественный состав почв характеризуется региональными особенностями. Имеет место варьирование концентраций химических элементов даже в генетически близких почвах. В этой связи возникают трудности по выявлению антропогенной составляющей содержания ТМ в почвах [7, 55, 164, 535].

Как способ решения этого затруднения предлагается выделять и исследовать почвы локальных фоновых участков. При этом, территории этих участков должны быть: 1) сопряжены с определенными промышленными регионами, 2) размещены вне зоны техногенного влияния/загрязнения, 3) отображать региональные геохимические особенности лито-, гидро- и педосферы [55, 535].

Выявление натурогенных концентраций ТМ в почвах актуально для Криворожского региона, где выявлена природная геохимическая аномалия. Эффект ее действия проявляется в особом содержании металлов в горных породах, живых организмах и почвах [289, 291, 448, 450, 459].

2.1 Природно-климатическая характеристика региона

Криворожский железорудный бассейн (Кривбасс, Криворожье) – условное, однако распространенное, название окрестностей г. Кривой Рог, где ведется добыча и переработка железной руды. За последнее время неоднократно предпринимались попытки конкретизировать понятие «Кривбасс». Исследователями отмечается, что ядро региона формируют горнорудный и металлургический комплексы, а его границы определяет влияние предприятий этого комплекса [17, 22, 23, 52, 275, 276, 291].

ГЛАВА 2. Натурогенные ТМ в почвах Кривбасса

В общем, исходя из генеральной идеи нашей работы, под топонимом «Кривбасс» мы будем понимать г. Кривой Рог с прилегающими территориями, где состояние атмосферы отличается от фоновых показателей.

Согласно административному делению Украины, основная территория Криворожья расположена на юго-западе Днепропетровской области. Кроме того, регион также охватывает земли Кировоградской области (Петровский район). В общем, Кривбасс узкой (5-15 км) и длинной (около 100 км) полосой протянулся вдоль рек Ингулец и Саксагань. Географические координаты его крайних точек: север $48^{\circ}19'$ с.ш., юг $47^{\circ}48'$ с.ш., запад $32^{\circ}58'$ в.д., восток $33^{\circ}47'$ – в.д. [52, 188].

С геологической точки зрения, Кривбасс находится в центральной части Украинского кристаллического щита. В строении участвуют две группы горных пород (структурных поверхностей): кристаллический фундамент (представлен метаморфизированными вулканогенно-осадочными и гранитоидными образованиями докембрия), и осадочный чехол (представлен отложениями кайнозоя) [369].

Особенностью природной организации Кривбасса является наличие в его пределах особой экотонной («пограничной») зоны. При этом в качестве условного «дифференциала» используют горизонталь с высотой над уровнем моря 100 м. Вот почему, согласно современному геоморфологическому районированию Украины, центральная и северная части Криворожья (от +100 м и выше) относятся к Днепропетровско-Пятихатскому району, Южно-Приднепровской подобласти, Приднепровской области пластово-денудационных фокальных возвышенностей и низин. Южная же часть региона (от +100 м и ниже) расположена в Бугско-Приднепровском районе, Причерноморской подобласти, Причерноморской области пластово-аккумуляционных и пластово-денудационных низменностей. При этом, весь регион, в целом, относится к Восточно-европейской полигенной равнине. Северная часть Криворожья приурочена к Украинскому кристаллическому щиту, а южная – к Причерноморской низменности [188, 362].

В Кривбассе основными элементами морфоструктурного рельефа являются лесовидно-суглинистые возвышенности и низинные водораздельные плато. В регионе встречаются флювиальный, карстовый, суффузионный, гравитационный, эоловый типы природного рельефа. Основные его формы: водораздельные плато и их склоны, террасированные речные долины, балки. В целом же, рельеф Криворожья равнинный, с незначительными перепадами высот и представлен мезо- и микроформами. Необходимо отметить, что около 65-75 % территории региона занимают водораздельные междуречные и междубалочные плато [52, 188].

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Поверхностная гидрологическая сеть Криворожья представлена: постоянными водотоками (реками и ручьями балок), временными водотоками балок, небольшими озерами на днищах больших балок. Речная сеть развита слабо – 0,21-0,24 км/км² [52, 188]. В пределах Кривбасса выделяют грунтовые водоносные горизонты: четвертичных отложений, неогеновых пород, палеогеновых пород, кристаллических пород докембрия. Первый, к дневной поверхности водоносный горизонт четвертичных отложений, имеет глубины залегания: от 1-3 м в долинах рек до 20-25 м на плакорных участках [52, 188].

Климат Криворожского региона характеризуется четко выраженной континентальностью, жарким сухим летом, довольно холодной, в большинстве случаев, малоснежной зимой, интенсивно протекающей весной, частыми засухами и суховеями летом. Среднегодовая температура воздуха составляет: +8-9⁰С, в июле – +22,2⁰С, в январе – -5,1⁰С. Средняя продолжительность безморозного периода – 170-180 дней. В регионе преобладают северо-западные, северные, северо-восточные румбы ветров. Среднегодовая скорость ветра достигает значений 5,0 м/с. Криворожье относится к засушливым районам: в среднем за год выпадает 425-450 мм (север) и 400-425 мм (южная часть) атмосферных осадков [37, 572].

Согласно современному физико-географическому районированию Украины, северная и центральные части Кривбасса (выше +100 м) расположены в Среднеингулецко-Саксаганском районе Южно-Приднепровской области Днестровско-Приднепровском крае Северо-Степной подзоне. Южная часть региона (ниже +100 м) дислоцирована в Баштанско-Яновском районе Бугско-Днепровской низинной области Причерноморском крае Средне-Степной подзоне. Регион же, в целом, относится к степной физико-географической зоне [296].

В соответствии с современным геоботаническим районированием, территория Кривбасса расположена в Бугско-Днепровском (Криворожском) округе разнотравно-злаковых степей, байрачных лесов и растительности гранитных отложений, Черноморско-Азовской степной подпровинции, Понтической степной провинции [131].

В Кривбассе и его окрестностях выявлено более 1260 видов высших сосудистых растений [247, 589]. Растительность северной и центральной части региона на плакорах представлена разнотравно-типчаково-ковыльной степью, тогда как в южной части – типчаково-ковыльной степью. Природная древесная растительность региона была привязана, исключительно, к поймам и устьям глубоких балок (байракам), где имеется достаточное количество почвенной влаги. Однако, к нашему времени, природная древесная растительность практически не сохранилась [589].

ГЛАВА 2. Натурогенные ТМ в почвах Кривбасса

2.2 Почвенный покров региона

Согласно современному почвенному районированию Украины, территория Криворожья находится в Днестровско-Днепровской провинции, которая относится к подзоне черноземов обыкновенных северной степи, а также в Азово-Причерноморской провинции, которая относится к югостепной подзоне черноземов южных. Регион же в целом относится к степной зоне черноземов обыкновенных и южных [21].

На территории Кривбасса почвенный покров сформировался под степной травянистой растительностью, на лессовидных суглинках, в автоморфных гидрологических условиях и при непромывном типе водного режима. Ведущим типом почвообразования был черноземный, который характеризуется накоплением гуматного гумуса, нейтральной реакцией и преобладанием в почвенном поглощающем комплексе кальция. Почвообразование происходило под действием элементарных почвенных процессов: 1) войлокообразования, 2) дернино-образования, 3) гумификации, 4) гумификации, 5) биотурбации, 6) карбонатизации (CaCO_3), 7) синтеза глинистых минералов [213, 403, 417, 553].

Почвенный покров Кривбасса представлен: черноземами обыкновенными (занимают 65-70 % территории), черноземами южными (20-25 %), лугово-черноземными почвами (5-10 %), черноземами короткопрофильными (менее 1 %) и черноземными почвами галогенного ряда (менее 1%). Структура почвенного покрова региона обуславливается рельефом местности, глубиной залегания грунтовых вод и распространением горных пород [52, 463].

Черноземы обыкновенные распространены в центральной и северной частях Кривбасса (от +100 м и выше) на водораздельных плато и высоких террасах [463]. Они сформировались под разнотравно-типчаково-ковыльной растительностью на лессовидных суглинках в автоморфных гидрологических условиях при непромывном типе водного режима. Профиль этих почв включает горизонты: гумусовый А (глубина залегания – 0-30 см), гумусовый переходный АВк (30-60 см), иллювиальный Вк (60-90 см), иллювиальный переходный ВСк (90-110 см) [463]. Мощность гумусовых горизонтов (А + АВк) черноземов обыкновенных, в основном, составляет 50-70 см. Содержание гумуса в гумусово-аккумулятивном горизонте составляет 4,1-4,9%, при среднем значении 4,0-5,0 %. Запасы гумуса находятся на уровне 80-100 т/га (слой 0-20 см) и 330-350 т/га (слой 0-100 см) [463]. Гумусовый горизонт черноземов обыкновенных Кривбасса характеризуется типичными показателями [553].

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Реакция почвенного раствора гумусового горизонта черноземов обыкновенных нейтральная ($pH_{H_2O}=7,0-7,1$; $pH_{KCl}=6,4-6,5$). С глубиной значения этих показателей увеличиваются, достигая максимума в иллювиальном переходном горизонте – $pH_{H_2O} = 7,2-7,3$; $pH_{KCl} = 6,8-6,9$ [463]. Поверхностный горизонт А черноземов обыкновенных Кривбасса характеризуется максимальными значениями суммы обменных оснований – 35-38 мг.-экв/100 г почвы. При этом, около 80 % обменных оснований приходится на кальций [463].

Черноземы южные распространены в южной части Криворожья (от +100 м и ниже) на водораздельных плато и высоких террасах. Особенностью генезиса этих черноземов является нарастание засушливости климата. Поэтому снижается биологическая продуктивность травянистой растительности и уменьшается мощность гумусового горизонта [52, 463]. Черноземы южные Криворожья сформировались под разнотравно-типчаковой растительностью на лессовидных карбонатных суглинках в автоморфных гидрологических условиях при непромывном типе водного режима. Почвенный профиль этих почв представлен: гумусовым Ак (средняя мощность 0-20 см), гумусовым переходным АВк (20-50 см), иллювиальным Вк (50-70 см) иллювиальным переходным ВСк (70-90 см) горизонтами [463].

Засушливость климата южной части Кривбасса отражается на содержании гумуса и его запасах. Так, количество гумуса в черноземах южных региона имеет максимальные значения в гумусовом горизонте 3,1-3,4 % [463]. По показателю содержания гумуса, черноземы южные Криворожья могут быть классифицированы как малогумусные. Запасы гумуса низкие – 37-85 т/га в слое 0-20 см, и 200-220 т/га в слое 0-100 см.

Черноземы южные характеризуются щелочной реакцией почвенного раствора. В поверхностном гумусово-аккумулятивном горизонте этот показатель имеет значения 7,5 (водная вытяжка) и 6,3 (солевая вытяжка). С глубиной щелочность черноземов южных увеличивается и достигает максимума в иллювиальном переходном горизонте – 7,8 (водной) и 7,4 (солевой). Сумма обменных оснований черноземов южных – 30-33 мг.-экв/100 г почвы, удельный вес обменного кальция составляет 60 % [463].

Лугово-черноземные почвы распространены на территории всего Кривбасса и встречаются вытянутыми не сплошными полосами вдоль рек Ингулец и Саксагань, а также отдельными комплексами на днище балок. Лугово-черноземные почвы сформировались под луговой, лугово-степной растительностью и широколиственными лесами на аллювиальных пойменных отложениях в полугидроморфных гидрологических условиях при промывном типе водного режима.

ГЛАВА 2. Натурогенные ТМ в почвах Кривбасса

Профиль лугово-черноземных почв имеет следующее строение: дернина A_0 (0-3 см), первый гумусовый горизонт A_1 (3-60 см), второй гумусовый горизонт A_2 (60-90 см), гумусовый переходный горизонт АВ (90-120 см), переходный карбонатный горизонт Вк (120-160 см). Мощность гумусовых горизонтов (A_1+A_2+AB) составляет 90-130 см [463]. Содержание гумуса в горизонте А лугово-черноземных почв Кривбасса составляет 5,5-6,5 %, при максимальных значениях до 9,5 %. По этому показателю эти почвы классифицируются как тучные. Запасы гумуса достигает значений: 190-210 т/га в слое 0-20 см и 950-980 т/га в слое 0-100 см, что указывает на высокий уровень этого показателя [553].

Реакция почвенного раствора лугово-черноземных почв Криворожья колеблется в пределах от слабокислой ($pH_{H_2O}=6,5-6,9$) в гумусовых горизонтах до слабощелочной ($pH_{H_2O}=7,4$) в переходном карбонатном горизонте. Почвенный поглощающий комплекс почв характеризуется невысокими значениями суммы обменных оснований (25-30 мг/экв на 100 г почвы). Однако этот показатель в пределах профиля находится почти на одном уровне, а в составе обменных оснований – в пределах всего профиля, доминирует обменный кальций [463].

В Криворожском регионе достаточно широко распространены овражно-балочные элементы мезорельефа, почвенный покров которых характеризуется распространением черноземных и лугово-черноземных почв, пестротой состава, появлением смытых и намытых родов и доминированием средне- и маломощных почв. На наиболее крутых склонах формируются деградированные мало- и очень маломощные черноземные почвы [52, 188, 450, 463]. Почвенный покров Кривбасса, как и остальные компоненты природных комплексов, подвергается интенсивному антропогенному воздействию, что приводит к серьезным негативным последствиям [17, 23, 52, 276, 277, 450, 461, 486, 487]. На нарушенных землях формирование разнообразных примитивных почв [52, 461, 463].

2.3 ТМ в почвах локальных фоновых участках

Содержание натурогенных ТМ в почвах Кривбасса исследовалось на территориях локальных фоновых участков (ЛФУ). При выборе мест для них учитывались два условия. Во-первых, их территория должна находиться вне зоны влияния пылегазовых эмиссий промышленных предприятий. Во-вторых, их территория должна располагаться в пределах природной геохимической аномалии региона [450, 457, 459].

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

В общем, для изучения натрагенного содержания ТМ в почвах Кривбасса выбраны три локальных фоновых участка: 1) черноземы обыкновенные исследовались в пределах ЛФУ «Север», 2) черноземы южные – ЛФУ «Юг», 3) лугово-черноземные почвы – ЛФУ «Пойма».

Места для закладки почвенных разрезов на территории локальных фоновых участков определялись методом конверта: в центре закладывался основной разрез (глубина 120-180 см), в угловых точках – прикопки (глубина 50-70 см). Макроморфологическое описание разрезов, отбор почвенных образцов (через каждые 10 см) и подготовку к химическому анализу выполняли по общепринятым методикам [84, 416, 510].

Получение кислоторастворимой вытяжки для определения содержания потенциально подвижных форм ТМ (железа, марганца, цинка, никеля, меди, свинца, кадмия) осуществлялось следующим образом. Навеска почвы 2,0 г помещалась в фарфоровую чашку и заливалась десятикратным количеством (20 мл) однонормальной азотной кислоты (1 н HNO_3). Чашку ставили на песчаную баню и выпаривали кислоту насухо. После этого приливали 10 мл дистиллированной воды и частично упаривали. Затем остывший минерализат количественно переносили через фильтр в мерные колбы и доводили объем дистиллированной водой до 20 мл [6].

Конечное определение металлов в приготовленном фильтрате проводили на атомно-адсорбционном спектрофотометре ААС-30 фирмы Carl Zeiss Jena GmbH (Германия) [351].

Полученные результаты содержания ТМ в почвенных образцах обрабатывались математически, методами вариационной статистики. В расчетах был принят уровень значимости $P < 0,95$ [254, 441].

2.3.1 ТМ в черноземах обыкновенных. Содержание натрагенных ТМ в черноземах обыкновенных изучалось на территории локального фонового участка «Север», который расположен в районе железнодорожной станции Каменное поле на левом берегу р. Саксагань. Месторасположение ЛФУ удалено от крупных промышленных предприятий (ПАО «Северный горно-обогатительный комбинат») на расстояние более 20 км. Территория участка эпизодически используется как пастбище. Растительность представлена злаковым разнотравьем с доминированием типчака (овсяницы валлисской *Festuca valesiaca* Gaudin.) и ковылей (*Stipa* L.). Проективное покрытие 0,7-0,8. Почвенный покров ЛФУ «Север» идентифицирован как чернозем обыкновенный, среднемощный, среднесуглинистый, развивающийся на лессовидном суглинке [463].

В черноземах обыкновенных ЛФУ «Север» в подвижных формах максимальные концентрации характерны для железа 670-1570 мг/кг сухой почвы (табл. 2.1).

ГЛАВА 2. Натурогенные ТМ в почвах Кривбасса

Таблица 2.1

Содержание подвижных форм ТМ в черноземах обыкновенных ЛФУ «Север» (сжигание в 1 н HNO₃, мг/кг сухой почвы)

Металл	Почвенный горизонт	M	m	Min	Max	σ^2	v, %
Железо	A	1367,7	72,79	1252,0	1573,0	178	13,04
	ВСк	1525,9	33,62	1430,8	1575,9	82,36	5,40
	Вк	996,92	31,43	911,79	1061,6	76,99	7,72
	ВСк	790,00	44,95	726,43	853,56	89,89	11,38
	Ск	722,65	37,37	669,80	775,50	74,74	10,34
Марганец	A	288,19	10,39	265,22	315,53	25,44	8,83
	ВСк	337,80	3,05	329,25	343,10	7,48	2,21
	Вк	257,57	20,63	201,78	300,23	50,52	19,61
	ВСк	130,41	4,10	124,60	136,21	8,21	6,30
Цинк	Ск	105,79	3,86	100,32	111,25	7,73	7,31
	A	21,93	0,64	20,35	23,49	1,57	7,16
	ВСк	28,38	1,80	23,74	32,53	4,41	15,56
	Вк	18,04	0,66	16,22	19,28	1,61	8,93
	ВСк	16,84	0,30	16,41	17,27	0,61	3,61
Никель	Ск	15,25	0,28	14,85	15,65	0,57	3,71
	A	28,11	1,32	24,89	31,38	3,25	11,54
	ВСк	39,76	2,10	35,27	45,39	5,16	12,97
	Вк	25,56	1,31	22,42	28,84	3,21	12,57
	ВСк	23,39	0,88	22,14	24,63	1,76	7,53
Медь	Ск	21,51	0,67	20,56	22,45	1,34	6,21
	A	6,26	0,64	5,19	8,07	1,57	25,13
	ВСк	9,79	0,62	8,06	10,84	1,51	15,44
	Вк	5,50	0,17	5,02	5,76	0,42	7,57
	ВСк	5,27	0,18	5,02	5,52	0,35	6,71
Свинец	Ск	4,89	0,10	4,75	5,03	0,20	4,05
	A	2,26	0,11	1,96	2,49	0,27	12,03
	ВСк	2,78	0,15	2,35	3,04	0,38	13,49
	Вк	2,50	0,16	2,06	2,78	0,39	15,43
	ВСк	2,91	0,11	2,75	3,07	0,23	7,78
Кадмий	Ск	3,11	0,08	2,99	3,23	0,17	5,46
	A	0,43	0,02	0,38	0,50	0,06	14,10
	ВСк	0,35	0,02	0,30	0,41	0,06	15,59
	Вк	0,67	0,04	0,60	0,78	0,10	14,80
	ВСк	0,88	0,01	0,86	0,90	0,03	3,21
Ск	0,84	0,02	0,81	0,87	0,04	5,05	

Примечания. M – средняя арифметическая, m – абсолютная ошибка средней арифметической, Min – минимальное значение выборки, Max – максимальное значение выборки, σ^2 – дисперсия, v, % - коэффициент вариации.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Установлено, что в черноземах обыкновенных ЛФУ «Север», количество марганца в 5-10 раз меньше и составляет 100-340 мг/кг сухой почвы (табл. 2.1). Содержание цинка и никеля находятся на одном уровне – 15-45 мг/кг сухой почвы что, в сравнении с железом, на два порядка меньше. Количество меди и свинца также находятся на одном уровне – 2-10 мг/кг сухой почвы – это на три порядка меньше, чем количество железа. Минимальное содержание выявлено у кадмия (0,3-0,9 мг/кг сухой почвы) – это на четыре порядка меньше, чем у железа [459].

В черноземах обыкновенных ЛФУ «Север» содержание подвижных форм ТМ существенным образом отличается от их количества в материнской породе: имеет место, как аккумуляция металлов, так и их выщелачивание (рис. 2.1).

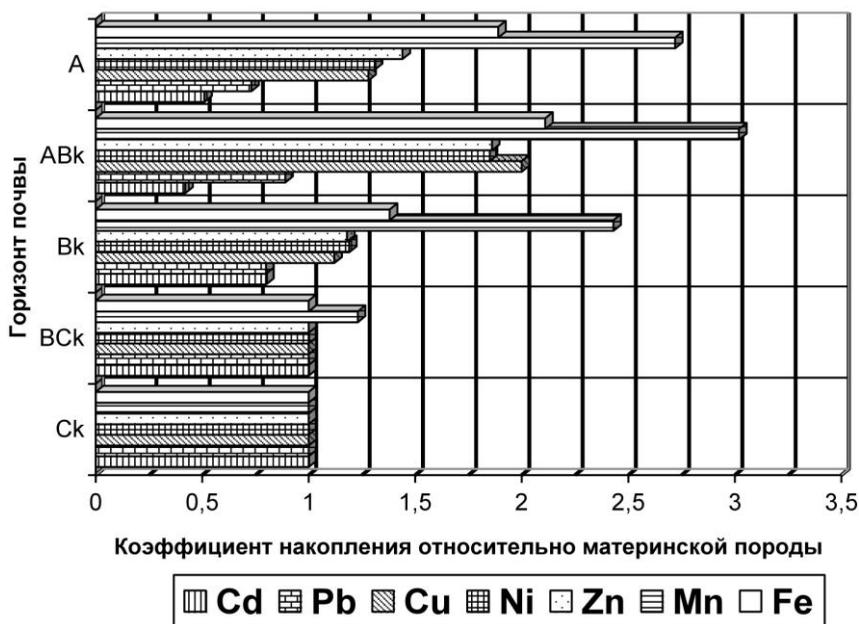


Рис. 2.1. Распределение ТМ по почвенному профилю черноземов обыкновенных ЛФУ «Север»

В первую очередь необходимо отметить, что металлы-биофилы накапливаются в гумусовых горизонтах почвенного профиля. Так, содержание железа, марганца, цинка и меди в гумусовых горизонтах А и АВк в 1,3-3,0 раза больше, чем в материнской породе ($P < 0,05$).

ГЛАВА 2. Натурогенные ТМ в почвах Кривбасса

Одновременно металлы, которые характеризуются фитотоксическим эффектом, закономерно не накапливаются (деконцентрируются) в верхних слоях почвы. Поэтому содержание свинца и кадмия в горизонтах А и АВк составляет всего 25-80% от их количества в горизонте Ск ($P < 0,05$). Необходимо отметить, что хотя биологическая значимость никеля окончательно не доказана [31, 136, 212, 573], его концентрации в гумусовых горизонтах в 1,2-1,8 раза выше, чем в почвообразующей породе ($P < 0,05$).

Среди почвенных горизонтов чернозема обыкновенного ЛФУ «Север» максимальные уровни аккумуляции ТМ выявлены не гумусовым горизонте А, а в гумусовом переходном горизонте АВк. Этот факт может быть объяснен комплексным влиянием почвенных геохимических барьеров, которые обуславливаются максимальными концентрациями гумуса и карбонатов именно в этом горизонте [21, 553]. В результате действия барьеров значительно уменьшается нисходящая миграция химических элементов по почвенному профилю [7, 213, 449]. Иллювиальный переходный горизонт ВСк, где проявление почвообразовательных процессов минимально, характеризуется наименьшими различиями концентраций подвижных форм ТМ. В этом горизонте, содержание только марганца, отличается от его количества в материнской породе.

2.3.2 ТМ в черноземах южных. Локальный фоновый участок «Юг» расположен в районе с. Цвитове, на расстоянии более 20 км от действующих предприятий (ПАО «Ингулецкий горно-обогатительный комбинат»). Территория этого участка – 2-3 х летняя залежь, где последний раз выращивалась кукуруза (*Zea mays* L.). Проективное покрытие – 0,4-0,6. Почвенный покров ЛФУ «Юг» представлен черноземами южными карбонатными, среднemosными, малогумусными, среднесуглинистыми, развивающимися на лессовидных суглинках [463].

В черноземах южных ЛФУ «Юг» в подвижных формах максимальное содержание характерно для железа, концентрации которого находятся в пределах 660-1200 мг/кг сухой почвы (табл. 2.2). Содержание остальных металлов меньше: марганца на 1,5 порядка (пределы колебания – 140-230 мг/кг сухой почвы), цинка и никеля – на два порядка (8-27 мг/кг сухой почвы), меди и свинца на три порядка (4,0-6,6 мг/кг сухой почвы). Минимальное количество выявлено у кадмия – 0,09-0,82 мг/кг сухой почвы, что на четыре порядка меньше, чем у железа.

Генезис черноземов южных обусловил особое перераспределение ТМ по почвенному профилю (рис. 2.2). Содержание железа, марганца, никеля, цинка и меди в почвенных горизонтах Ак, АВк и Вк в 1,3-2,1 раза ($P < 0,95$) выше, чем в материнской породе. Концентрации свинца и кадмия в горизонтах Ак, АВк и Вк – на 15-65% ниже ($P < 0,95$).

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Таблица 2.2

**Содержание подвижных форм ТМ в черноземах южных
ЛФУ «Юг» (сжигание в 1 н HNO₃, мг/кг сухой почвы)**

Металл	Почвенный горизонт	M	m	Min	Max	σ_2	v, %
Железо	Ак	1185,6	16,06	1162,9	1208,3	32,11	2,71
	ВСк	1012,6	34,66	925,85	1095,3	84,90	8,38
	Вк	844,29	19,92	816,12	872,46	39,84	4,72
	ВСк	746,98	16,88	723,11	770,86	33,76	4,52
	Ск	680,42	11,99	663,46	697,38	23,99	3,53
Марганец	Ак	229,40	0,44	228,78	230,02	0,87	0,38
	ВСк	226,48	1,33	222,83	229,06	3,25	1,43
	Вк	209,45	14,02	189,62	229,28	28,04	13,39
	ВСк	159,33	13,93	139,64	179,03	27,85	17,48
	Ск	160,21	9,26	147,11	173,31	18,52	11,56
Цинк	Ак	18,01	0,01	17,99	18,02	0,02	0,12
	ВСк	14,35	1,29	12,11	17,96	3,15	21,97
	Вк	12,37	0,28	11,98	12,76	0,55	4,47
	ВСк	11,74	0,43	11,14	12,35	0,86	7,32
	Ск	8,73	0,34	8,25	9,21	0,69	7,85
Никель	Ак	27,19	0,55	26,41	27,97	1,10	4,06
	ВСк	24,63	0,52	23,26	25,77	1,27	5,15
	Вк	24,48	0,87	23,25	25,72	1,75	7,14
	ВСк	19,49	0,62	18,62	20,36	1,23	6,32
	Ск	17,45	0,20	17,17	17,72	0,39	2,24
Медь	Ак	7,24	0,25	6,88	7,60	0,51	7,02
	ВСк	5,60	0,23	5,05	6,16	0,56	9,93
	Вк	5,64	0,13	5,46	5,82	0,26	4,58
	ВСк	4,96	0,06	4,88	5,05	0,12	2,42
	Ск	4,90	0,07	4,80	5,00	0,14	2,82
Свинец	Ак	4,72	0,09	4,59	4,85	0,18	3,89
	ВСк	4,22	0,07	4,02	4,33	0,17	4,13
	Вк	4,45	0,02	4,41	4,48	0,05	1,08
	ВСк	4,87	0,10	4,73	5,02	0,20	4,20
	Ск	4,94	0,05	4,88	5,01	0,09	1,82
Кадмий	Ак	0,14	0,01	0,13	0,14	0,01	8,84
	ВСк	0,11	0,01	0,09	0,13	0,02	15,38
	Вк	0,49	0,03	0,45	0,53	0,05	11,07
	ВСк	0,74	0,02	0,71	0,77	0,04	5,72
	Ск	0,72	0,07	0,62	0,82	0,14	19,25

Примечания. М – средняя арифметическая, m – абсолютная ошибка средней арифметической, Min – минимальное значение выборки, Max – максимальное значение выборки, σ_2 – дисперсия, v, % - коэффициент вариации.

ГЛАВА 2. Натурогенные ТМ в почвах Кривбасса

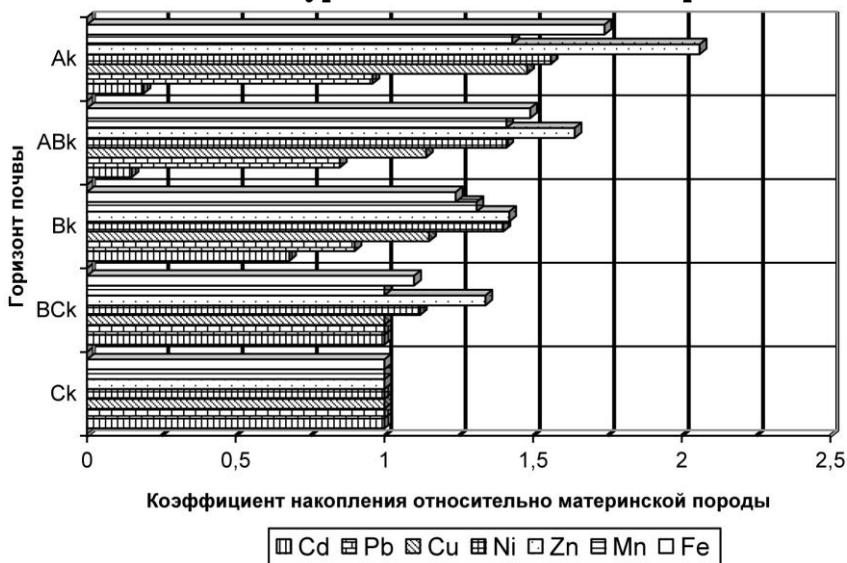


Рис. 2.2. Распределение ТМ по почвенному профилю черноземов южных ЛФУ «ЮГ»

Выявленные особенности распределения ТМ в почвенном профиле черноземов южных объясняются биофильностью одних металлов (железо, марганец, цинк, медь) и фитотоксичностью других (свинец и кадмий).

2.3.3 ТМ в лугово-черноземных почвах. Локальный фоновый участок «Пойма» расположен в районе с. Могилевка, на левом берегу р. Ингулец. Он удален от действующих промышленных предприятий (ПАО «Ингулецкий ГОК») на расстояние около 15 км. Территория участка используется как пастбище. Растительность представлена бобово-злаковым разнотравьем с доминированием пырея ползучего (*Elymus repens* (L.) Gould). Проективное покрытие более 0,95. Почвенный покров ЛФУ «Пойма» – лугово-черноземные почвы, обычные, сверхмощные, тучные, среднесуглинистые, развивающиеся на пойменном аллювии [463].

В лугово-черноземных почвах ЛФУ «Пойма» в подвижных формах максимально накапливается железо, пределы колебания которого составляют 1500-2000 мг/кг сухой почвы (табл. 2.3). Содержание остальных металлов ниже: марганца на один порядок (120-240 мг/кг сухой почвы); никеля и цинка на два порядка (15-190 мг/кг сухой почвы); меди и свинца на три порядка (0,7-3,9 мг/кг сухой почвы); кадмия на четыре порядка (0,1-0,5 мг/кг сухой почвы).

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Таблица 2.3

**Содержание подвижных форм ТМ в лугово-черноземных почвах
ЛФУ «ПОЙМА» (сжигание в 1 н HNO₃, мг/кг сухой почвы)**

Металл	Почвенный горизонт	M	m	Min	Max	σ^2	$v, \%$
Железо	A1	1835,45	33,30	1830,24	1841,57	75,72	7,31
	A2	1783,94	50,19	1526,32	1915,76	132,78	7,44
	AB	1928,16	30,46	1776,97	2015,86	86,15	4,47
Марганец	A1	210,38	3,64	200,12	216,23	8,91	4,24
	A2	217,13	2,12	207,11	227,37	7,94	3,66
	AB	203,44	9,15	119,18	238,90	36,62	18,00
Цинк	A1	77,15	3,61	69,25	86,69	8,84	11,45
	A2	121,43	10,75	61,57	190,49	40,22	33,12
	AB	56,17	1,99	44,48	65,57	7,94	14,14
Никель	A1	16,99	1,05	14,06	18,82	2,56	15,09
	A2	17,65	0,29	16,24	19,20	1,08	6,15
	AB	18,59	0,40	15,32	19,97	1,60	8,62
Медь	A1	3,79	0,05	3,66	3,92	0,13	3,43
	A2	2,76	0,09	2,43	3,32	0,32	11,58
	AB	2,81	0,10	2,21	3,32	0,41	14,47
Свинец	A1	0,73	0,05	0,62	0,85	0,12	15,95
	A2	1,10	0,05	0,86	1,38	0,18	16,44
	AB	0,96	0,04	0,72	1,17	0,15	15,80
Кадмий	A1	0,46	0,02	0,40	0,51	0,06	12,06
	A2	0,25	0,01	0,22	0,35	0,05	17,94
	AB	0,13	0,00	0,11	0,16	0,02	12,60

Примечания. M – средняя арифметическая, m – абсолютная ошибка средней арифметической, Min – минимальное значение выборки, Max – максимальное значение выборки, σ^2 – дисперсия, $v, \%$ – коэффициент вариации.

2.4 Натурогенное поступление ТМ в почвы

В природном (натурогенном) поступлении ТМ в почвы Кривбасса нами выделено два потока: 1) глобальный (общеебиосферный), 2) локальный (региональный). Необходимо отметить, что глобальное поступление металлов не выявляет значимых различий в уровнях седиментации металлов на отдельных территориях суши. Локальное же поступление этих элементов характеризуется четко выраженными региональными особенностями.

ГЛАВА 2. Натурогенные ТМ в почвах Кривбасса

2.4.1 *Глобальные потоки.* В настоящее время общепризнанно, что воздушные потоки атмосферы, которые характеризуются планетарным масштабом, приносят в почву ТМ. Геохимическую основу такой седиментации металлов составляют продукты ветровой эрозии горных пород и океанические воды. Как дополнительный (иного ведущий) источник глобального поступления ТМ в почвы также рассматриваются различные природные катаклизмы (в основном, вулканическая деятельность и лесные пожары) [31, 136, 138, 139, 421].

Расчет значений натурогенного глобального потока ТМ в почвы Кривбасса выполнялся на основании данных публикаций, в первую очередь работ В.В. Добровольского [138, 139]. При этом нами полагалось, что: 1) основными составляющими этого потока металлов являются континентальная пыль и океанические атмосферные осадки; 2) все металлы равномерно распределяются по всей территории суши.

Выполненные расчеты показали, что в почвы Кривбасса с континентальной пылью максимально привносится железа – $540 \text{ нг/м}^2 \text{ год}^{-1}$ (табл. 2.4). На порядок меньше поступает марганца, на два порядка – никеля и цинка, на три – меди и свинца, на пять – кадмия.

Таблица 2.4

Натурогенные глобальные потоки ТМ в почвы Кривбасса

Металл	Глобальное поступление			
	с континентальной пылью		с океаническими осадками	
	$1 * 10^6 \text{ т/год}$	$\text{мг/м}^2 \text{ год}^{-1}$	$1 * 10^6 \text{ т/год}$	$\text{мг/м}^2 \text{ год}^{-1}$
Железо	65,0	$542 * 10^{-3}$	0,132	$1,10 * 10^{-3}$
Марганец	4,0	$33,33 * 10^{-3}$	0,176	$1,47 * 10^{-3}$
Цинк	0,90	$7,50 * 10^{-3}$	0,240	$2,00 * 10^{-3}$
Никель	0,18	$1,50 * 10^{-3}$	0,057	$0,425 * 10^{-3}$
Медь	0,11	$0,92 * 10^{-3}$	0,141	$1,175 * 10^{-3}$
Свинец	0,040	$0,333 * 10^{-3}$	0,440	$3,67 * 10^{-3}$
Кадмий	0,0006	$0,005 * 10^{-3}$	–	–

Примечание: «–» – данные отсутствуют

При поступлении металлов с океаническими осадками в почвы региона в наибольшем количестве седиментируется свинец и цинк ($2-3 \text{ нг/м}^2 \text{ год}^{-1}$), на порядок меньше поступает железа, марганца, меди и на два – кадмия.

2.4.2 *Локальные потоки.* Значения натурогенного локального потока ТМ в почвы Кривбасса рассчитывались, обобщая и компилируя результаты собственных исследований [91, 154], а также данные научных публикаций [261, 263, 264, 265, 266, 432, 484, 512, 549].

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Необходимо отметить, что в расчетах во внимание принимались следующие предпосылки. Во-первых, при рассмотрении натурагенного потока металлов анализировались только приходные статьи данного процесса. Как известно, черноземные почвы сформировались на плоских поверхностях плакоров, в автоморфных условиях и при непромывном типе водного режима [52, 403, 463]. Поэтому латеральный и радиальный вынос химических элементов за пределы профиля имеет минимальные значения. Во-вторых, фитомасса травянистой растительности формирует основной поток натурагенного локального поступления металлов в почвы Криворожья. Около 85-95 % территории региона – до антропогенного воздействия, занимало степные и луговые фитоценозы [247, 589].

Нами предполагается, в степи на плакорах северного и центрального Криворожья количество наземной фитомассы составляет $0,4-0,6 \text{ кг/м}^2$, на юге этот показатель меньше – $0,3-0,4 \text{ кг/м}^2$. Максимальное количество наземной травянистой фитомассы выявлено в поймах рек $0,8-1,2 \text{ кг/м}^2$. Эти значения согласуются с опубликованными данными, других степных территорий мира [1, 428, 433]. Известно, на 1 г массы надземных органов приходится 4-5 г массы корней (северные участки региона) и 6-7 г (южные). В пойменных участках на 1 г наземной массы приходится 2-3 г массы корней [24, 213, 432]. Также необходимо отметить, что в степных растительных сообществах ежегодный поток фитомассы обычно составляет: 75 % для надземной и 30 % для подземной частей растений [1, 24, 436].

В общем, ежегодное поступление фитомассы в почвы Криворожского региона, в зоне распространения черноземов обыкновенных, составляет $1,1 \text{ кг/м}^2$ ($0,4 \text{ кг}$ надземная и $0,7 \text{ кг}$ подземная). В зоне черноземов южных значения поступления фитомассы несколько меньше – $0,9 \text{ кг/м}^2$ ($0,3 \text{ кг}$ надземная и $0,6 \text{ кг}$ подземная). В лугово-черноземных почв количество ежегодно поступающей фитомассы почвы максимально – $2,6 \text{ кг/м}^2$ ($1,6 \text{ кг}$ надземная и $1,0 \text{ кг}$ подземная).

Обобщение данных публикаций [6, 31, 174, 177, 185, 573, 651, 652], выявило, что среди изученных ТМ в растениях максимальные концентрации характерны для железа и марганца – 200 мг/кг сухого вещества (табл. 2.5). Содержание остальных металлов значительно меньше: цинка – на порядок, меди – на полтора порядка, никеля и свинца – на два порядка. Минимальная концентрация в растениях характерна для кадмия – на четыре порядка меньше. Усредненные значения содержания металлов в растениях, ввиду их варьирования, неприемлемы для прогнозирования региональных явлений. Поэтому в дальнейших расчетах, помимо собственных данных [91], использовались результаты, полученные на территориях минимально удаленных от Криворожья [263-266, 549].

ГЛАВА 2. Натурагенные ТМ в почвах Кривбасса

Таблица 2.5

Содержание ТМ в биологических объектах, мг/кг сухого вещества

Металл	Усредненные значения		Травянистые растения Кривбасса	
	Биота	Растения	Подземная часть	Надземная часть
Железо	100	200	330-550	200-450
Марганец	96,0	205	80,0-100,0	50,0-60,0
Цинк	20,0	30,0	73,0 –75,0	25,0-26,0
Никель	0,80	2,00	27,0-34,0	7,7-33,0
Медь	3,20	8,00	8,80-8,90	6,50-7,70
Свинец	1,00	1,25	2,78-3,16	1,12-1,38
Кадмий	0,002	0,035	0,57-0,81	0,06-0,07

Данные таблицы 2.5 свидетельствуют, что в травянистых растениях Кривбасса, в сравнении с усредненными значениями, происходит более интенсивное накопление железа, цинка и кадмия. Концентрации марганца несколько меньше, а количество меди и свинца находятся на уровне их содержания в растениях других регионов мира.

Используя значения ежегодного возвращения травянистой растительности в почвы и данные ее химического состава, рассчитывались показатели натурагенных локальных потоков ТМ в почвы Кривбасса (табл. 2.6). Выполненные расчеты показали, что в почвы Кривбасса с натурагенным локальным потоком, в наибольшем количестве поступает железа ($340-960 \text{ мг/м}^2 \text{ год}^{-1}$). Интенсивность седиментации марганца и цинка в полтора раза меньше ($50-180 \text{ мг/м}^2 \text{ год}^{-1}$), меди и свинца – на два порядка ($3-20 \text{ мг/м}^2 \text{ год}^{-1}$). Минимальные значения поступления в почвы региона выявлены для кадмия – $0,4-0,8 \text{ мг/м}^2 \text{ год}^{-1}$.

Установленные значения натурагенного локального потока ТМ в почвы Криворожья сопоставимы с данными литературы [31, 136]. Также в регионе природный поток в почву железа, цинка и никеля в 2,5-3,0 раза выше их показателей поступления в почву на территориях степных заповедников [31]. При этом, седиментация меди характеризуется особыми закономерностями: поток металла в лугово-черноземные почвы в 1,8 раза выше, тогда как, в черноземы обыкновенные и южные – в 1,3-1,6 раза ниже литературных данных. Уровни натурагенного локального поступления марганца в почвы региона в 1,9-5,2 раза ниже данных научных публикаций. Интенсивность приноса металлов в черноземы обыкновенные на 20-55% выше, чем в черноземы южные.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Таблица 2.6

Натурагенный локальный поток ТМ в почвы Кривбасса

Металл	Почвенная разность	Поток, мг/м ² год ⁻¹		
		ПФ	НФ	Суммарно
Железо	Черноземы обыкновенные	300	130	430
	Черноземы южные	260	70	330
	Лугово-черноземные почвы	440	520	960
Марганец	Черноземы обыкновенные	80	25	105
	Черноземы южные	55	15	70
	Лугово-черноземные почвы	95	85	180
Цинк	Черноземы обыкновенные	50	10	60
	Черноземы южные	45	6,1	51,1
	Лугово-черноземные почвы	75	40	115
Никель	Черноземы обыкновенные	20	8,0	28
	Черноземы южные	18	4,9	22,9
	Лугово-черноземные почвы	30	35	65
Медь	Черноземы обыкновенные	6,2	2,8	9,0
	Черноземы южные	5,3	1,7	7,0
	Лугово-черноземные почвы	8,9	11,5	20,4
Свинец	Черноземы обыкновенные	2,1	0,5	2,6
	Черноземы южные	1,8	0,3	2,1
	Лугово-черноземные почвы	3,0	2,0	5,0
Кадмий	Черноземы обыкновенные	0,48	0,03	0,51
	Черноземы южные	0,41	0,02	0,43
	Лугово-черноземные почвы	0,69	0,11	0,80

Примечание. НФ – с надземной фитомассой, ПФ – с подземной фитомассой.

Расчетами установлено, что в натурагенном локальном потоке основное количество металлов (85-95%) в почвы Криворожья поступает с подземными органами растений. Максимальный принос с корневым опадом характерен для токсических элементов. В то время, как металлы-биофилы имеют меньший удельный вес поступления в почвы региона с подземными органами.

Таким образом, сопоставление показателей глобальной седиментации ТМ в почвы Кривбасса со значениями их локального потока, выявило тотальное преобладание в природных условиях поступления металлов с фитомассой (локальный поток). Количество ТМ, привносимых в почвы региона с растительным опадом, на 3-4 порядка больше, чем их общебиосферное поступление.

ГЛАВА 2. Натурагенные ТМ в почвах Кривбасса

2.5 Натурагенные ТМ в системе «Почва-поток-круговорот»

Завершая рассмотрение содержания натурагенных ТМ в почвах Кривбасса, нами предпринята попытка обобщить изложенные ранее сведения, а полученный результат представить как гипотетическую модель. Как известно, почва, обуславливая геохимическую стабильность биогеоценозов, предопределяет их устойчивость к внешнему воздействию. В этой связи уместно вспомнить удачные выражения, где почву называли «геохимическим реактором» (В.В. Добровольский [138]) и «природной биогеомембраной» (Б.Ф. Апарин [14]). Также, перефразируя знаменитое выражение В.В. Докучаева, можно сказать: «Почва – это геохимическая душа биогеоценотического покрова». С другой стороны, химический состав самой почвы – это не самоизолированная система, а результат воздействия всех компонентов биосферы [20, 215, 230, 403, 421, 574]. Поэтому, почва и формирует потоки элементов в природе, и сама является результатом этих потоков.

В общем, натурагенные ТМ в системе «Почва-поток-круговорот» нами мыслятся как совокупность трех взаимосвязанных подсистем: 1) «Почва» – отображает абсолютное и относительное содержание ТМ в почвах локальных фоновых участков; 2) «Поток-почва» – анализирует отношение значений натурагенных потоков ТМ к их количеству в почвах ЛФУ региона; 3) «Поток-круговорот» – обобщает условный «жизненный цикл» природных ТМ в почвах ЛФУ региона.

2.5.1 ТМ в подсистеме «Почва». В современных эколого-геохимических исследованиях в основном используют абсолютные показатели содержания химических элементов в объектах окружающей среды. Например, концентрация ТМ в почвах выражается в “мг/кг” (мг металла в 1 кг абсолютно сухой почвы [55, 56, 330, 358]). В англоязычных публикациях более распространен показатель “ppm” (миллионная доля металла в почве), который численно равен предыдущему [608, 702, 706]. Однако такой подход, несмотря на его удобство и заслуженное многолетнее использование, имеет один существенный недостаток. Он позволяет судить о количестве в объекте окружающей среды лишь одного элемента, не отображая при этом совместное присутствие в этом объекте других химических элементов. Вот почему нами предлагается применить показатель относительного содержания ТМ в почвах. Под эти термином понимаются коэффициенты, численно равные частному деления концентрации металла на концентрацию заранее выбранного металла.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

В качестве такого условного эталона («общего знаменателя») целесообразно использовать тот химический элемент, который, среди исследованных элементов, характеризуется максимальным количеством в анализируемом объекте окружающей среды. Поясним смысл показателя относительного содержания химических элементов на примере ТМ в литосфере. Среди исследованных нами металлов максимальные концентрации в литосфере выявлены у железа: от 4,6 до 5,7% [6, 64, 590]. В то время, как количество остальных элементов существенно меньше: марганца – на один порядок, никеля и цинка – на два порядка, меди и свинца – на три порядка, кадмия – на пять порядков (табл. 2.7).

Таблица 2.7

Абсолютное и относительное содержание ТМ в литосфере Земли и почвах локальной фоновой территории Кривбасса

Объект	Показатель	Металл						
		Fe	Mn	Zn	Ni	Cu	Pb	Cd
ЛС	АСМ	49950	950	80,0	76,0	55,0	12,50	0,13
	ОСМ	1	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-6}$
ЧО	АСМ	1200	270	22,0	30,0	6,85	2,60	0,55
	ОСМ	1	$2,3 \cdot 10^{-1}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$5,7 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$
ЧЮ	АСМ	960	210	15	25	5,85	4,55	0,35
	ОСМ	1	$2,2 \cdot 10^{-1}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$6,1 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$
ЛЧП	АСМ	1870	200	75,0	18,0	3,20	4,50	0,30
	ОСМ	1	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$0,9 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$

Примечания. ЛС – литосфера, ЧО – черноземы обыкновенные, ЧЮ – черноземы южные, ЛЧП – лугово-черноземные почвы. АСМ – абсолютное содержание металлов (мг/кг), ОСМ – относительное содержание металлов (разы кратности уменьшения относительно железа).

Сопоставляя показатели относительного содержания ТМ в литосфере, металлы можно расположить в строго определенный убывающий ряд: железо >> марганец >> (цинк>никель) >> (медь>>свинец) >> кадмий. В почвах локальных фоновых участков Кривбасса ТМ образуют практически аналогичный ряд их относительного содержания: железо >> >> марганец >> (никель>цинк) >> (медь>свинец) >> кадмий.

ГЛАВА 2. Натурагенные ТМ в почвах Кривбасса

Почвообразование, как следует из сравнения относительного содержания металлов в литосфере и почве, вносит лишь тактические коррективы в упорядочивание этих элементов. Имеет место лишь уменьшение численных значений этого показателя. Причем, у кадмия этот феномен проявляется максимально. Так, в литосфере концентрация металла на шесть порядков ниже, чем у железа, тогда как в почвах его содержание меньше железа, только на четыре порядка.

2.5.2 ТМ в подсистеме «Поток-почва». В середине XX века, вначале агрохимиками, а затем и геохимиками, было доказано, что более 50% химических элементов растения поглощают из слоя почвы 0-20 см, а около 80-95% – из слоя почвы 0-50 см [309, 310, 390, 391, 497]. Поэтому вполне логично сопоставление уровней натурагенного локального поступления ТМ с их количеством в верхних слоях почвы (рис. 2.3).

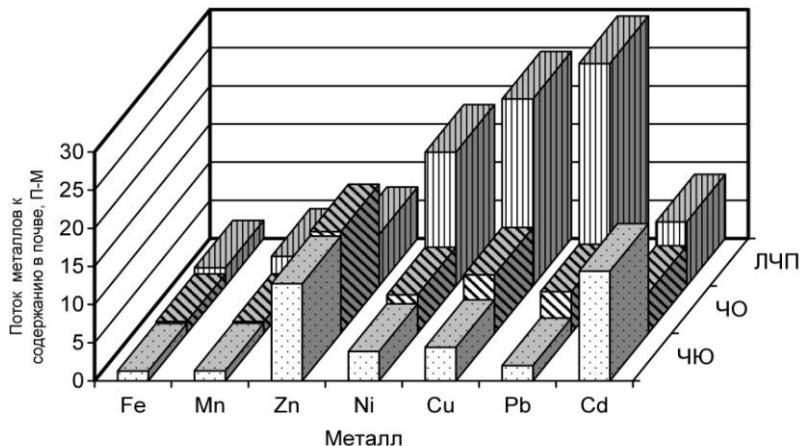
Анализ результатов выполненных расчетов показал, что ежегодный натурагенный поток ТМ находится в пределах 1,3-29,1 ‰ от их содержания в слое почвы 0-20 см территорий локальных фоновых участков Кривбасса (рис. 2.3). В черноземах обыкновенных и южных, среди исследованных металлов, максимальные значения относительного натурагенного поступления выявлены у цинка (12,8-13,3 ‰ от содержания металла в верхнем слое почвы), что согласуется с закономерностями биологического поглощения металла [213, 214, 390, 417]. Показатели относительного поступления меди, никеля, свинца и кадмия занимают промежуточное положение: их ежегодный натурагенный поток составляет 2,0-5,1 ‰ от количества в слое почвы 0-20 см. Минимальные значения относительного поступления в почвы региона выявлено у железа и марганца, соответственно, 1,3 ‰ и 1,6 ‰.

Благоприятные для растительности природно-климатические условия северной части Криворожья закономерно обусловили более интенсивное поступление ТМ. Поэтому, численные значения относительного локального натурагенного поступления, которые были выявлены на территории ЛФУ «Север» (черноземы обыкновенные), закономерно, на 25-200% выше, чем в пределах ЛФУ «Юг» (черноземы южные).

Также необходимо отметить, что уникальные особенности генезиса лугово-черноземных почв закономерно отразились на значениях относительного поступления натурагенных ТМ. Максимальные значения этого показателя установлены у никеля, свинца и меди (соответственно 18 ‰, 25 ‰ и 29 ‰). Интенсивность относительного поступления цинка и кадмия занимает промежуточное положение (соответственно 6,7 ‰ и 8,4 ‰). Минимальное относительное поступление, как и в предыдущем случае, характерно для железа и марганца (соответственно 2,4 ‰ и 3,9 ‰).

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

слой почвы 0-20 см



слой почвы 0-50 см

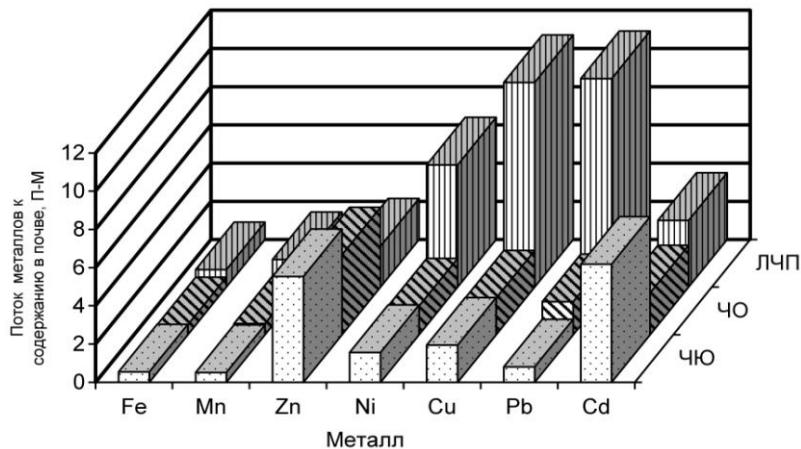


Рис. 2.3. Относительное поступление натурагенных локальных ТМ в почвы фоновой территории Кривбасса

ЛЧП – лугово-черноземные почвы, ЧО – чернозем обыкновенный,
ЧЮ – черноземы южные, П-М – промилле.

ГЛАВА 2. Натурагенные ТМ в почвах Кривбасса

2.5.3 ТМ в подсистеме «Поток-круговорот». Учитывая сложность почвы, нами предполагалось: 1) ТМ, поступившие в почву с натурагенным потоком, формируют некий условный «депозитарий», 2) ТМ, находящиеся в этом «депозитарии», не принимают никакого участия во всех педогеохимических процессах. Это предварительное предположение позволило сопоставить натурагенное поступление ТМ в почвы Кривбасса их содержанием в верхних слоях (0-20 см и 0-50 см) почв и выявить время удвоения количества металлов в почвах локальных фоновых участков.

Анализ результатов прогнозных расчетов показал, что в черноземах обыкновенных и южных, время удвоения содержания ТМ при их натурагенном поступлении, измеряется сотнями лет. Исключение составляет цинк и, частично, кадмий. Концентрации этих металлов увеличатся в два раза за 70-80 лет. В лугово-черноземных почвах биологический круговорот химических элементов, закономерно, более интенсивный. Поэтому содержание свинца, меди и никеля в результате их натурагенного поступления в слое почвы 0-20 см возрастет в два раза за 35-55 лет, кадмия и цинка – за 120-150 лет, марганца и железа – за 250-420 лет. В общем, ежегодное натурагенное поступление металлов в почвы региона незначительно, по сравнению, с их количеством в верхних слоях почв.

Нами полагается, что натурагенные ТМ в системе «Почва-поток-круговорот» формируют определенные гео-, биогео- и педогеохимические упорядоченности. Они характеризуются следующим. Природное содержание ТМ в почвах Кривбасса обуславливается локальными и глобальными натурагенными потоками (рис. 2.4). При этом необходимо подчеркнуть, что фитомасса формирует более 99% естественного поступления металлов в почву.

Ежегодно на один квадратный метр территорий Кривбасса, с фитомассой поступает от 0,5 мг (кадмий) до 650 мг (железо) тяжелых металлов. Логично предположить, что интенсивность потоков металлов в почве должно согласовываться с коэффициентами биологического поглощения. Численные значения этих коэффициентов упорядочивают металлы в возрастающий ряд: (кадмий < железо) << (свинец < никель) << медь << марганец << цинк. В то же время, показатели поступления металлов в почвы формируют иной возрастающий ряд: кадмий << свинец << медь << никель << цинк << марганец << железо. Сопоставляя эти ряды, необходимо отметить изменения позиции железа, которое характеризуется минимальными значениями коэффициентов биологического поглощения, но максимальными уровнями поступления в почвы с фитомассой. У цинка, меди и свинца выявлена обратная тенденция – интенсивность поступления несколько меньше, чем можно было предположить.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА



Рис. 2.4. Гипотетическая модель «Натурогенные ТМ в системе «Почва-поток-круговорот»»

* – кратность уменьшения относительно железа, разы;
 ЧО – черноземы обыкновенные; ЧЮ – черноземы южные;
 ЛЧП – лугово-черноземные почвы.

ГЛАВА 2. Натурогенные ТМ в почвах Кривбасса

Поступившие в почву натурогенные ТМ, принимают активное участие в разнообразных педогеохимических процессах, что формирует их природное содержание и распределение [55, 330, 702]. В почвах локальных фоновых участков Кривбасса, в потенциально подвижных формах (экстракция сжиганием образцов почв в однонормальной азотной кислоте) содержится (мг/кг): кадмия – 0,10-0,90, свинца – 0,5-5,0; меди – 2,0-11,0; никеля 15,0-39,1; цинка – 15-190; марганца – 100-335; железа – 600-2000. При этом возрастающий ряд содержания ТМ в почвах аналогичен ряду их поступления с фитомассой.

Потребности и нужды растений, которые формируют количественные значения локального натурогенного потока ТМ, обусловили общую тенденцию изменения относительного содержания металлов в почвах локальных фоновых территорий региона. Эта тенденция проявляется в уменьшении численных значений данного показателя в почвах, в сравнении с литосферой. Предполагая, что ТМ, поступившие в почву с локальным натурогенным потоком (фитомассой), в последующие вегетационные сезоны не принимают участия в формировании химического состава растений, нами были рассчитаны показатели интенсивности их биологического круговорота. Эти показатели определялись как время, за которое количество поступивших с фитомассой металлов сравняется с их содержанием в почвах (иными словами время удвоения количества ТМ в почвах). При соблюдении указанных ранее условий, количество ТМ в почвах локальных фоновых территорий Кривбасса удваивалась бы за 40-800 лет. При этом, наиболее интенсивный биологический круговорот выявлен на территории лугово-черноземных почв, где содержание отдельных элементов минимально, а поступление фитомассы максимально. В среднем за 150-250 лет большинство металлов совершит биологический круговорот в пределах верхнего слоя почвы (0-20 см).

Таким образом, качественный состав и количественное содержание ТМ в почвах, находящихся вне зоны антропогенного влияния, детерминируется комплексом факторов локального и глобального характера. При этом, почвообразующие породы, – в большей степени, грунтовые воды – в меньшей, можно рассматривать как геохимические матрицы, которые на локальном уровне формируют состав, содержание и формы ТМ в почвах. Растительный опад обуславливает более 99% естественного потока металлов в почвы региона.

Ni	28
	$3d^84s^2$
	$A_r = 58,69$ $r(III) = 0,69 \text{ \AA}$ $\rho = 8,9 \text{ g}^*cm^{-3}$

**ГЛАВА 3.
ПОСТУПЛЕНИЕ АНТРОПОГЕННЫХ
ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ
В ПОЧВЫ КРИВБАССА**

Все виды хозяйственной деятельности цивилизации сопровождаются постоянными эмиссиями ТМ в атмосферный воздух, что и обуславливает загрязнение почвы [99, 140, 186, 302, 385]. При этом основным «транспортом» металлов в атмосфере являются аэрозоли [7, 157, 547], которые формируют две зоны рассеивания и седиментации этих поллютантов. Первая зона локализована вблизи от источников выбросов – максимум на 20-30 км. В ее пределах выпадает 65-75 % аэротехногенных металлов. Вторая зона охватывает большие пространства, удаленные от первоисточника на тысячи километров. При этом металлы, оставшиеся во взвешенном состоянии, переходят во вторую зону и образуют общепланетарный пул этих элементов. Со временем такие металлы равномерно распределяются, практически, над всеми территориями/акваториями нашей планеты. В дальнейшем происходит осаждение поллютантов общепланетарного пула, что и формирует глобальные антропогенные потоки ТМ в почвы различных регионов мира.

В общем, антропогенное поступление ТМ в почвы промышленного региона формируется за счет глобальных и локальных потоков. Глобальные антропогенные потоки характеризуются определенной равномерностью выпадения металлов на почвы территорий различных промышленных регионов – в то время, как антропогенные локальные потоки имеют четко выраженные региональные значения осаждения металлов в почвы.

3.1 Глобальные потоки

Обоснование уровней антропогенных глобальных потоков ТМ в почвы Кривбасса осуществлялось на основе анализа данных научных публикаций, где представлены показатели аэротехногенного выпадения металлов в различных территориях/акваториях мира. Для этой цели были, последовательно, проанализированы особенности седиментации ТМ в фоновых, условно-чистых, аграрных и промышленных регионах.

ГЛАВА 3. Поступление антропогенных ТМ в почвы Кривбасса

Основываясь на доступных нам данных, в качестве фоновых участков были выбраны территория биосферного заповедника «Аскания-Нова» им. Ф.Э. Фальц-Фейна НААНУ, а также акватории Атлантического (северо-восточная часть) и Северного Ледовитого океанов (район о. Гренландия), Северного (центральная часть), Балтийского и Лигурийского морей (табл. 3.1). При этом, максимальные уровни седиментации в почвы фоновых регионов характерны для цинка – $5,50 \text{ мг/м}^2 \text{ год}^{-1}$. Количество поступления никеля, меди и свинца находятся примерно на одном уровне – $0,75\text{-}0,95 \text{ мг/м}^2 \text{ год}^{-1}$. Интенсивность осаждения кадмия минимальна и составляет $0,004\text{-}0,066 \text{ мг/м}^2 \text{ год}^{-1}$. Главным критерием отбора данных для условно-чистых участков была их удаленность от крупных промышленных центров и отсутствие постоянной хозяйственной деятельности в их пределах.

Таблица 3.1

Поступление ТМ с антропогенными потоками в почвы фоновых и условно-чистых регионов мира, $\text{мг/м}^2 \text{ год}^{-1}$

Регион, страна	Металл						
	Fe	Mn	Zn	Ni	Cu	Pb	Cd
Фоновые регионы							
Аскания-Нова, Украина [328]	–	–	–	–	0,05	0,04	0,015
Арктические воды [604]	–	–	–	–	–	0,15	0,004
Атлантический океан [604]	–	–	–	–	–	0,35	0,015
Балтийское море [604]	–	–	–	–	–	0,45	0,020
Лигурийское море [617]	–	–	8,03	1,36	2,19	–	0,066
Северное море [649]	–	–	6,50	–	1,24	3,52	–
Северное море [648]	–	–	1,96	0,13	0,16	0,80	0,020
Северное море [604]	–	–	–	–	–	1,40	0,028
Условно-чистые регионы							
Верхнее озеро, Канада [711]	–	–	8,80	–	3,10	1,50	–
Озеро Мичиган, США [711]	–	–	6,00	–	1,90	1,60	–
Озеро Эри, Канада [711]	–	–	17,0	–	4,20	1,80	–
Аукштайтис, Литва [659]	54,2	2,82	8,39	0,42	1,32	2,02	0,077
Аркохон, Франция [667]	–	–	14,1	–	1,40	3,40	0,070
Ледник Абрамова [195]	–	8,30	21,6	1,09	3,60	–	–
Средняя Азия [195]	–	14,2	21,8	4,50	3,60	5,50	0,046
Индор, Индия [637]	–	5,07	2,23	0,29	0,29	0,85	0,033

Примечание: «–» – данные отсутствуют

Проанализированные условно-чистые участки дислоцированы в Северной Америке (акватории Великих Озер), Европе (Франция, Литва), Азии (Средняя Азия, п-ов. Индостан).

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Анализ потоков ТМ показал, что максимальные уровни поступления в почвы условно-чистых регионов (табл. 3.1) у железа и цинка 15-50 мг/м² год⁻¹. Интенсивность поступления остальных металлов меньше: марганца примерно на порядок рассеивания – 7,6 мг/м² год⁻¹; никеля, меди и свинца на два – 1,6-2,4 мг/м² год⁻¹; кадмия на три – 0,033-0,777 мг/м² год⁻¹.

Сельскохозяйственные регионы мира, в сравнении с фоновыми и условно-чистыми регионами, исследованы закономерно больше, что обусловлено необходимостью получения качественной аграрной продукции. При этом спектр изученных металлов – максимально широк (табл. 3.2). Поступление ТМ в аграрные почвы анализировались на основе данных, полученных в Украине (Северная степь); Российской Федерации (Европейская часть); Центральной (Литва, Чехия, Польша, Словакия) и Западной (Италия, Австрия) Европе; Скандинавии (Швеция, Финляндия); Азии (Юго-восточный Китай). Установлено, что металлы по уровню седиментации в почвы аграрных регионов мира, образуют следующий убывающий ряд (мг/м² год⁻¹) – железо (190) > цинк, марганец (38-19) > медь, свинец (6,8-6,0) > никель (3,2) > кадмий (0,21).

Таблица 3.2

Поступление ТМ с антропогенными потоками в почвы сельскохозяйственных регионов мира, мг/м² год⁻¹

Страна, регион	Металл						
	Fe	Mn	Zn	Ni	Cu	Pb	Cd
Украина, Северная Степь [235]	–	8,59	13,3	–	3,94	0,01	0,165
РФ, Ленинградская обл. [592]	296	6,37	8,78	0,78	2,93	5,59	0,195
РФ, Подмосковье [554]	–	–	94,1	2,00	20,3	2,80	0,080
РФ, Подмосковье [530]	163	5,10	8,00	1,50	1,00	2,10	0,100
РФ, Верхнеокский бассейн [170]	–	12,7	28,9	11,3	5,05	7,68	0,420
РФ, Центральная лесостепь [132]	–	22,0	67,0	2,80	9,90	11,2	0,480
	–	34,0	94,0	5,60	20,3	21,4	0,580
Литва, Жемайтия [659]	98,3	7,67	37,3	2,60	5,98	8,08	0,214
Чехия [195]	–	11,5	8,13	–	1,12	2,88	0,086
Польша [195]	–	15,4	43,0	–	2,80	12,6	0,250
Словакия [628]	335	–	8,00	0,90	2,50	3,60	0,100
Италия, Болонья [602]	15,9	18,1	18,7	0,50	1,90	1,90	0,200
	13,8	13,5	22,6	0,60	1,75	1,75	0,300
Австрия [195]	–	–	35,0	5,00	11,0	2,88	0,225
Швеция [195]	–	–	8,20	–	–	–	0,050
Финляндия [195]	130	3,90	4,10	0,52	1,43	3,12	0,059
Китай [730]	464	6,23	154	7,04	16,4	8,73	0,040

Примечание: «–» – данные отсутствуют

ГЛАВА 3. Поступление антропогенных ТМ в почвы Кривбасса

Поступление ТМ в почвы промышленных регионов мира широко отображено в научной литературе. Однако, этот факт одновременно как облегчает, так и затрудняет вычленение уровней глобального поступления металлов. Поэтому анализировались лишь те данные, которые были получены на территориях, удаленных на 20-30 км от крупных промышленных предприятий, как источников эмиссий. В результате выявлялась седиментация металлов второй глобальной зоны их рассеивания. Антропогенные потоки ТМ в почвы промышленных регионов мира (табл. 3.3) анализировались на основе данных, полученных в Восточной, Центральной и Западной Европе; Северной Америке (Канада); Австралии и Азии.

Таблица 3.3

Поступление ТМ с антропогенными потоками в почвы промышленных регионов мира, мг/м² год⁻¹

Регион, страна	Металл						
	Fe	Mn	Zn	Ni	Cu	Pb	Cd
Харьков, Украина [85]	740	140	230	11,0	46,0	38	13,0
Севастополь, Украина [181]	600	36,0	24,0	9,60	12,0	–	0,120
Северный Урал, РФ [303]	150	264	40,4	2,36	44,6	3,70	0,290
Карлсруе, Германия [662]	–	–	–	–	3,50	4,00	0,106
Силезия, Польша [657]	25,8	406	346	9,60	14,0	116	2,020
Мазовия, Польша [657]	840	41,5	350	3,25	20,4	47,8	0,660
Нью-Брансуик, Канада [688]	–	–	4,01	–	4,97	2,01	31,30
Голд-Кост, Австралия [637]	–	–	91,3	5,07	7,10	20,3	3,048
Макау, Китай [722]	340	8,88	164	34,3	40,9	4,16	0,010
Гонконг, Китай [722]	633	12,4	127	9,95	17,4	10,6	0,070
Варанаси, Индия [684]	–	38,7	33,7	5,12	3,98	7,10	0,693
Восточная Европа [101]	190	11,6	9,50	2,26	6,33	5,59	0,15
Модуль техногенного давления [101]	500	10	1,0	0,1	1,0	1,0	0,1
	1000	20	10	1,0	10	10	1,0

Примечание: «–» – данные отсутствуют

Данные таблицы 3.3 свидетельствуют, что максимальный уровень седиментации в почвы промышленных регионов мира характерен для железа – 300-500 мг/м² год⁻¹. Несколько меньше количество потока марганца и цинка – 60-140 мг/м² год⁻¹. Уровни поступления никеля, меди и свинца приблизительно одинаковы и составляют 5-25 мг/м² год⁻¹. Седиментация кадмия минимальна – 0,10-2,00 мг/м² год⁻¹.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Обоснование численных значений антропогенных глобальных потоков ТМ в почвы мира осуществлялось на основании данных научных публикаций, усредненных показателей потоков металлов в Восточной Европе и значений модуля техногенного давления (МТД). Обработка первичных значений выполнялась методами вариационной статистики с использованием классических алгоритмов. Вначале математические расчеты проводились отдельно по каждому региону: фоновому, условно-чистому, сельскохозяйственному и промышленному (табл. 3.4). Затем отбрасывались значения, полученные в «крайних» регионах (фоновом и индустриальном). Оставшиеся показатели потоков металлов в условно-чистом и аграрном регионах объединялись и повторно обрабатывались методами вариационной статистики. В этих расчетах выявлялись «выскакивающие значения», которые в дальнейшем не учитывались. Также необходимо отметить, что условно-чистые и аграрные регионы получили название «зачетные регионы». Конечный результат антропогенных глобальных потоков ТМ в почвы мира округлялся до больших целых чисел.

Железо. МТД металла находится в интервале $500-1000 \text{ мг/м}^2 \text{ год}^{-1}$. Однако потоки элемента в почвы регионов мира меньше и изменяются от $54,2 \text{ мг/м}^2 \text{ год}^{-1}$ в условно-чистых регионах, до $475 \text{ мг/м}^2 \text{ год}^{-1}$ – в промышленных. Усредненные значения поступления железа в странах Восточной Европы находятся на уровне $190 \text{ мг/м}^2 \text{ год}^{-1}$. Эта цифра созвучна с результатами статистических расчетов потока металла в почвы зачетных регионов: средняя арифметическая – $175 \text{ мг/м}^2 \text{ год}^{-1}$, средняя взвешенная – $172 \text{ мг/м}^2 \text{ год}^{-1}$. В общем, глобальный антропогенный поток железа в почвы мира составляет $180 \text{ мг/м}^2 \text{ год}^{-1}$.

Марганец. МТД металла находится в пределах $10-20 \text{ мг/м}^2 \text{ год}^{-1}$. Этот интервал соответствует уровням его седиментации в почвы условно-чистых ($7,60 \text{ мг/м}^2 \text{ год}^{-1}$) и агрорегионов ($19,0 \text{ мг/м}^2 \text{ год}^{-1}$). В то время, как в промышленных регионах поступление марганца значительно выше и составляет – $118 \text{ мг/м}^2 \text{ год}^{-1}$. Результаты статистических расчетов показали, что средняя арифметическая потока марганца в почвы зачетных регионов достигает значений $10,1 \text{ мг/м}^2 \text{ год}^{-1}$, а средневзвешенная – $10,3 \text{ мг/м}^2 \text{ год}^{-1}$. Эти цифры сопоставимы с усредненными значениями потока металла – $11,6 \text{ мг/м}^2 \text{ год}^{-1}$. В общем, глобальный антропогенный поток марганца в почвы мира составляет $11,0 \text{ мг/м}^2 \text{ год}^{-1}$.

Цинк. Прогнозные значения МТД металла ($1,00-10,0 \text{ мг/м}^2 \text{ год}^{-1}$) выявились заниженными, по сравнению, с современными данными. Так, ежегодные потоки цинка в почвы регионов мира составляют (мг/м^2): $5,50$ – в фоновых, $12,49$ – в условно-чистых, $38,42$ в сельскохозяйственных и $131,00$ в промышленных.

ГЛАВА 3. Поступление антропогенных ТМ в почвы Кривбасса

Таблица 3.4

Усредненные данные поступления ТМ с глобальными антропогенными потоками в почвы различных регионов мира, мг/м² год⁻¹

Регионы	Статистические параметры							
	M	M _г	M _н	M _д	Min	Max	P ₂₅	P ₇₅
Железо								
Фоновые	–	–	–	–	–	–	–	–
Условно-чистые	54,20	–	–	–	–	–	–	–
Аграрные	189,5	109,7	47,65	146,5	13,80	464,0	57,10	315,0
Индустриальные	475,6	315,5	129,3	600,0	25,80	840,5	150,0	740,0
Марганец								
Фоновые	–	–	–	–	–	–	–	–
Условно-чистые	7,60	6,41	5,39	6,69	2,82	14,20	3,95	11,25
Аграрные	19,00	12,45	9,58	12,10	3,90	101,0	6,37	18,10
Индустриальные	118,4	55,91	28,13	40,10	8,88	406,0	24,20	202,0
Цинк								
Фоновые	5,50	4,68	3,80	6,50	1,96	8,03	1,96	8,03
Условно-чистые	12,49	10,14	7,48	11,45	2,23	21,80	7,20	19,30
Аграрные	38,42	22,86	14,39	22,60	4,10	154,0	8,20	43,00
Индустриальные	131,0	70,28	26,56	91,30	4,01	350,9	29,70	230,0
Никель								
Фоновые	0,75	0,42	0,24	0,75	0,13	1,36	0,13	1,36
Условно-чистые	1,58	0,88	0,57	0,76	0,29	4,50	0,36	2,80
Аграрные	3,16	1,93	1,24	2,00	0,50	11,30	0,78	5,00
Индустриальные	10,03	7,43	5,80	9,60	2,36	34,30	5,07	19,95
Медь								
Фоновые	0,91	0,38	0,15	0,70	0,05	2,19	0,11	1,72
Условно-чистые	2,43	1,90	1,22	2,50	0,29	4,20	1,36	3,60
Аграрные	6,77	4,21	2,78	3,44	1,00	20,30	1,83	10,45
Индустриальные	18,37	12,44	8,64	13,00	3,50	46,00	5,27	30,65
Свинец								
Фоновые	0,96	0,45	0,18	0,45	0,04	3,52	0,15	1,40
Условно-чистые	2,38	2,02	1,75	1,80	0,85	5,50	1,50	3,40
Аграрные	6,02	3,26	0,15	3,36	0,01	21,40	2,45	8,41
Индустриальные	23,44	10,47	5,98	7,10	2,01	116,0	4,00	38,00
Кадмий								
Фоновые	0,024	0,018	0,013	0,020	0,004	0,066	0,015	0,028
Условно-чистые	0,160	0,095	0,067	0,074	0,033	0,460	0,052	0,269
Аграрные	0,208	0,157	0,117	0,195	0,040	0,580	0,086	0,250
Индустриальные	4,289	0,526	0,082	0,475	0,010	31,30	0,113	12,54

Примечания. «–» – данные отсутствуют, M – средняя арифметическая, M_г – средняя геометрическая, M_н – средняя гармоническая, M_д – медиана, Min – минимальное значение выборки, Max – максимальное значение выборки, P₂₅ – верхний квартиль, P₇₅ – нижний квартиль.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Расчетные показатели поступления цинка в почвы зачетных регионов также выявились выше МТД. Средняя арифметическая составляет $16,38 \text{ мг/м}^2 \text{ год}^{-1}$, а средневзвешенная – $15,86 \text{ мг/м}^2 \text{ год}^{-1}$. По предположению М.А. Глазовской, усредненные значения потока цинка в странах Восточной Европы находятся на уровне $9,5 \text{ мг/м}^2 \text{ год}^{-1}$. Глобальный антропогенный поток цинка в почвы мира составляет $15,0 \text{ мг/м}^2 \text{ год}^{-1}$.

Никель. По прогнозам МТД этого металла имеет значения $0,10-1,00 \text{ мг/м}^2 \text{ год}^{-1}$. Однако, современные потоки никеля в почвы различных регионов мира несколько больше ($\text{мг/м}^2 \text{ год}^{-1}$): фоновые – $0,75$, условно-чистые – $1,58$, сельскохозяйственные – $3,16$, промышленные – $10,03$. При этом, значения седиментации никеля в странах Восточной Европы и результат его среднего арифметического поступления в почвы «зачетных» регионов, равны: соответственно, $2,26$ и $2,25 \text{ мг/м}^2 \text{ год}^{-1}$. В общем, глобальный антропогенный поток цинка в почвы мира – $2,25 \text{ мг/м}^2 \text{ год}^{-1}$.

Медь. МТД металла находится в интервале $1,00-10,0 \text{ мг/м}^2 \text{ год}^{-1}$. Практически в этих же пределах выявлены и уровни поступления меди в почвы регионов мира. Они минимальны в фоновых ($0,91 \text{ мг/м}^2 \text{ год}^{-1}$), имеют средние значения в условно-чистых и сельскохозяйственных регионах ($2,43$ и $6,77 \text{ мг/м}^2 \text{ год}^{-1}$) и максимальны в промышленных ($18,37 \text{ мг/м}^2 \text{ год}^{-1}$) регионах. При этом, средние значения поступления меди в почвы зачетных регионов (арифметическая – $5,32$ и взвешенная – $5,83 \text{ мг/м}^2 \text{ год}^{-1}$) созвучны со значениями его потока в странах Восточной Европы ($6,33 \text{ мг/м}^2 \text{ год}^{-1}$). В общем, глобальный антропогенный поток меди в почвы мира составляет $6,00 \text{ мг/м}^2 \text{ год}^{-1}$.

Свинец. Полагалось, что МТД металла находится в пределах $1,00-10,00 \text{ мг/м}^2 \text{ год}^{-1}$. В этом же интервале выявлены значения его потоков в почвы фоновых ($0,96 \text{ мг/м}^2 \text{ год}^{-1}$), условно-чистых ($2,38 \text{ мг/м}^2 \text{ год}^{-1}$) и сельскохозяйственных ($6,02 \text{ мг/м}^2 \text{ год}^{-1}$) регионов. Необходимо отметить, что в промышленных регионах современное поступление свинца выше МТД – $23,44 \text{ мг/м}^2 \text{ год}^{-1}$. По нашим расчетам, средняя арифметическая потока металла в почвы условно-чистых и сельскохозяйственных регионов мира имеет значение $4,16 \text{ мг/м}^2 \text{ год}^{-1}$, а средневзвешенная – $3,88 \text{ мг/м}^2 \text{ год}^{-1}$. Эти значения сопоставимы с потоком металла в почвы Восточной Европы – $5,59 \text{ мг/м}^2 \text{ год}^{-1}$. В общем, глобальный антропогенный поток свинца в почвы мира составляет $5,00 \text{ мг/м}^2 \text{ год}^{-1}$.

Кадмий. МТД металла составляет $0,1-1,0 \text{ мг/м}^2 \text{ год}^{-1}$. В этом же интервале находятся значения его потоков в почвы регионов мира ($\text{мг/м}^2 \text{ год}^{-1}$): фоновых ($0,024$), условно-чистых ($0,165$) и сельскохозяйственных ($0,208$). В промышленных регионах уровни его седиментации значительно выше и составляют $4,289 \text{ мг/м}^2 \text{ год}^{-1}$.

ГЛАВА 3. Поступление антропогенных ТМ в почвы Кривбасса

По предположению М.А. Глазовской [99, 101], усредненное значение потока кадмия в странах Восточной Европы составляет $0,150 \text{ мг/м}^2 \text{ год}^{-1}$. Однако, результаты расчетов поступления металла в почвы условно-чистых и сельскохозяйственных регионов выявили несколько иные показатели. Средняя арифметическая «зачетной» выборки составила $0,199 \text{ мг/м}^2 \text{ год}^{-1}$, а средневзвешенная – $0,185 \text{ мг/м}^2 \text{ год}^{-1}$. Усредненные последние три цифры – в сторону фактических значений и, округляя результат до десятых долей, мы предполагаем, что глобальный антропогенный поток кадмия в почвы мира находится на уровне $0,200 \text{ мг/м}^2 \text{ год}^{-1}$.

Таким образом, антропогенное глобальное поступление ТМ в почвы Кривбасса формируется за счет вовлечения металлосодержащих аэрозолей в общепланетарную миграцию. Показателя поступления металлов в почвы региона с глобальными антропогенными потоками образуют следующий убывающий ряд ($\text{мг/м}^2 \text{ год}^{-1}$): железо (180) >> цинк (15,0) > > марганец (11,0) > медь (6,00) > свинец (5,00) > никель (2,25) > > кадмий (0,200).

3.2 Локальные потоки

Согласно классической классификационной схеме, в антропогенной эмиссии ТМ в окружающую среду обычно выделяют агрогенные, урбогенные и техногенные составляющие. Однако, применительно к Кривбассу, необходимо отметить, что в регионе интенсивность агрогенных и урбогенных потоков ТМ, в сравнении с техногенным потоком, незначительна. В дальнейшем логично пренебречь и фактом влияния автотранспорта на показатели антропогенной эмиссии ТМ – количество автомобилей в стране и регионе значительно возросло лишь в последнее 5-10 лет, а их воздействие, обычно, носит линейный характер [17, 22, 23, 157]. Следовательно, антропогенные локальные потоки ТМ в почвы Кривбасса обуславливаются деятельностью промышленных предприятий.

На начало XXI века Кривбасс – это крупнейший в мире промышленный регион по добыче железной руды и ее обогащению, а также выплавке чугуна и стали. На территории региона действуют: металлургический комбинат полного цикла, пять горно-обогачительных комбинатов, семь шахт подземной добычи руды. Кроме того, здесь также функционируют цементный и суриковый заводы, ряд теплоцентралей и средних предприятий различных отраслей промышленности [17, 23, 291].

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Однако, как известно, 90-95 % выбросов пыли («транспорта» аэраль-ных ТМ) в атмосферу региона осуществляется металлургическим и горно-обогатительными комбинатами. Следовательно, аэральные выбросы пыли этих предприятий и формируют антропогенные локальные потоки ТМ в почвы Кривбасса [123, 157, 219, 277, 291].

3.2.1. Методология расчетов. Уровни антропогенного локального поступления ТМ в почвы Кривбасса устанавливались расчетным методом – с использованием компиляции и экстраполяции. Также анализировались данные публикаций, как и результаты собственных исследований.

Методология расчетов базировалась на следующих предпосылках:

- ◇ учитывалась деятельность только металлургического и горно-обогатительных комбинатов (см. выше);
- ◇ выбросы пыли в атмосферный воздух комбинатов рассматривались основным источником аэральных эмиссий ТМ;
- ◇ уровни выбросов пыли комбинатами рассчитывались на основании показателей их производственной деятельности (объемов добычи железной руды и выпуска товарной продукции, площадей техногенных ландшафтов) и значений удельных выбросов пыли;
- ◇ уровни аэральной эмиссии ТМ комбинатами рассчитывались на основании полученных ранее значений выбросов пыли и содержания в ней металлов;
- ◇ во внимание не принимались формы собственности комбинатов и их структурная организация (Новокриворожский горно-обогатительный комбинат рассматривался как отдельный источник эмиссии ТМ);
- ◇ при решении дискуссионных вопросов, приоритет отдавался вариантам уменьшения уровней антропогенного воздействия.

Методика расчетов предполагала реализацию следующих последовательных действий.

1. Уровни аэральной эмиссии ТМ горно-обогатительными комбинатами устанавливались как сумма:

1.1 поступления металлов с организованными выбросами, которые определялись на основе значений:

1.1.1. выпуска товарной продукции (концентрат, окатыши, агломерат),

1.1.2. удельных выбросов пыли,

1.1.3. содержания металлов в организованных пылевых выбросах;

1.2 поступления металлов с неорганизованными выбросами, которые определялись на основе значений:

1.2.1. площадей техногенных ландшафтов (отвалов, хвостохранилищ),

ГЛАВА 3. Поступление антропогенных ТМ в почвы Кривбасса

- 1.2.2. добычи железной руды,
- 1.2.3. дефляции пыли с поверхности техногенных ландшафтов,
- 1.2.4. удельных выбросов пыли при массовых взрывах,
- 1.2.5. содержания металлов в неорганизованных пылевых выбросах.
2. Уровни аэральная эмиссии ТМ металлургическим комбинатом устанавливались на основе значений:
 - 2.1. выпуска товарной продукции (кокс, агломерат, чугун, сталь),
 - 2.2 удельных выбросов пыли,
 - 2.3. содержания металлов в организованных пылевых выбросах.
3. Уровни локального антропогенного поступления ТМ в почвы Кривбасса устанавливались на основе значений:
 - 3.1. суммарной эмиссии ТМ горно-обогатительными и металлургическим комбинатом,
 - 3.2. седиментации ТМ в почвы территорий, различных по интенсивности запыления приземного слоя атмосферы,
 - 3.3. площадей территорий с различной интенсивностью запыления приземного слоя атмосферы.

3.2.2. *Аэральная эмиссия ТМ горно-обогатительными комбинатами.* Добыча железной руды в Кривбассе ведется подземным и открытым способами. При шахтном способе из недр извлекаются «богатые» руды (содержание железа 65-70 %), пригодные для металлургического производства. При карьерном – добываются «бедные руды» (содержание железа 32-36 %), которые нуждаются в последующем увеличении концентрации железа – обогащении [219, 239, 291].

Криворожские горно-обогатительные комбинаты (ГОКи) представлены: Северным (СевГОК), Центральным (ЦГОК), Южным (ЮГОК), Новокриворожским (НКГОК), Ингулецким (ИнГОК). В общих чертах, их технологическая схема включает: добычу железной руды открытым способом (в основном, магнетитовых кварцитов), подготовку рудной массы (измельчение, сортировка, обводнение), обогащение рудной массы (в основном, методом мокрой магнитной сепарации с возможной последующей флотационной доводкой), дополнительную подготовку продуктов обогащения (обезвоживание, окомкование, агломерация). Товарная продукция: агломерат (ЮГОК, НКГОК); окатыши (СевГОК, ЦГОК); концентрат (СевГОК, ЦГОК, НКГОК, ЮГОК, ИнГОК). Результатом деятельности горно-обогатительных комбинатов также является образование побочной продукции [23, 157, 219]. Необходимость упорядочивания горной массы предопределило формирование отвалов (мест складирования «лишних» горных пород) и строительство хвостохранилищ (гидротехнических сооружений для хранения отходов обогащения) [17, 239].

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

По нашим усредненным данным, в 2000-2015 годах горно-обогатительными комбинатами Кривбасса ежегодно извлекалось из недр 90-95 млн. т железной руды, и производилось (млн. т год⁻¹): 44-46 концентрата; 11-12 – окатышей; 6,8-7,2 – агломерата (табл. 3.5). Кроме того, площадь ведущих техногенных ландшафтов ГОКов на сегодняшний день составляет: 5 730 га отвалов и 5 320 га – хвостохранилищ [121, 219, 291].

Таблица 3.5

**Основные показатели производственной деятельности
горно-обогатительных комбинатов Кривбасса
(усредненные данные за 2000-2015 годы)**

Горно-обогатительный комбинат	Добыча железной руды, млн. т в год	Выпуск товарной продукции, млн. т в год			Площадь, га	
		Агломерат	Окатыши	Концентрат	Отвалы	Хвостохранилища
Северный	28,0	0,0	9,2	12,5	1690	900
Центральный	13,3	0,0	2,2	5,5	1200	2100
Южный	20,4	3,1	0,0	8,4	1210	660
Новокриворожский	14,6	3,9	0,0	5,8	1000	760
Ингулецкий	15,7	0,0	0,0	13,0	630	900
ИТОГО	92,0	7,0	11,4	45,2	5730	5320

Расчет уровней аэральной эмиссии ТМ горно-обогатительными комбинатами Кривбасса выполнялся на основании следующих формул:

$$\sum (\dot{Y}_i \dot{O}_i \dot{a}_i \dot{e}) = \dot{Y}_1 \dot{O}_1 \dot{a}_1 \dot{e}_1 + \dots + \dot{Y}_i \dot{O}_i \dot{a}_i \dot{e}_5 \quad (3.1)$$

$$\dot{E}_{\text{ТМГОК}} = \dot{E}_{\text{ТМО.в.}} + \dot{E}_{\text{ТМН.в.}} \quad (3.2)$$

$$\dot{E}_{\text{ТМО.в.}} = \dot{E}_{\text{ТМагл.}} + \dot{E}_{\text{ТМокат.}} + \dot{E}_{\text{ТМконц.}} \quad (3.3)$$

$$\dot{E}_{\text{ТМагл.}} = V_{\text{агл.}} * \text{УВП}_{\text{агл.}} * \text{ТМагл.} \quad (3.4)$$

$$\dot{E}_{\text{ТМокат.}} = V_{\text{окат.}} * \text{УВП}_{\text{окат.}} * \text{ТМокат.} \quad (3.5)$$

$$\dot{E}_{\text{ТМконц.}} = V_{\text{конц.}} * \text{УВП}_{\text{конц.}} * \text{ТМконц.} \quad (3.6)$$

$$\dot{E}_{\text{ТМН.в.}} = \dot{E}_{\text{ТМП.о.}} + \dot{E}_{\text{ТМП.х.}} + \dot{E}_{\text{ТММ.з.}} \quad (3.7)$$

$$\dot{E}_{\text{ТМП.о.}} = S_{\text{отв.}} * \text{УД}_{\text{отв.}} * \text{ТМ}_{\text{отв.}} \quad (3.8)$$

$$\dot{E}_{\text{ТМП.х.}} = S_{\text{хвост.}} * \text{УД}_{\text{хвост.}} * \text{ТМ}_{\text{хвост.}} \quad (3.9)$$

$$\text{УД}_{\text{отв.}} / \text{хвост.} = 365,15 * q_0 * K_1 * K_2 \quad (3.10)$$

$$\dot{Y}_i \dot{O}_i \dot{a}_i \dot{e}_i = V_{\text{доб.}} * \dot{O}_i \dot{a}_i \dot{e}_i * \dot{O}_i \dot{a}_i \dot{e}_i \quad (3.11)$$

ГЛАВА 3. Поступление антропогенных ТМ в почвы Кривбасса

Где: $\sum (\dot{Y}_i \dot{O}_i \text{ ää})$ – суммарная эмиссия ТМ горно-обогатительными комбина-
тами, т/год, кг/год;

ЭмТМГок1 – эмиссия ТМ горно-обогатительным комбинатом, т/год, кг/год;

$\dot{Y}_i \dot{O}_i \text{ ä.ä.}$ – эмиссия ТМ с организованными выбросами, т/год, кг/год;

ЭмТМн.в. – эмиссия ТМ с неорганизованными выбросами, т/год, кг/год;

ЭмТМагл. – эмиссия ТМ при выпуске агломерата, т/год, кг/год;

ЭмТМокат. – эмиссия ТМ при выпуске окатышей, т/год, кг/год;

ЭмТМконц. – эмиссия ТМ при выпуске концентрата, т/год, кг/год;

Вагл. – выпуск агломерата, т/год;

УВП агл. – удельный выброс пыли при выпуске агломерата, кг/т продукции;

ТМагл. – содержание ТМ в пылевых выбросах производства агломе-
ра, г/т пыли;

Вокат. – выпуск окатышей, т/год;

УВП окат. – удельный выброс пыли при выпуске окатышей, кг/т продукции;

ТМокат. – содержание ТМ в пылевых выбросах производства
окатышей, г/т пыли;

Вконц. – выпуск концентрата, т/год;

УВП конц. – удельный выброс пыли при выпуске концентрата, кг/т продукции;

ТМконц. – содержание ТМ в пылевых выбросах производства концентрата,
г/т пыли;

ЭмТМп.о. – эмиссии ТМ с пылевыми выбросами отвалов, т/год, кг/год;

ЭмТМп.х. – эмиссии ТМ с пылевыми выбросами хвостохранилищ, т/год,
кг/год;

ЭмТМм.з. – эмиссии ТМ с пылевыми выбросами массовых выбросов, т/год,
кг/год;

S отв. – площадь отвалов горно-обогатительного комбината, га;

УД отв. – уровень дефляции с поверхности отвалов, т/га в год;

ТМотв. – содержание ТМ в пылевых выбросах отвалов, г/т пыли;

S хвост. – площадь хвостохранилищ горно-обогатительного комбината, га;

УД хвост. – уровень дефляции с поверхности хвостохранилищ, т/га в год;

ТМхвост. – содержание ТМ в пылевых выбросах хвостохранилищ, г/т пыли;

q0 – интенсивность пылевыделения отвала/хвостохранилища, мг/м² с⁻¹;

K1 – коэффициент климатических условий;

K2 – коэффициент поверхностных условий;

V руд. – добыча железной руды, т/год;

$\dot{O}_i \text{ ä.ä.}$ – удельные выбросы пыли при массовых взрывах, кг/т руды;

$\dot{O}_i \text{ ä.ä.}$ – содержание ТМ в пылевых выбросах при массовых взрывах, г/т пыли.

Как известно, все технологические процессы горно-обогатительного производства сопровождаются интенсивными аэральными эмиссиями пыли, которые традиционно подразделяются на организованные и неорганизованные выбросы.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

В случае организованных выбросов поступление пыли сопряжено с выпуском основной продукции. Также необходимо отметить, что массовые взрывы, а также дефляция открытых поверхностей техногенных ландшафтов (в первую очередь, отвалов и хвостохранилищ), формируют потоки неорганизованных выбросов пыли комбинатами [38, 49, 151, 279].

Производство агломерата, в сравнении с другими видами продукции горно-обогатительных комбинатов (окатыши и концентрат), характеризуется максимальными энергетическими затратами и удельными выбросами в атмосферный воздух всех поллютантов [45, 54, 257, 325, 569]. В странах Европейского Союза производство одной тонны агломерата сопровождается поступлением в атмосферу 200-220 г пыли [122, 440]. В странах бывшего Советского Союза этот показатель значительно выше – до 6,5 кг пыли на одну тону продукции [45, 122, 547]. В Украине значения удельных выбросов пыли составляют 1,0-3,0 кг/т агломерата, а в Кривбассе 1,5-2,5 кг/т агломерата [119, 291, 325, 540]. Выпуск окатышей также сопровождается значительными эмиссиями пыли в атмосферный воздух: от 1,5 до 2,5 кг/т продукции [45, 324, 325]. В Кривбассе этот показатель практически аналогичен и составляет 1,6-2,7 кг/т [157, 291]. Доступные нам данные относительного пылевыделения при выпуске концентрата, крайне малочисленны и противоречивы. В этой связи, нами предполагалось, что значения удельных выбросов пыли при производстве концентрата составляют 40 % от удельных выбросов пыли при производстве окатышей. В общем, в расчетах использовались следующие показатели: на горно-обогатительных комбинатах Кривбасса при производстве одной тонны агломерата в атмосферный воздух региона поступает 2,0 кг пыли, при производстве одной тонны окатышей – 1,6 кг пыли, при производстве одной тонны концентрата – 0,4 кг пыли.

С организованными выбросами горно-обогатительных комбинатов Кривбасса в атмосферный воздух региона ежегодно поступает порядка 48-52 тыс. т техногенной пыли. Интенсивность таких выбросов пыли определяется в основном производством агломерата и окатышей (табл. 3.6).

Дефляция антропогенных поверхностных новообразований (техногенных ландшафтов, мест складирования сыпучих горных пород, свалки мусора и т.д.) неоднократно становилась темой исследований и предметом научных публикаций. На основании эмпирических обобщений установлено, что интенсивность сдувания пыли с этих поверхностей зависит от скорости ветра, гранулометрического состава и влажности субстратов [38, 46, 49, 124]. Дефляция с поверхностей техногенных ландшафтов начинается при скорости ветра 3-4 м/с и достигнет критических уровней («пыльные бури») при 7-8 м/с [38, 323, 353, 354].

**Аэральные выбросы пыли
горно-обогатительными комбинатами Кривбасса**

Горно- обогатительный комбинат	Выбросы				Суммарное поступление	
	организованные		неорганизованные		тыс. т в год	% от итога
	тыс. т в год	% от суммар- ного	тыс. т в год	% от сум- марного		
Северный	19,7	66,22	10,0	33,78	29,7	31,41
Центральный	5,6	29,98	13,2	70,02	18,8	19,84
Южный	9,7	56,92	7,3	43,08	17,0	17,93
Новокриворожский	10,1	59,96	6,8	40,04	16,9	17,81
Ингулецкий	5,2	42,23	7,1	57,77	12,3	13,01
ИТОГО	50,3	53,13	44,4	46,87	94,7	100,0

Интенсивность сдувания пыли с поверхностей техногенных ландшафтов может достичь впечатляющих значений. Так, с 1 га сухих пляжей хвостохранилищ, при определенных метеоусловиях, за сутки в атмосферный воздух поступает от 3 до 8 т пыли [148, 383, 385, 488]. По другим данным, с 1 га угольного отвала за один год сдувается порядка 150-160 т пыли [172, 356].

Условия Кривбасса благоприятствуют дефляции техногенных ландшафтов. Так, по данным метеорологических наблюдений, средняя скорость ветра в регионе составляет 5 м/с, что выше критических значений сдувания пыли с твердых поверхностей. При этом 5-15 дней в году наблюдаются сильные ветры, скорость которых превышает 8 м/с (скорости формирования «пыльных бурь»). Дополнительным фактором, усиливающим пыление техногенных поверхностей, является сухость атмосферного воздуха: в регионе 50-55 дней в году относительная влажность воздуха менее 30 % [37, 572]. Кроме того, отвалы и хвостохранилища возвышаются над прилегающими территориями. Так, высота отвалов и дамб хвостохранилищ Кривбасса на 50-100 м выше дневной поверхности прилегающих природных ландшафтов [188, 239, 291]. Этот факт значительно увеличивает и дальность и, соответственно, и площадь рассеивания техногенной пыли.

В расчетах уровней дефляции отвалов и хвостохранилищ горно-обогатительных комбинатов Кривбасса принималось во внимание следующее. По результатам исследований В.П. Бересневича и ряда других авторов [38, 157, 305], средние значения пылевыведения составляют: $1,0 \text{ г/м}^2 \text{ с}^{-1}$ – на отвалах и $2,0 \text{ г/м}^2 \text{ с}^{-1}$ – на хвостохранилищах (показатель q_0 в формуле 3.10).

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Дефляция с поверхностей техногенных ландшафтов протекает только при наличии определенных погодных условий: достаточной скорости ветра, а также сухости воздуха и самих поверхностей. В регионе такие климатические факторы наблюдаются в среднем 50-55 дней в году [572]. Поэтому коэффициент климатических условий составляет 0,15 (показатель K_1 в формуле 3.10).

Поверхность отвалов горно-обогатительных комбинатов Кривбасса по данным публикаций [49, 188, 291] и результатам собственных наблюдений, характеризуется хаотичностью размещения горных пород, разнообразными формами микро- и нанорельефа, отсутствием планомерных рекультивационных работ, формированием спонтанного и фрагментарного растительного покрова. В общем, только на 10 % территории отвалов происходит значимое пыление. Поэтому, поверхностный коэффициент отвалов будет иметь значение 0,1 (показатель K_2 в формуле 3.10).

В настоящее время все хвостохранилища горно-обогатительных комбинатов Кривбасса являются действующими (за исключением прудонакопителя в балке Грушеватой). При этом часть поверхностей хвостохранилищ покрыта водой, а часть находится в сухом состоянии, где применяются не регулярные технологии пылеподавления [38, 124, 125, 157]. Значит, регулярная дефляция происходит только на 20 % их площадей. Поэтому поверхностный коэффициент хвостохранилищ будет иметь значение 0,2 (показатель K_2 в формуле 3.10).

Расчеты показали, что ежегодно с одного гектара отвалов горно-обогатительных комбинатов Кривбасса сдувается порядка 4-5 т пыли. Такая интенсивность пылевыделения сопоставима с уровнями дефляции с поверхности почвы [153, 256, 473]. На территории степи Юга Украины дефляционные потери почвы составляют 2-8 т/га год⁻¹ [153, 567]. Пылевыделение с сухих торфяников Западного Полесья Украины находится в пределах 4-5 т/га год⁻¹ [256, 567]. В условиях Прикаспийского Дагестана (РФ) дефляция почвы составляет: 3,5-4,5 т/га год⁻¹ – в природном оптимизированном фитоценозе, 10-16 т/га год⁻¹ – в природном неоптимизированном фитоценозе, 11-17 т/га год⁻¹ – в агроценозе [526]. Интенсивность дефляции хвостохранилищ горно-обогатительных комбинатов, в сравнении с отвалами, значительно выше, и по нашим расчетам составляет 18-19 т/га год⁻¹. Эти значения превышают уровни пылевыделения с поверхности почвы в условиях степи [473, 567]. Однако они вполне сопоставимы с интенсивностью золотых процессов, выявленных в полупустынях. Так, в Оренбургской области (РФ) интенсивность дефляции территорий, с 60-70 % проективным покрытием растительности, составляет 8-15 т/га год⁻¹, а при 15-20 % проектированном покрытии – 30-55 т/га год⁻¹ [183].

ГЛАВА 3. Поступление антропогенных ТМ в почвы Кривбасса

В общем, с поверхностей отвалов и хвостохранилищ горно-обогатительных комбинатов Кривбасса в атмосферу ежегодно поступает 30-34 тыс. т. Это составляет 30 % от суммарной аэральная эмиссии пыли.

Массовые взрывы в карьерах, являясь неотъемлемой частью технологии добычи железной руды открытым способом, формируют еще один мощный поток неорганизованных выбросов пыли в атмосферу [49, 284, 418, 531]. Определенное пылевыведение происходит и – во время других технологических операций, которые регулярно используются на карьере: бурение скважин, погрузочно-разгрузочные работы, транспортировка рудной массы и т.д. [49, 284, 531]. Однако их интенсивность и, особенно, площадь распределения пыли, по сравнению с массовыми взрывами, значительно меньше.

Во время массового взрыва в карьере в атмосферный воздух выбрасываются сотни и тысячи тонн мелкодисперсной горной массы [49, 123, 323, 385, 531]. При этом в пылевом облаке преобладают мельчайшие частицы (80 % частиц имеют размер менее 4 мкм [123, 584]), которые способны подняться на высоту до 800 м и находиться во взвешенном состоянии до 1000 часов [531, 584]. Как результат, пылевые частички, поступившие в атмосферный воздух во время массового взрыва, рассеиваются на территориях, удаленных до 20 км от карьера [54, 147, 531].

Значения удельных выбросов пыли во время массовых взрывов в железорудных карьерах Кривбасса находятся в интервале 0,016-0,166 кг/м³ горной породы [23, 151, 219, 531]. По уточненным данным В.Ю. Тыщука, значения удельных выбросов пыли, в зависимости от типов взрывчатых веществ и горных пород, находятся в диапазоне 0,106-0,171 кг/м³ породы, и в среднем составляют 0,135 кг/м³ породы [515, 516, 515]. Выполненные расчеты показали, что во время массовых взрывов в железорудных карьерах Кривбасса в атмосферу ежегодно поступает порядка 11,5-13,5 тыс. т пыли. Это составляет 15 % от суммарного поступления пыли в атмосферный воздух региона на горно-обогатительных комбинатах.

Таким образом, горно-обогатительными комбинатами Кривбасса в атмосферу региона ежегодно выбрасывается 94-95 тыс. т металлосодержащей пыли. В структуре суммарного аэрального потока пыли отмечается незначительное преобладание организованных выбросов (53 %).

Пылевые выбросы агломерационного производства характеризуются максимальными концентрациями ТМ (Табл. 3.7). Содержание большинства металлов превышает их кларки в литосфере: свинца в 70 раз, железа в 10 раз, цинка в 8,8 раза, кадмия в 7,7 раза, меди в 2,4 раза, марганца в 1,7 раза. Концентрация никеля в пылевых выбросах агломерата составляет около 40 % от его кларковых значений.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Таблица 3.7

ТМ в аэральных выбросах горно-обогатительных комбинатов Кривбасса

Источники пыли		Содержание металла, г/т							Ссылка
		Fe	Mn	Zn	Ni	Cu	Pb	Cd	
Организованные выбросы	Конц.	300 000	1000	200	20	10	15	0,15	[120, 519]
	Окат.	300 000	1000	200	20	10	15	0,15	[120, 519]
	Агл.	500 000	1600	700	30	150	900	1,00	[209, 519]
Неорганизованные выбросы	П.О.	150 000	800	100	10	10	15	0,15	[184, 311, 478, 505]
	П.Х.	100 000	600	150	20	15	45	0,30	[119, 120, 270]
	М.В.	150 000	800	100	10	10	15	0,15	[184, 311, 478, 505]

Примечания. Конц. – производство концентрата, Окат. – производство окатышей, Агл. – производство агломерата, П.О. – пыление отвалов, П.Х. – пыление хвостохранилищ, М.В. – массовые взрывы.

Содержание ТМ в пылевых выбросах при производстве окатышей и концентрата, в сравнении с кларковыми значениями литосферы, характеризуется: 1) превышением в 2,5 и 6,1 раза концентрации цинка и железа, 2) пониженным на 15-25 % содержанием никеля и меди.

В последнее время хвостохранилища неоднократно рассматривались как перспективные техногенные месторождения [285, 430, 522, 524]. Поэтому выявлены закономерности концентраций ТМ в хвостах и в пылевых эмиссиях хвостохранилищ [119, 120, 270]. Содержание металлов в пылевых выбросах массовых взрывов и отвалов экстраполировалось на основании химического состава железных руд Кривбасса [311, 478, 505]. В пылевых аэральных эмиссиях хвостохранилищ ГОКов Кривбасса содержание ряда металлов превышает их кларк в литосфере: свинца в 3,6 раза, кадмия в 2,3 раза, железа в 2,0 раза, цинка в 1,9 раза. Содержание остальных металлов находится на уровне 27-63 % от их кларков.

Выполненные расчеты (табл. 3.8) свидетельствуют, что в результате производственной деятельности горно-обогатительных комбинатов Кривбасса в атмосферный воздух региона ежегодно поступает порядка 25-28 тыс. т железа, 100-105 т марганца, 24-25 т цинка, 14-15 т свинца, 3,0-3,2 т меди, 2,0-2,1 т никеля, а также 31-33 кг кадмия.

ГЛАВА 3. Поступление антропогенных ТМ в почвы Кривбасса

Также необходимо отметить, что, выявленные значения аэральных выбросов металлов ГОКаами Кривбасса, сопоставимы с интенсивностью их поступления в атмосферный воздух от ведущих горно-металлургических регионов Европы и мира.

Таблица 3.8

Аэральная эмиссия ТМ горно-обогатительными комбинатами Кривбасса

Горно-обогатительный комбинат	Эмиссия металлов, ** – т в год, * – кг в год						
	Fe**	Mn**	Zn**	Ni*	Cu*	Pb*	Cd*
Северный	7 205	26,9	5,16	537,1	318,8	574	5,10
Центральный	5 036	20,2	4,19	468,2	295,9	667	5,18
Южный	5 938	22,9	6,26	374,9	1 096	5 888	8,58
Новокриворожский	5 961	22,6	7,43	467,4	1 342	7 428	10,94
Ингулецкий	2 417	10,1	1,97	217,9	144,6	312,6	2,49
ИТОГО	26 559	102,6	25,0	2 066	3 197	14 870	32,29

Таким образом, организованные и неорганизованные выбросы пыли горно-обогатительными комбинатами Кривбасса обуславливают очень интенсивную аэральную эмиссию ТМ (год⁻¹): десятки тысяч тонн железа, сотни тонн марганца, десятки тонн – цинка и свинца, тонны – меди и никеля, десятки килограмм – кадмия. При этом 90-95 % аэральных потоков железа, марганца, цинка и никеля формируется выбросами Северного, Южного, Новокриворожского и Центрального ГОКов.

3.2.3. *Аэральная эмиссия ТМ металлургическим комбинатом.* Металлургическое производство на Криворожье ведет свою историю с Гданцевского чугунолитейного завода, где в 1892 г. введена в эксплуатацию домна. В период своей максимальной производственной мощности (1913 г.) заводом было выплавлено более 5 млн. пудов чугуна. В 1918 г. предприятие прекратило свою деятельность, и в дальнейшем как литейное производство оно не восстанавливалось [288].

Криворожский металлургический комбинат (КМК) в современном виде существует с 1934 года, когда выплавил первую домну – «Комсомолка». К 1941 году на предприятии были запущены 3 доменные печи и бессемеровский цех в составе 2 конвертеров. Со временем в 50-70 г.г. были введены в эксплуатацию ряд доменных печей, коксовых батарей, агломерационных машин и сталелитейных установок конвертерного и мартеновского типа. В результате, на комбинате был сформирован полный металлургический цикл, а объемы производства КМК позволяют отнести его к ведущим металлургическим предприятиям мира [23, 288].

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Расчет уровней аэральной эмиссии металлургическим комбинатом Кривбасса выполнялся с помощью следующих формул.

$$\text{ЭмТМ}_{\text{мк.}} = \text{ЭмТМ}_{\text{кх.}} + \text{ЭмТМ}_{\text{агл.}} + \text{ЭмТМ}_{\text{дом.}} + \text{ЭмТМ}_{\text{сп.}} \quad (3.12)$$

$$\text{ЭмТМ}_{\text{кх.}} = V_{\text{кокс.}} * \text{УВП}_{\text{кокс.}} * \text{ТМ}_{\text{кокс.}} \quad (3.13)$$

$$\text{ЭмТМ}_{\text{агл.}} = V_{\text{агл.}} * \text{УВП}_{\text{агл.}} * \text{ТМ}_{\text{агл.}} \quad (3.14)$$

$$\text{ЭмТМ}_{\text{дом.}} = V_{\text{чуг.}} * \text{УВП}_{\text{чуг.}} * \text{ТМ}_{\text{чуг.}} \quad (3.15)$$

$$\text{ЭмТМ}_{\text{сп.}} = V_{\text{стал.}} * \text{УВП}_{\text{стал.}} * \text{ТМ}_{\text{стал.}} \quad (3.16)$$

Где:

$\text{ЭмТМ}_{\text{мк.}}$ – эмиссия ТМ металлургического комбината, т/год, кг/год;

$\text{ЭмТМ}_{\text{кх.}}$ – эмиссия ТМ коксохимического производства, т/год, кг/год;

$\text{ЭмТМ}_{\text{агл.}}$ – эмиссия ТМ агломерационного производства, т/год, кг/год;

$\text{ЭмТМ}_{\text{дом.}}$ – эмиссия ТМ доменного производства, т/год, кг/год;

$\text{ЭмТМ}_{\text{сп.}}$ – эмиссия ТМ сталеплавильного производства, т/год, кг/год;

$V_{\text{кокс.}}$ – выпуск кокса, млн. т в год;

$\text{УВП}_{\text{кокс.}}$ – удельные выбросы пыли коксохимического производства, кг/т продукции;

$\text{ТМ}_{\text{кокс.}}$ – содержание металлов в пылевых выбросах коксохимического производства, г/т пыли;

$V_{\text{агл.}}$ – выпуск агломерата, млн. т в год;

$\text{УВП}_{\text{агл.}}$ – удельные выбросы пыли агломерационного производства, кг/т продукции;

$\text{ТМ}_{\text{агл.}}$ – содержание металлов в пылевых выбросах агломерационного производства, г/т пыли;

$V_{\text{дом.}}$ – выпуск чугуна, млн. т в год;

$\text{УВП}_{\text{дом.}}$ – удельные выбросы пыли доменного производства, кг/т продукции;

$\text{ТМ}_{\text{дом.}}$ – содержание металлов в пылевых выбросах доменного производства, г/т пыли;

$V_{\text{сл.}}$ – выпуск стали, млн. т в год;

$\text{УВП}_{\text{сл.}}$ – удельные выбросы пыли сталеплавильного производства, кг/т продукции;

$\text{ТМ}_{\text{сл.}}$ – содержание металлов в пылевых выбросах сталелитейного производства, г/т пыли.

По обобщенным данным за 2000-2015 годы, металлургическим комбинатом Кривбасса в среднем за год производилось (млн. т): кокса – 2,3-2,7; агломерата – 5,5-6,1; чугуна – 5,4-6,0; стали – 6,3-6,8 (табл. 3.9).

ГЛАВА 3. Поступление антропогенных ТМ в почвы Кривбасса

Таблица 3.9

Аэральные выбросы пыли металлургическим комбинатом Кривбасса

Производство	Выпуск продукции, млн. т. в год	Удельный выброс пыли, кг/т продукции	Выброс пыли	
			тыс. т. в год	%
Коксохимическое	2,5	1,5	3,7	6,35
Агломерационное	5,8	2,0	11,7	19,77
Доменное	5,7	2,5	14,3	24,30
Сталеплавильное	6,5	4,5	29,3	49,59
ИТОГО			59,0	100,00

Выпуск на КМК только одной тонны стали сопровождается одновременным поступлением в атмосферу около 4,5 кг пыли [122, 494], что значительно превышает уровни относительного пылевыделения на металлургических предприятиях стран Европейского Союза – 400-500 г/т стали [54, 257, 440]. Вместе с тем, удельные выбросы пыли стале-плавильного производства КМК сопоставимы с аналогичными показателями других металлургических предприятий Украины (4-7 кг/т стали [54, 119]) и стран бывшего Советского Союза (3-8 кг/т стали [45, 168, 547]). Удельное пылевыделение доменного и агломерационного производств комбината находится примерно на одном уровне и составляет, соответственно, 2,5 и 2,0 кг пыли на одну тонну продукции [257, 291, 566]. Коксохимическое производство характеризуется минимальным относительным пылевыделением – 1,5 кг/т кокса [268, 498, 518].

Результаты расчетов показали, что металлургическим комбинатом Кривбасса в атмосферный воздух региона выбрасывается порядка 57-63 тыс. т пыли в год (табл. 3.8). При этом необходимо отметить, что в расчетах принимались во внимание лишь организованные выбросы этого поллютанта, которые обуславливались коксохимическим, агломерационным, доменным и сталеплавильным производствами. В то время, как не учитывались неорганизованные выбросы пыли, ввиду их неопределенного количества и невозможности, получить в настоящее время объективные данные. Хотя, в дальнейшем такое положение вещей, может быть, и будет исправлено.

Согласно обобщенным данным литературы (табл. 3.10), пылевые эмиссии коксохимического производства содержат незначительное количество ТМ [518, 577, 582]. В большинстве случаев концентрации металлов в этих выбросах находятся на уровне 20-50 % их кларковых значений. Пылевые эмиссии остальных производств комбината характеризуются большими значениями содержания ТМ [54, 122, 209, 519].

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Таблица 3.10

ТМ в аэральных выбросах металлургического комбината Кривбасса

Производство	Содержание металлов, г/т							Ссылка
	Fe	Mn	Zn	Ni	Cu	Pb	Cd	
Коксохим.	9 500	350	40	20	30	15	0,20	[297, 368, 384, 465]
Агломер.	500 000	1 600	700	70	150	900	3,00	[122, 209, 519]
Домен.	450 000	4 900	8 200	160	150	1000	2,00	[122, 209]
Стальплав.	400 000	4 500	2 500	200	800	1200	3,00	[122, 209]

Примечания. Производства: Коксохим. – коксохимическое, Агломер. – агломерационное, Домен. – доменное, Стальплав. – сталеплавильное.

Данные таблицы 3.10 свидетельствуют, что количество свинца в выбросах металлургических производств в 60-80 раз превышает его кларк в литосфере, кадмия – в 15-23 раза, цинка – в 9-100 раз, железа – в 8-10 раз, меди – в 2,7-14,5 раза, марганца и никеля – в 1,5-5,2 раза. Также необходимо отметить, что в пылевых эмиссиях доменного производства выявлены максимальные концентрации цинка и марганца, сталелитейного – свинца и меди, агломерационного – железа.

Результаты прогнозных расчетов показали, что Криворожский металлургический комбинат обуславливает поступление в атмосферный воздух региона значительное количество ТМ (табл. 3.11). Так, ежегодные уровни аэральной эмиссии составляют: 22-26 тыс. т железа, 210-230 т марганца, 190-210 т цинка, 58-62 т свинца, 26-28 т меди, 8,5-9,5 тон никеля, 145-155 г кадмия.

Таблица 3.11

Аэральная эмиссия ТМ металлургическим комбинатом Кривбасса

Производство	Эмиссия металла, ** – т в год, * – кг в год						
	Fe**	Mn**	Zn**	Ni*	Cu*	Pb*	Cd*
Коксохим.	8,4	1,3	0,1	74,9	112,4	37,5	0,7
Агломер.	5 836,0	18,7	8,2	817,0	1 750,8	10 504,8	35,0
Домен.	6 456,4	70,3	117,6	2 295,6	2 152,1	14 347,5	28,7
Стальплав.	11 712,6	131,8	73,2	5 856,3	23 425,2	35 137,8	87,8
ИТОГО	24 013,4	222,1	199,2	9 043,9	27 440,5	60 027,6	153

Примечания. Производства: Коксохим. – коксохимическое, Агломер. – агломерационное, Домен. – доменное, Стальплав. – сталеплавильное.

ГЛАВА 3. Поступление антропогенных ТМ в почвы Кривбасса

3.2.4. *Локальный антропогенный поток ТМ.* Расчет значений локального антропогенного поступления ТМ в почвы Кривбасса осуществлялся на основании следующих дополнительных предпосылок:

- ◇ часть ТМ, поступивших в атмосферный воздух Криворожья, вовлекается в глобальные воздушные потоки и мигрирует за пределы региона. В этой связи нами, априори, предполагалось, что удельный вес таких металлов составляет 30 % от их суммарной аэральной эмиссии;
- ◇ оставшаяся часть ТМ объединяется в одну общую совокупность, которая равномерно распределяется в приземном слое региональной атмосферы;
- ◇ интенсивность антропогенного локального поступления ТМ в почвы региона определяется особенностями распределения пыли в приземном слое атмосферы региона (ее концентрациями и площадью рассеивания).

Рассмотрим детально последний тезис. Аэральная пыль формирует основные антропогенные потоки поступления ТМ в почвы промышленных регионов [49, 547]. При этом для оценки и прогноза содержания пыли в атмосфере городов используют два подхода: 1) сбор данных стационарных/мобильных постов наблюдения за ее концентрациями в атмосфере 2) разработка графических моделей ее рассеивания (распределения) в приземном слое атмосферы [94, 291]. В первом случае фиксируют фактическое содержание пыли в атмосферном воздухе за определенные периоды времени. Затем статистически обрабатывают данные и устанавливают усредненные показатели. Во втором случае, используя в качестве исходных материалов данные аэральных выбросов пыли ведущими предприятиями региона, а также его природно-климатические характеристики, составляют, с помощью компьютера и соответствующих программ, карты распределения пыли в приземном слое атмосферы.

Логично предположить, что сведения, полученные при натурных исследованиях (данные постов наблюдения), в сравнении с результатами компьютерного моделирования, более достоверны и, следовательно, более перспективны для прогнозных расчетов. Однако малое число постов наблюдения и количества исследований, а также их приуроченность к селитебным зонам, не позволяют получить более-менее объективную информацию о состоянии атмосферного воздуха на региональном уровне. Кроме того, по результатам наших исследований [92] данные карт распределения пыли в приземном слое атмосферы Южного промышленного узла Кривбасса согласуются с результатами многолетних наблюдений за ее концентрациями, выполненными на стационарных постах наблюдения.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Следовательно, карты распределения пыли в приземном слое атмосферы могут быть использованы для дальнейших расчетов аэрогенного локального поступления ТМ в почвы региона.

Суммируя результаты собственных исследований [92, 446, 449, 453], а также данные научной литературы [94, 157, 291, 486] необходимо отметить следующее. В приземном слое атмосферы Кривбасса техногенная пыль рассеивается на площади 115 000 га, где ее содержание превышает 0,3 доли среднегодовой предельно-допустимой концентрации (ПДКсг). В пределах этой территории выделяются участки с различной концентрацией пыли, что позволяет нам выделить условные зоны запыления и, соответственно, зоны потоков ТМ в почвы региона. Наибольшую площадь (64 700 га или 56,3 % от общей площади запыления) занимает зона с наименьшими концентрациями пыли 0,3-1,0 ПДКсг. При этом ее территории расположены, в основном, за городской чертой. Зона с концентрациями пыли 1,0-2,0 ПДКсг занимает меньшую площадь – 22 800 га (19,8 % площади запыления) и частично затрагивает селитебные районы города. Необходимо отметить, что 17 700 га (12,8 % территории запыления) характеризуется уровнями запыления 2,0-4,0 ПДКсг.

Анализ карт распределения пыли в приземном слое атмосферы Кривбасса показал: максимальные концентрации пыли закономерно выявлены на территориях, которые непосредственно прилегают к предприятиям или расположены на их промышленных площадках. При этом необходимо отметить, что для максимальных уровней запыления атмосферы выявлены минимальные площади рассеивания. Так, зона с содержанием пыли в атмосфере 4,0-8,0 ПДКсг занимает площадь 11 300 га (9,8 % от общей площади запыления), а зона свыше 8 ПДКсг – 1 500 га (1,3 %).

В общем, Кривбассе нами выделено пять зон антропогенных локальных потоков ТМ в почвы. Их границы и интенсивность седиментации металлов определяются содержанием пыли в приземном слое атмосферы.

Расчет значений антропогенного локального потока ТМ в почвы Кривбасса выполнялся с использованием формул и уравнений.

$$\text{ЭмТМ}_{\text{сум}} = \sum (\text{ЭмТМ}_{\text{Гок}}) + \text{ЭмТМ}_{\text{мк}} \quad (3.17)$$

$$\sum (\text{ЭмТМ}_{\text{Гок}}) = \text{ЭмТМ}_{\text{Гок1}} + \dots + \text{ЭмТМ}_{\text{Гок5}} \quad (3.18)$$

$$x_1 + x_1 * 2 + x_1 * 4 + x_1 * 8 + x_1 * 16 = 0.7 * \text{ЭмТМ}_{\text{общ.}} \quad (3.19)$$

$$\text{СедТМ1} = x_1 \quad (3.20)$$

$$\text{СедТМ2} = x_1 * 2 \quad (3.21)$$

$$\text{СедТМ3} = x_1 * 4 \quad (3.22)$$

$$\text{СедТМ4} = x_1 * 8 \quad (3.23)$$

ГЛАВА 3. Поступление антропогенных ТМ в почвы Кривбасса

$$\text{СедТМ}_5 = \chi_1 * 16 \quad (3.24)$$

$$\text{ПотТМ}_n = \frac{\text{СедТМ}_n}{S_n} * 100 \quad (3.25)$$

Где:

ЭмТМ_{Общ} – суммарная эмиссия ТМ металлургическим и горно-обогатительными комбинатами, тыс. т / т / кг в год;

\sum (ЭмТМ_{Гок}) – эмиссия ТМ горно-обогатительными комбинатами, тыс. т / т / кг в год;

ЭмТМ_{мк} – эмиссия ТМ металлургическим комбинатом, тыс. т / т / кг в год;

СедТМ_n – седиментация n-металла в n-зоне потока, кг в год;

S_n – площадь зоны n-потока, га;

ПотТМ_n – поступление n-металла в n-зоне потока, мг/м² год⁻¹.

Расчеты показали (табл. 3.12), что Криворожские горно-металлургические комбинаты ежегодно выбрасывают в атмосферный воздух региона: 45-55 тыс. т железа, 310-340 т марганца, 210-2470 т цинка, 72-77 т свинца, 29-32 т меди, 10-12 т никеля и 170-200 кг кадмия. Такие значения ежегодного поступления металлов в атмосферу сопоставимы с выбросами ведущих предприятий мира [642, 645, 703, 722, 725].

Таблица 3.12

Суммарная аэральная эмиссия ТМ горно-обогатительными и металлургическим комбинатами Кривбасса

Источники эмиссии	Эмиссии металлов, *** – тыс. т в год, ** – т в год, * – кг в год						
	Fe***	Mn**	Zn**	Ni**	Cu**	Pb**	Cd*
Горно-обогатительный комбинат							
Северный ГОК	7,2	26,9	5,2	0,5	0,3	0,6	5
Центральный ГОК	5,0	20,2	4,2	0,5	0,3	0,7	5
Южный ГОК	5,9	22,9	6,3	0,4	1,1	5,9	9
Новокриворожский ГОК	6,0	22,6	7,4	0,5	1,3	7,4	11
Ингулецкий ГОК	2,4	10,1	2,0	0,2	0,1	0,3	2
Всего	26,6	102,6	25,0	2,1	3,2	14,9	32
Металлургическое производство							
Коксохимическое	0,1	1,3	0,1	0,1	0,1	0,0	1
Агломерационное	5,8	18,7	8,2	0,8	1,8	10,5	35
Доменное	6,5	70,3	117,6	2,3	2,2	14,3	29
Сталеплавильное	11,6	131,8	73,2	5,9	23,4	35,1	88
Всего	24,0	222,1	199,2	9,0	27,4	60,0	152
ИТОГО	50,6	324,7	224,2	11,1	30,6	74,9	185

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Как результат эмиссий горно-металлургическими комбинатами с локальным потоком ежегодно поступает от 1 800 до 1 200 000 мг/м² железа (табл. 3.13). Количество поступающих в почвы региона марганца, цинка и свинца на два с половиной порядка меньше и составляет 2,50-7 800 мг/м²год⁻¹. Интенсивность поступления меди и никеля находится примерно на одном уровне: от 0,40 до 740 мг/м²год⁻¹. Минимальные значения потока выявлены у кадмия (0,005-4,500 мг/м²год⁻¹), что на пять порядков меньше в сравнении с железом. Необходимо отметить, что поступление металлов в зону максимальной интенсивности потоков, нами в дальнейшем не рассматривалось, так как, она занимает всего 1,3 % площади поступления металлов в почвы региона, а ее территория дислоцирована на промышленных площадках, где фактически отсутствует естественный почвенный покров.

Таблица 3.13

Антропогенный локальный поток ТМ в почвы Кривбасса

Зона потока	Поток металлов, мг/м ² год ⁻¹						
	Fe	Mn	Zn	Ni	Cu	Pb	Cd
I	1 800	10,0	7,80	0,40	1,10	2,50	0,005
II	10 000	65,0	45,0	2,20	6,10	15,0	0,040
III	30 000	200	140	6,90	19,0	45,0	0,120
IV	80 000	520	360	17,8	50,0	120	0,300
V	1 200 000	7 800	5 400	250	740	1 800	4,450

Сопоставляя показатели антропогенного локального поступления ТМ в почвы Кривбасса (табл. 3.13) с седиментацией металлов в почвы регионов мира (табл. 3.4), в том числе и горно-металлургических регионов, а также со значениями модуля техногенного давления (МТД), были выявлены определенные закономерности (табл. 3.14). Среди исследованных металлов, антропогенные локальные потоки железа в почвы Кривбасса имеют максимальные значения. При этом они численно выше, чем в других регионах мира и также выше показателей МТД. Интенсивность седиментации железа в I, II и III зонах локальных потоков в почвы Криворожья сопоставима с данными в других горно-металлургических регионах, но в IV зоне – в 5-15 раз выше этих значений. На Криворожье происходит «ожелезнение» почвенного покрова.

ГЛАВА 3. Поступление антропогенных ТМ в почвы Кривбасса

Таблица 3.14

Антропогенный поток ТМ в почвы Кривбасса и горно-металлургических регионов мира

Регион, страна	Поток металлов, мг/м ² год ⁻¹						
	Fe	Mn	Zn	Ni	Cu	Pb	Cd
Кривбасс							
Минимальный	1 800	10,0	7,80	0,40	1,10	2,50	0,005
Максимальный	80 000	520	360	17,8	50,0	120	0,300
Горно-металлургические регионы мира							
Англия [679]	–	–	35,6	–	24,7	13,9	0,610
Австрия [703]	–	–	50,0	10,5	14,7	5,50	0,325
Нижна Слана, Словакия [640]	18 230	1 100	200	–	9,0	10,5	0,180
Силезия, Польша [151]	4 360	1 607	1 079	15,4	68,0	170	4,810
Желшава, Словакия [639]	–	400	80,0	0,55	15,2	17,5	1,200
Кромпачи, Словакия [639]	3 900	15,0	100	–	130	21,9	3,860
Кошице, Словакия [639]	7 600	50,0	85,8	25,7	10,5	9,0	1,450
Словакия [716]	–	770	1 900	–	300	380	6,700
Чешская Республика [689]	1 000	35,0	210	12,0	5,1	120	1,230
Китай [722]	920	14	160	34,5	40,9	25,4	0,150

Примечание. «–» – данные отсутствуют

Проведенные расчеты показали, что антропогенная локальная седиментация марганца, цинка, меди и свинца в почвы Кривбасса в I и II зонах потоков находятся на уровне их поступления в почвы условно-чистых и сельскохозяйственных регионов мира, а также показателей МТД. В III зоне потоков поступление металлов превышает эти критерии, но сопоставимы со значениями их седиментации в других горно-металлургических регионах мира. В IV зоне антропогенных локальных потоков седиментация в почвы Криворожья превышает их поступление в почвы ведущих горно-металлургических регионов мира: свинца в 1,5-4,8 раза, цинка и меди в 1,5-2,5 раза, марганца в 2 раза.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Уровни антропогенных локальных поступлений никеля в почвы Кривбасса незначительны. Так, в I, II и III зонах потоков интенсивность выпадения этого металла не превышает значений, которые характерны для почв условно-чистых и сельскохозяйственных регионов мира. В IV зоне потока значения седиментации никеля незначительно превышают данные, репрезентирующие промышленные регионы мира, а также показатели МТД. Вместе с тем, они сопоставимы с интенсивностью поступления металла в почвы ведущих горно-металлургических регионов мира.

По результатам расчетов, интенсивность антропогенного локального поступления кадмия в почвы Кривбасса минимальна. При этом, в I и II зонах потоков седиментация этого металла находился в пределах значений, характерных для фоновых регионов мира, в III и IV – условно-чистых и сельскохозяйственных регионов мира. Также необходимо отметить, что поступление кадмия в почвы региона не превышает показатели МТД и в 2-3 раза ниже значений, которые выявлены в горнорудных регионах мира.

Таким образом, антропогенное поступление ТМ в почвы Кривбасса формируется за счет глобальных и локальных потоков. Антропогенные глобальные потоки металлов в почвы региона формируют следующий убывающий ряд ($\text{мг/м}^2 \text{год}^{-1}$): железо (180) > цинк (15,0) > марганец (11,0) > медь (6,00) > свинец (5,00) > никель (2,25) > кадмий (0,200). Антропогенные локальные потоки металлов в почвы региона упорядочиваются в такой убывающий ряд ($\text{мг/м}^2 \text{год}^{-1}$): железо (1800-80000) > марганец (10-520) > цинк (7,80-360) > свинец (2,5-120) > медь (1,0-50) > никель (0,40-17,8) > кадмий (0,005-0,300).

3.3 Антропогенные ТМ в системе «Поток-почва-круговорот»

Завершая рассмотрение особенностей поступления антропогенных ТМ в почвы Кривбасса, нами предпринята попытка системно упорядочить выявленные закономерности, а полученный результат представить в виде эвристической модели. Концептуально эта модель включает в себя три подсистемы: 1) «Поток», 2) «Поток-почва», 3) «Поток-круговорот».

3.3.1 ТМ в подсистеме «Поток». Принципиальную схему суммарного поступления ТМ в почвы Кривбасса целесообразно представить в системе координат: источники поступления – уровни потоков. При этом показатели осей системы координат, априори, дискретны (рис. 3.1).

ГЛАВА 3. Поступление антропогенных ТМ в почвы Кривбасса

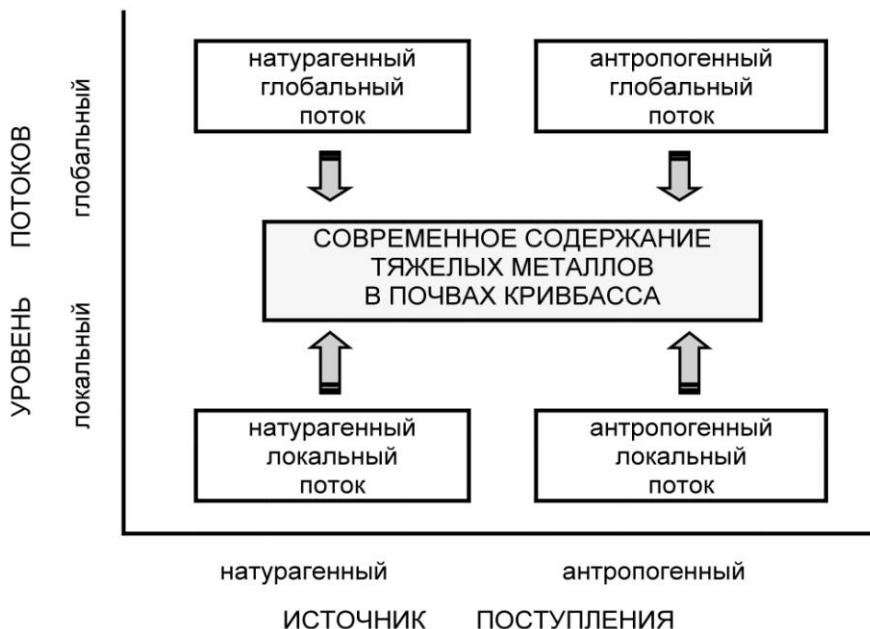


Рис. 3.1. Принципиальная схема суммарного поступления ТМ в почвы Кривбасса

Нами полагается, что источниками поступления металлов в почвы Кривбасса являются: а) процессы гипергинеза горных пород, почвообразования и генезиса биосферы (натурагенное поступление), б) интегральные последствия деятельности человека (антропогенное поступление). С точки зрения масштабы, уровни потоков металлов, в свою очередь, сегментируются на: а) глобальные, которые охватывают все территории земной поверхности, б) локальные – приурочены к определенным регионам мира. Необходимо отметить, что глобальные потоки характеризуются одинаковыми значениями седиментации ТМ в почвы различных регионов. В то время, как локальные потоки формируют в каждом регионе оригинальные поступления металлов в почвы.

В условиях Кривбасса натурагенный локальный поток ТМ детализируется на три под-потока. Их формирование обуславливается травянистым покровом, который, в свою очередь, приурочен к ведущим почвенным разностям региона. Антропогенный локальный поток ТМ в почвы Криворожья сегментируется на четыре под-потока, которые определяются концентрациями пыли в приземном слое атмосферы (табл. 3.15).

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Таблица 3.15

Абсолютные значения суммарного поступления ТМ в почвы Кривбасса, мг/м² год⁻¹

Почвенная разность	Зона антропогенного локального потока			
	I	II	III	IV
Железо				
Черноземы южные	2 310	10 510	30 510	80 510
Черноземы обыкновенные	2 410	10 610	30 610	80 610
Лугово-черноземные почвы	2 940	11 140	31 140	81 140
Марганец				
Черноземы южные	91,0	146	281	601
Черноземы обыкновенные	126	181	316	636
Лугово-черноземные почвы	201	256	391	711
Цинк				
Черноземы южные	73,9	111	206	426
Черноземы обыкновенные	82,8	120	215	435
Лугово-черноземные почвы	137	175	270	490
Никель				
Черноземы южные	31,4	33,2	37,9	48,8
Черноземы обыкновенные	36,5	38,3	43,0	53,9
Лугово-черноземные почвы	73,5	75,3	80,0	90,9
Медь				
Черноземы южные	14,1	19,1	32,0	63,0
Черноземы обыкновенные	16,1	21,1	34,0	35,0
Лугово-черноземные почвы	27,5	32,5	45,4	76,4
Свинец				
Черноземы южные	9,60	22,1	52,1	127
Черноземы обыкновенные	10,1	22,6	52,6	128
Лугово-черноземные почвы	12,5	25,0	55,0	130
Кадмий				
Черноземы южные	0,635	0,676	0,750	0,930
Черноземы обыкновенные	0,715	0,750	0,830	1,010
Лугово-черноземные почвы	1,005	1,040	1,120	1,300

В общем, интенсивность суммарного поступления ТМ в почвы Кривбасса определяется совместным действием их локальных (натурагенных и антропогенных) потоков. При этом, в пределах региона можно выделить 12 различных вариантов значений седиментации каждого металла в почвы. На территории черноземов южных, находящихся под влиянием первой зоны антропогенного локального потока ТМ, суммарное поступление металлов будут иметь минимальные численные значения. На лугово-черноземных почвах, которые находятся под влиянием четвертой зоны антропогенного локального потока металлов, суммарное поступление ТМ – максимально.

ГЛАВА 3. Поступление антропогенных ТМ в почвы Кривбасса

Металлы, по интенсивности их суммарного поступления в почвы региона, формируют убывающий ряд ($\text{мг}/\text{м}^2 \text{ год}^{-1}$): железо (2 300-81 000) > > марганец (90-700) > свинец (10-130) > цинк (75-90) > никель (35-80) > > медь (15-75) > кадмий (0,6-1,5). Этот ряд несколько отличается от упорядоченности металлов в натурагенном локальном потоке, но полностью повторяет ряд металлов в антропогенном локальном потоке (табл. 3.15).

Как показали результаты моделирования, интенсивность суммарного поступления всех металлов в почвы Кривбасса выше показателей модуля техногенного давления (МТД). Как известно, этот критерий был предложен советским ученым Н.Ф. Глазовским [цит. по 99, 101] в конце XX века как вероятностный максимум антропогенного геохимического воздействия на почвы индустриальных регионов (табл. 3.3). По кратности превышения МТД значениями суммарного поступления ТМ в почвы Криворожья металлы формируют следующий убывающий ряд: никель (в 90 раз превышает МТД) > железо (80 раз) > > марганец (35 раз) > свинец (13 раз) > цинк (9 раз) > медь (7,5 раза) > кадмий (1,3 раза).

Сравнивая с усредненными данными поступления металлов в почвы регионов мира (табл. 3.4), значения суммарного поступления ТМ в почвы Кривбасса были выявлены интересные закономерности. В первую очередь, необходимо отметить, что уровни седиментации железа и марганца во всех зонах антропогенных локальных потоков выше, чем в регионах мира (в том числе и промышленных). Значения суммарного поступления цинка, никеля и меди в почвы региона в I, II и III зонах антропогенного локального потока находятся на уровне промышленных регионов мира, а в IV зоне – превышают этот показатель.

Несмотря на высокий уровень аэральной эмиссии свинца, интенсивность его суммарного поступления в почвы Кривбасса, в сравнении с общемировыми показателями, – незначительна. Так, в I и II зонах антропогенного локального потока показатели седиментации этого металла находятся на уровне аграрных регионов мира, в III зоне – сопоставимы с промышленными регионами и только в IV зоне – несколько их превышают. Данный факт, в очередной раз, подчеркивает вовлеченность свинца в глобальные аэральные потоки. Предприятия Криворожья не оказывают существенного влияния на поступление кадмия в почвы региона. Так, на большинстве территории значения потоков металла находятся на уровне условно-чистых и аграрных регионов мира.

Как нами полагается, рассмотрение относительных показателей суммарного поступления ТМ в почвы Кривбасса (табл. 3.16) позволяет сравнить между собой глобальные геохимические, биогеохимические и педогеохимические процессы.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Таблица 3.16

**Относительные показатели
суммарного поступления ТМ в почвы Кривбасса,
поток железа равен единице**

Почвенная разность	Зона антропогенного локального потока			
	I	II	III	IV
Марганец				
Черноземы южные	$3,9 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$9,2 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$
Черноземы обыкновенные	$5,2 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$7,9 \cdot 10^{-3}$
Лугово-черноземные почвы	$6,8 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$8,8 \cdot 10^{-3}$
Цинк				
Черноземы южные	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$6,8 \cdot 10^{-3}$	$5,3 \cdot 10^{-3}$
Черноземы обыкновенные	$3,4 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$5,4 \cdot 10^{-3}$
Лугово-черноземные почвы	$4,7 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$8,6 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$
Никель				
Черноземы южные	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$6,1 \cdot 10^{-4}$
Черноземы обыкновенные	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$
Лугово-черноземные почвы	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$6,8 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$
Медь				
Черноземы южные	$6,1 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$7,8 \cdot 10^{-4}$
Черноземы обыкновенные	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$8,1 \cdot 10^{-4}$
Лугово-черноземные почвы	$9,4 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$9,4 \cdot 10^{-4}$
Свинец				
Черноземы южные	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
Черноземы обыкновенные	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
Лугово-черноземные почвы	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
Кадмий				
Черноземы южные	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$
Черноземы обыкновенные	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$7,1 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
Лугово-черноземные почвы	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$9,3 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$

Последняя мысль требует определенных предварительных пояснений. Нами, априори, предполагается, что в компонентах природы, как результат геохимических процессов, формируется определенная упорядоченность химических элементов. При этом методика оценки относительного содержания металлов в почве и литосфере, где за условную единицу было принято фактическое количество железа в этих объектах, позволяет оценить эффект «соразмерности концентраций элементов». Так, анализ кларков ТМ в литосфере показал, что количество марганца относительно железа меньше на два порядка; цинка, никеля и меди – на три порядка; свинца – на четыре; кадмия – на шесть.

ГЛАВА 3. Поступление антропогенных ТМ в почвы Кривбасса

Живые организмы, адаптируясь к геохимическим условиям среды их обитания, дифференцировано поглощают и накапливают химические элементы. При этом они отдают предпочтение биофильным, но попутно аккумулируют и другие элементы [6, 178, 185, 186, 212, 651]. Поэтому в биосфере формируется своя упорядоченность ТМ. Так, по данным усредненного содержания металлов в растениях мира (табл. 3.2), концентрация марганца находится на уровне железа, в то время, как количество остальных металлов меньше: цинка на один порядок, никеля и меди на два порядка, свинца на три порядка, кадмия – на четыре.

Сопоставляя относительное содержание ТМ в литосфере и растениях, в первую очередь, необходимо отметить тенденцию уменьшения численных значений этого показателя в живых организмах. Концентрации ТМ в растениях, в сравнении с литосферой, более «компактны». Этот феномен максимально проявляется у биофильных (марганец, цинк, медь), а также прослеживается у «условно-биофильных» (никель), и явно токсических (свинец и кадмий) металлов. Аналогичная закономерность выявлена при рассмотрении содержания ТМ в растениях Криворожья, а также в натурагенном потоке металлов в почвы региона.

Как известно, почва является результатом биогеохимического взаимодействия горной породы и растительности [214, 706]. Поэтому показатели относительного содержания ТМ в почвах локальной фоновой территории Кривбасса занимают промежуточное положение между значениями, которые характерны для литосферы и фитосферы. Так, относительно железа концентрация марганца на один порядок меньше, цинка и никеля – на два порядка, меди и свинца – на три порядка, кадмия – на четыре.

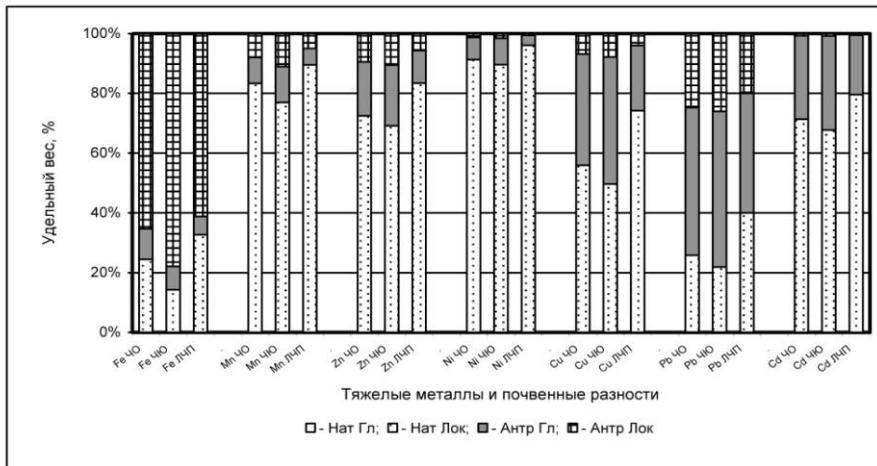
Антропогенные локальные потоки ТМ в почвы Кривбасса, сформированные за счет аэральных эмиссий ведущих горно-металлургических предприятий, характеризуются особыми относительными показателями суммарного поступления металлов (табл. 3.15). Относительно железа, количество марганца и цинка в этих потоках меньше на два-три порядка, никеля – на два-четыре порядка, свинца – на три порядка, меди – на три-четыре, кадмия – на четыре-пять порядков.

В общем, деятельность предприятий Кривбасса обуславливает формирование особого, с педогеохимической точки зрения, потока ТМ в почвы региона. Он характеризуется, отличным от природных, относительным содержанием металлов: имеет место феномен «рассеивания» концентраций химических элементов.

Особенностью структуры суммарного поступления ТМ в почвы Кривбасса следует назвать малый удельный вес натурагенного глобального потока в общем объеме седиментации металлов (рис. 3.2 и рис. 3.3).

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

а



б

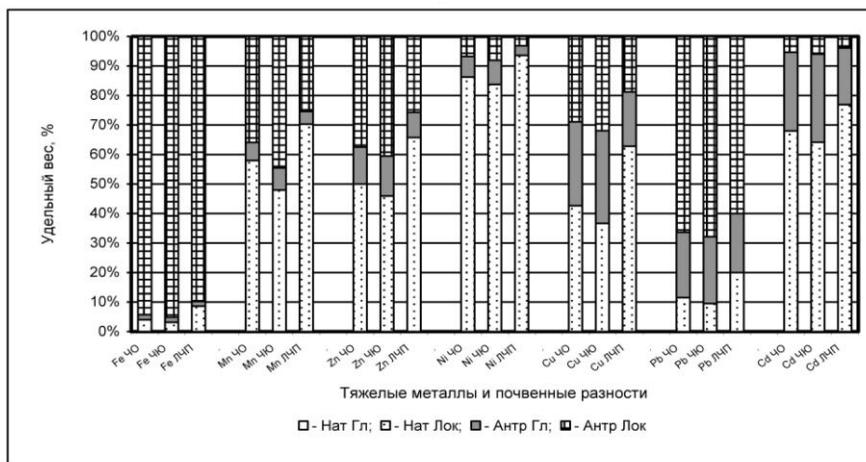


Рис. 3.2. Структура суммарного поступления ТМ в почвы Кривбасса в зонах минимальных значений антропогенных локальных потоков

Зоны антропогенного локального потока: а – I зона, б – II зона.

Потоки: Нат Гл – натурагенный глобальный, Нат Лок – натурагенный локальный,

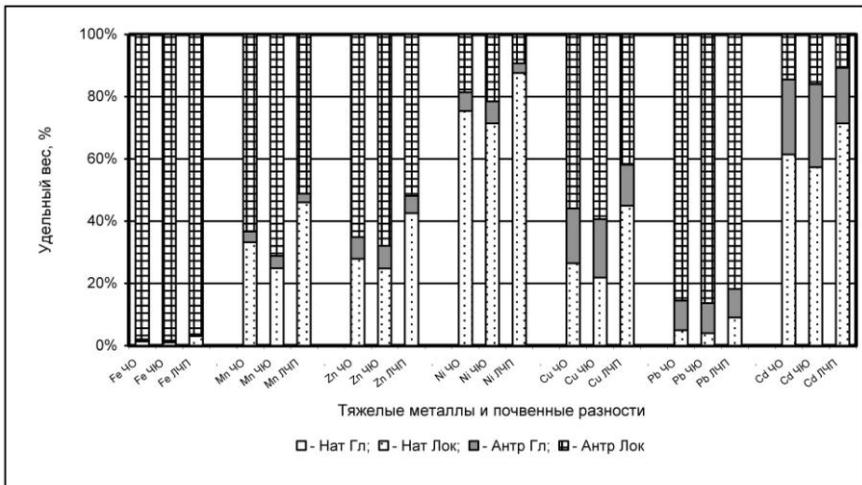
Антр Гл – антропогенный глобальный, Антр Лок – антропогенный локальный.

Почвенные разности: ЧЮ – черноземы южные, ЧО – черноземы обыкновенные,

ЛЧП – лугово-черноземные почвы.

ГЛАВА 3. Поступление антропогенных ТМ в почвы Кривбасса

а



б

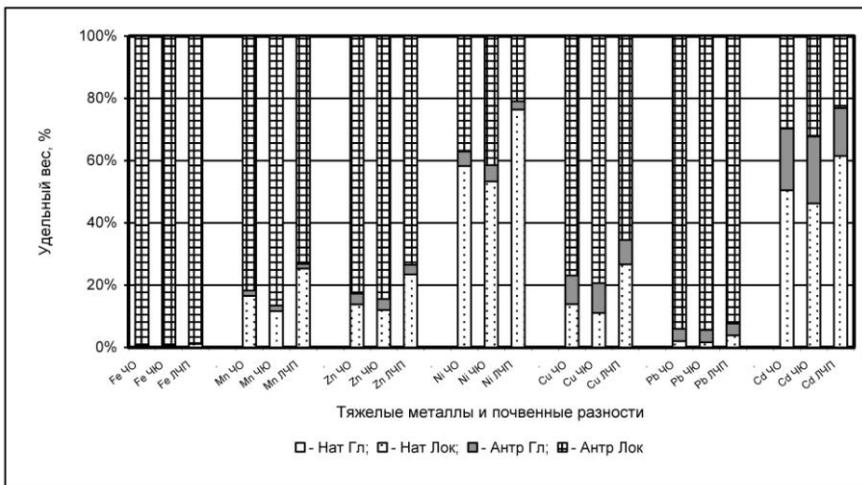


Рис. 3.3. Структура суммарного поступления ТМ в почвы Кривбасса в зонах максимальных антропогенных локальных потоков

Зоны антропогенного локального потока: а – I зона, б – II зона.
 Потоки: Нат Гл – натурагенный глобальный, Нат Лок – натурагенный локальный,
 Антр Гл – антропогенный глобальный, Антр Лок – антропогенный локальный.
 Почвенные разности: ЧЮ – черноземы южные, ЧО – черноземы обыкновенные,
 ЛЧП – лугово-черноземные почвы.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Результаты прогнозных расчетов свидетельствуют, что натурагенный глобальный поток составляет лишь 0,001-0,03 % от общей суммы ежегодного поступления металлов в почвы региона. Поэтому, в дальнейшем он не рассматривался.

Исследованные нами ТМ, в соответствии с выявленными особенностями структуры их суммарного поступления в почвы Криворожья, были объединены в три условные группы: «технофильные», «технофильно-биофильные», «биофильные». Группа «технофильных элементов» (железо, свинец) характеризуется тотальным доминированием антропогенных потоков в суммарном поступлении металлов. Так, при минимальных значениях антропогенных локальных потоков (рис. 3.2), удельный вес антропогенной седиментации в суммарном поступлении металлов составляет: 68-94 % у железа и 60-89 % у свинца. При максимальных значениях антропогенных локальных потоков (рис. 3.3) значимость натурагенной седиментации в суммарном поступлении металлов, сводится практически к нулю; т.к. удельный вес антропогенных потоков превышает 95-99 %.

Условная группа «технофильно-биофильных элементов» (марганец, цинк, медь) характеризуется поочередным доминированием натурагенных и антропогенных потоков в суммарном поступлении металлов. Так, при минимальных значениях антропогенных локальных потоков (рис. 3.2) удельный вес натурагенной седиментации составляет: марганец – 50-90 %, цинк – 45-85 %, медь 45-75 %. С увеличением интенсивности локальных антропогенных потоков (рис. 3.3) выявлено доминирование антропогенных потоков в структуре суммарного поступления металлов: 54-89 % – у марганца, 58-88 % – у цинка и 55-89 % – у меди.

Условная группа «биофильных элементов» (никель, кадмий) формирует суммарное поступление металлов исключительно за счет натурагенного локального потока. В зонах минимального антропогенного поступления металлов, этот поток обуславливает 85-95 % седиментации никеля и 65-80 % – кадмия (рис.3.2). Несмотря на увеличение интенсивности локального антропогенного поступления ТМ, значимость натурагенного локального потока в седиментации этих металлов остается существенной: 55-90 % – у никеля и 45-70 % – у кадмия.

3.3.2 *ТМ в подсистеме «Поток-почва».* Сопоставляя значения суммарного поступления ТМ в почвы Кривбасса с содержанием металлов в поверхностных слоях (0-20 см, 0-50 см) ведущих почвенных разностей региона, были выявлены основные закономерности функционирования второй подсистемы нашей эвристической модели. При этом необходимо отметить, что содержание металлов в почве было условно принято за 100 % (рис. 3.4 и рис. 3.5).

ГЛАВА 3. Поступление антропогенных ТМ в почвы Кривбасса

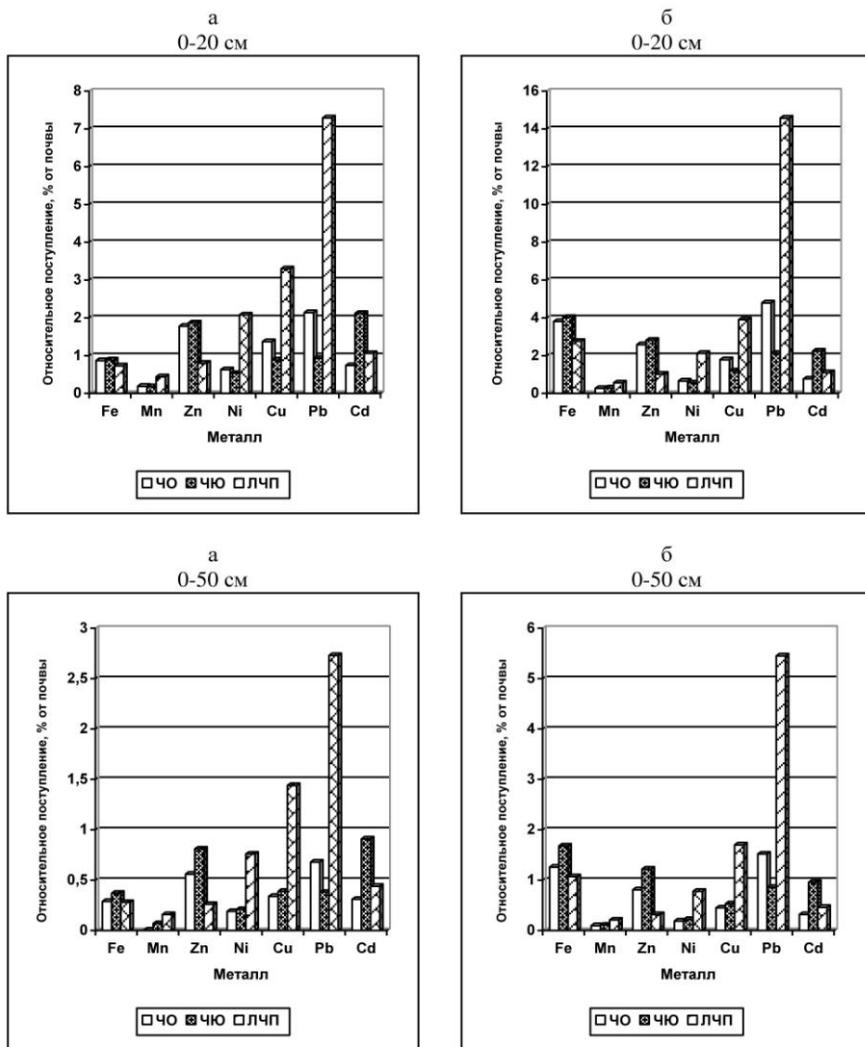


Рис. 3.4. Суммарное поступление ТМ в почвы Кривбасса относительно их содержания в верхних слоях почвы при минимальных значениях антропогенных локальных потоков

Зоны антропогенного локального потока: а – I зона, б – II зона.
Почвенные разности: ЧЮ – черноземы южные, ЧО – черноземы обыкновенные, ЛЧП – лугово-черноземные почвы.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВЬБАССА

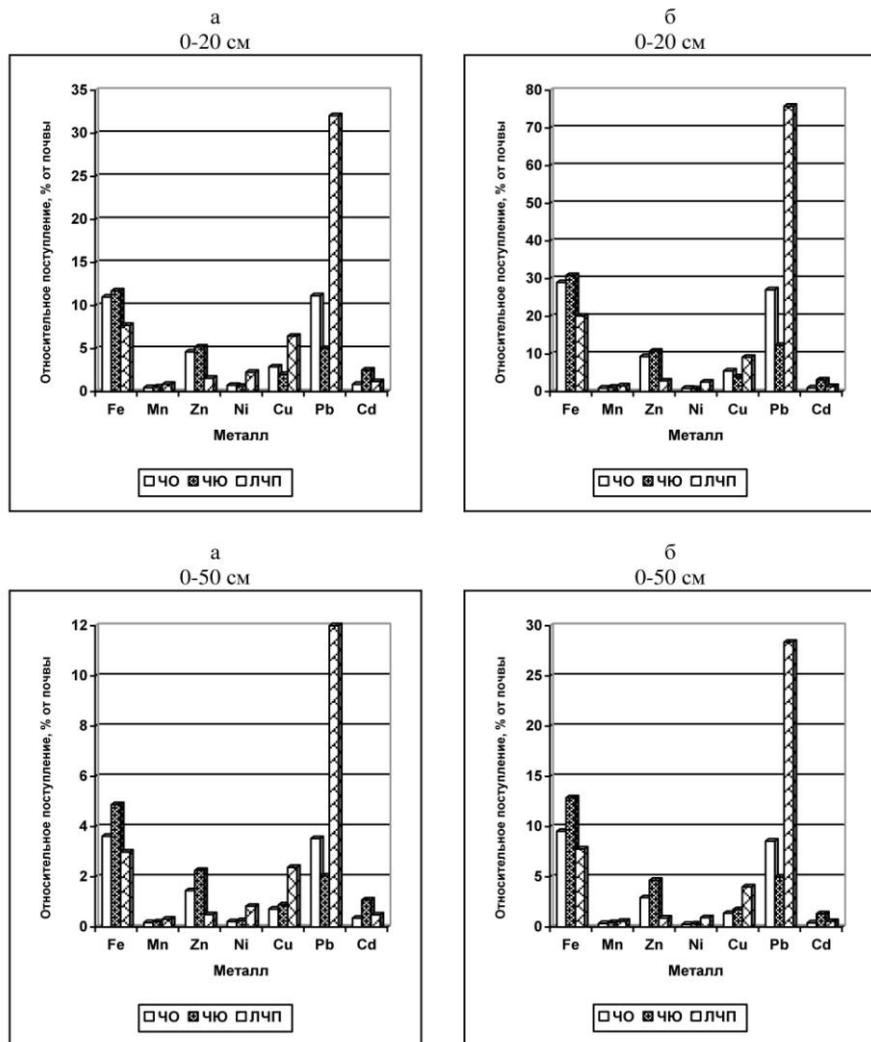


Рис. 3.5. Суммарное поступление ТМ в почвы Кривбасса относительно их содержания в верхних слоях почвы при максимальных значениях антропогенных локальных потоков

Зоны антропогенного локального потока: а – III зона, б – IV зона.
Почвенные разности: ЧЮ – черноземы южные, ЧО – черноземы обыкновенные, ЛЧП – лугово-черноземные почвы.

ГЛАВА 3. Поступление антропогенных ТМ в почвы Кривбасса

Суммарное поступление ТМ в почвы территорий Кривбасса, которые находятся в зоне влияния минимальных значений антропогенного локального потока, ничтожно мало, в сравнении с количеством металлов в верхних слоях ведущих почвенных разностей региона (рис. 3.4 и рис. 3.5). Результаты расчетов показали, что значения ежегодной седиментации металлов составляют 0,18-7,29 % от их содержания в слой почвы 0-20 см, и 0,007-2,73 % от их содержания в слое почвы 0-50 см.

С увеличением интенсивности антропогенного локального потока, суммарное поступление ТМ в почвы региона, относительно их содержания в почвах, закономерно возрастает. Однако, ежегодная седиментация металлов во II зоне антропогенного локального потока (рис. 3.4) не превышает 5 % от их количества в слое почвы 0-20 см, и 1,7 % от их количества в слое почвы 0-50 см. Исключение в данном случае составляет поступление свинца на территориях лугово-черноземных почв региона, которое достигает 15 % и 5,5 % от содержания металла, соответственно, в слое 0-20 см и 0-50 см этих почв. В зонах III и IV антропогенного локального потока интенсивность суммарного поступления ТМ в почвы закономерно максимально (рис. 3.5). Вместе с тем, только седиментация железа и свинца сопоставима с их количеством в верхних слоях почвы. Так, ежегодные потоки этих металлов составляют 20-75 % от их содержания в слое почвы 0-20 см и 5,0-28 % – в слое почвы 0-50 см. Интенсивность поступления цинка и меди также значима, т.к. достигает значений 5-9 % от их количества в слое 0-20 см и 2-5 % – в слое почвы 0-50 см.

3.3.3 ТМ в подсистеме «Поток-круговорот». ТМ, поступившие в почву с натурагенными и антропогенными потоками, принимают активное участие в разнообразных реакциях и процессах [214, 330, 608, 706]. Среди них ведущими являются: растворение/осаждение, сорбция/десорбция почвенными компонентами, миграция/аккумуляция. В результате, металлы частично остаются на поверхности почвы, а частично переходят в мобильные формы и переносятся с током воды в нижние почвенные горизонты. Кроме того, металлы вовлекаются в биотический круговорот, а также задерживаются на комплексе педогеохимических барьеров. В этой связи нами, априори, предполагалось, что из суммарно поступивших ТМ только 50 % переходят в потенциально мобильные формы и остаются в слое почвы 0-20 см, и 75 % – в слое 0-50 см. С учетом этого было рассчитано время удвоения концентрации металлов в верхних слоях ведущих почвенных разностей Кривбасса (рис. 3.6 и рис. 3.7). Анализ результатов показал, что в I зоне антропогенных локальных потоков, в обозримом будущем, не произойдет экологически опасного накопления ТМ.

ГЛАВА 3. Поступление антропогенных ТМ в почвы Кривбасса

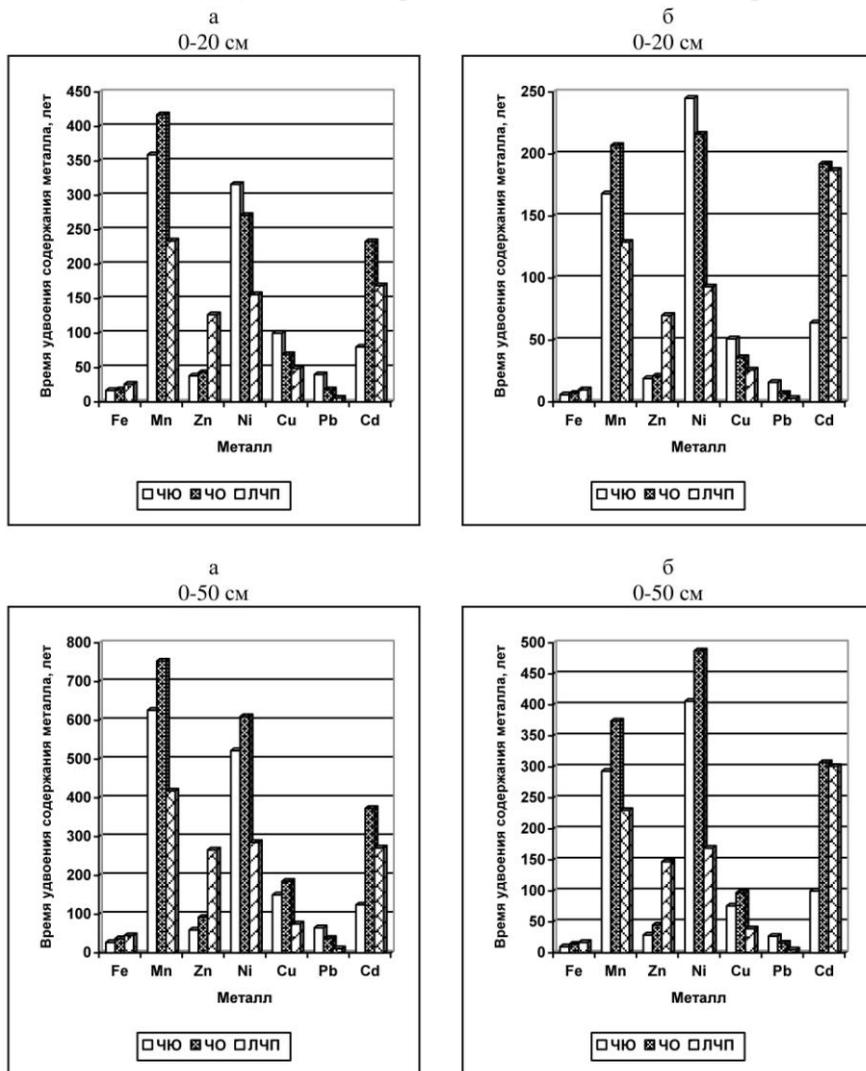


Рис. 3.7. Время удвоения содержания ТМ в почвах Кривбасса в зонах максимальных значений антропогенных локальных потоков

Зоны антропогенного локального потока: а – III зона, б – IV зона.
 Почвенные разности: ЧЮ – черноземы южные, ЧО – черноземы обыкновенные, ЛЧП – лугово-черноземные почвы.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Согласно нашему прогнозу, время удвоения концентраций металлов в слоях 0-20 см и 0-50 см измеряется сотнями лет (рис. 3.6 а). Исключение, в данном случае, составляет поступление свинца в лугово-черноземные почвы, где его количество возрастает вдвое каждые 30-50 лет. Во II зоне антропогенных локальных потоков менее чем за сто лет, возможно опасное накопление ряда ТМ (рис. 3.6 б). В черноземах южных прогнозируется чрезмерная аккумуляция железа, цинка, свинца и кадмия; в черноземах обыкновенных – железа, цинка и свинца; в лугово-черноземных почвах – железа, меди и свинца. Период удвоения концентраций остальных металлов измеряется сотнями лет.

В III зоне антропогенных локальных потоков ТМ, поступление марганца, никеля, меди, а также, частично, кадмия в обозримом будущем не приведет к их опасному накоплению в почвах Кривбасса (рис. 3.7 а). Период удвоения концентраций этих металлов, в верхних слоях ведущих почвенных разностей региона, измеряется сотнями лет. В это же время, содержание железа, цинка и свинца в слое 0-20 см будет увеличиваться вдвое каждые 15-40 лет, а в слое 0-50 см – каждые 25-65 лет.

Как ранее отмечалось, в IV зоне антропогенных локальных потоков ТМ формируется наиболее интенсивное поступление поллютантов в почвы Криворожья. Поэтому в обозримом будущем, на этих территориях будет происходить экологически опасное накопление металлов в верхних слоях ведущих почвенных разностей региона. Так, в черноземах южных и обыкновенных концентрация железа, цинка и свинца будут удваиваться каждые 5-15 лет в слое 0-20 см и каждые 10-45 лет в слое 0-50 см. В лугово-черноземных почвах удвоение концентрации в слое 0-20 см будет происходить каждые 5-10 лет железа и свинца, 25 лет меди, 70-93 лет цинка и никеля. В более глубоком слое 0-50 см этих почв удвоение содержания прогнозируется: 10-15 лет – железа и свинца, 40 лет – меди.

Резюмируя модель «Антропогенные ТМ в системе «Поток–почва–круговорот»» необходимо отметить, что современное содержание ТМ в почвах Кривбасса сформировано и продолжается формироваться за счет непрерывного аэрального поступления этих элементов (рис. 3.8). По генезису (происхождению) целесообразно выделить натурагенную (генерируется природными процессами и явлениями) и антропогенную (обуславливается интегральными последствиями человеческой деятельности) седиментацию металлов в почвы региона. По масштабности поступление ТМ упорядочивается на глобальные и локальные потоки. Глобальные потоки металлов, вследствие охвата всей территории суши, закономерно характеризуются примерно одинаковыми показателями. Локальные потоки имеют четко выраженные региональные особенности значений.

ГЛАВА 3. Поступление антропогенных ТМ в почвы Кривбасса

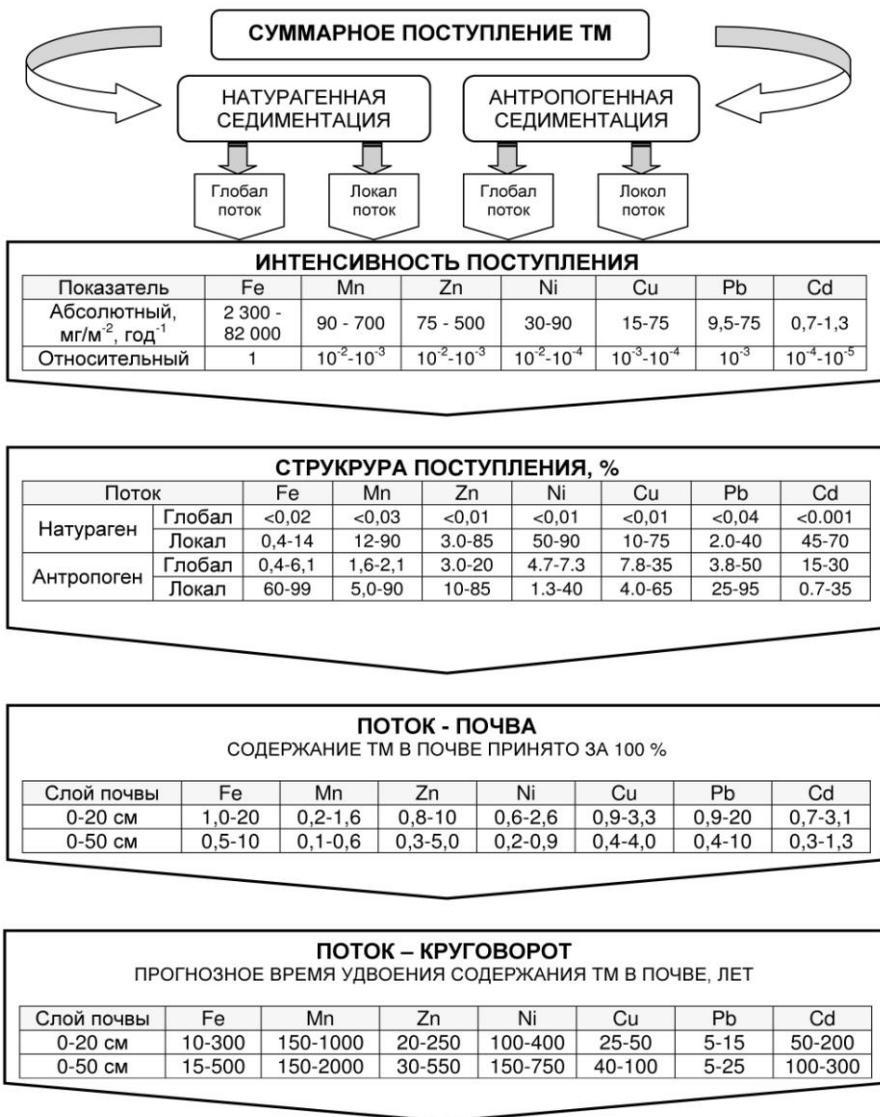


Рис. 3.8. Гипотетическая модель «Антропогенные ТМ в системе «Поток–почва–круговорот»»

Глобал – глобальный, Локал – локальный,
Натураген – натурагенный, Антропоген – антропогенный

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Согласно нашим прогнозам, которые носят максимально «мягкий» и «оптимистический» характер, интенсивность седиментации железа и цинка в почвы Кривбасса превышают в 5-5 раз и 2-3 раза, соответственно, значения их поступления в почвы ведущих горно-металлургических регионов мира. Интенсивность потоков марганца, никеля, меди и свинца в почвы находятся на уровне этих значений, тогда как кадмия – ниже их.

Прогнозируемое поступление антропогенных ТМ в почвы Кривбасса, по нашему мнению, будет вносить существенный дисбаланс в педогеохимическую ситуацию. Это обуславливается как абсолютными (см. выше), так и относительными показателями седиментации металлов в почвы региона. При этом следует напомнить, что количество железа в объектах природы было принято за условную единицу. Как ранее отмечалось, в педосфере и фитосфере формируются определенные упорядоченности концентраций ТМ. Эти упорядоченности, в сравнении с литосферой, характеризуются меньшими значениями относительного содержания металлов. Поэтому нами предполагается, что почва и растения формируют более «компактные» относительные концентрации металлов.

Как показали результаты расчетов, относительные показатели суммарного поступления ТМ в почвы Кривбасса численно превышают значения, установленные для фитосферы, педосферы и литосферы. В этой связи нами предполагается, что антропогенное влияние обуславливает проявление феномена «рассеивания» концентраций металлов.

Рассматривая структуру суммарного поступления ТМ в почвы Кривбасса, необходимо отметить, что основная седиментация металлов формируется за счет их локальных потоков. Минимальный удельный вес в суммарном поступлении металлов выявлен для натурагенного глобального потока – 0,001-0,04 %. Удельный вес антропогенного потока выше и составляет 0,5-7,5 % – для железа, марганца и никеля, а также 5-50 % – для цинка, меди, свинца и кадмия. Необходимо отметить, что седиментация железа в почвы Криворожья формируется, в основном, за счет антропогенных локальных потоков. Поступление марганца, цинка и меди обуславливается паритетным влиянием антропогенных и натурагенных локальных потоков. Натурагенные локальные потоки являются ведущими факторами в поступлении никеля и кадмия.

В почвах локальных фоновых участков Кривбасса, количество потенциально мобильной формы железа, в одном квадратном метре верхнего слоя (0-20 см), составляет 250 000-280 000 мг. Количество других металлов значительно меньше: марганца на один порядок (58 000-62 000 мг), цинка и никеля – на два (4 300-5 900 мг), меди и свинца – на три (750-1400 мг), кадмия – на четыре порядка (60-65 мг).

ГЛАВА 3. Поступление антропогенных ТМ в почвы Кривбасса

В сравнении с такими значениями содержания ТМ в верхнем слое почвы Кривбасса соизмеримо только суммарное поступление железа, свинца и цинка. Этот факт дает основание предполагать, что почвы региона минимально уязвимы к антропогенному загрязнению

В Кривбассе промышленная добыча железа началась с конца XIX века. Однако максимальная интенсивность антропогенного воздействия на окружающую природную среду региона отмечается с 60-ых годов XX века. В это время обрел современный технологический вид металлургический комбинат, а также начали свою деятельность все горно-обогатительные комбинаты. Максимум выпуска товарной продукции и, одновременно, аэральных выбросов в регионе отмечался в 70-80-ых годах XX века. В дальнейшем было «десятилетие упадка», во время которого производство на комбинатах сократилось на 30-50 %. Наступивший XXI век по праву считается временем возрождения горно-металлургического производства в Украине и в регионе [23, 151, 219].

В этой связи нами полагается, что, в общем, только 50-60 лет работы металлургического комбината и 40-50 лет горно-обогатительных комбинатов Кривбасса, уровни производства были максимальными. С этими периодами производства соотносится время удвоения в верхних слоях (0-20 см и 0-50 см) ведущих почвенных разностей региона содержания железа, свинца, а также частично меди и цинка (рис. 3.8).

Таким образом, в результате организованных и неорганизованных выбросов пыли в атмосферу металлургическим и горно-обогатительными комбинатами Кривбасса, формируется мощнейший аэрогенный поток металлов в почвы региона. Численные значения этого потока позволяют отнести Криворожье к ведущим горно-металлургическим регионам мира. Седиментация железа и свинца, а также частично цинка, меди и марганца обусловлена антропогенными потоками. Структура потока металлов в почвы определенного участка Криворожья обуславливается педогеохимическими особенностями его территории, а также удаленностью участка от ведущих источников эмиссии. В почвах Кривбасса возможно чрезмерное накопление железа, свинца, цинка и меди.

Cu	29
	$3d^{10}4s^1$
$A_r = 63,55$	
$r(III) = 0,80 \text{ \AA}$	
$\rho = 9,0 \text{ g*cm}^{-3}$	

**ГЛАВА 4.
ТЕХНОГЕННЫЕ
ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ
В ПОЧВАХ КРИВБАССА****4.1 Направления и достижения предшествующих исследований**

Как показал анализ доступной научной литературы, исследования содержания ТМ в почвах Кривбасса ведут свое начало с середины 80-х годов XX века. Первой значимой публикацией на эту тему следует назвать совместную статью преподавателей Криворожского государственного педагогического института и Днепропетровского государственного университета [146]. В этой работе проанализированы особенности содержания валовых форм железа в загрязненных и условно чистых почвах Криворожья.

Разнообразие научных школ, традиций и мировоззренческих взглядов предопределило возникновение стратегических и тактических направлений в исследованиях содержания ТМ в почвах Кривбасса. В первую очередь следует выделить два методологических подхода к изучению загрязнения металлами почв региона: инвайронментальный и экологический. Философией инвайронментального подхода является антропоцентризм – рассмотрение почв, исключительно, как компонента среды обитания человека. Базисным принципом экологического подхода исследований содержания ТМ в почвах региона следует назвать натурацентризм, согласно которому почва – это незаменимый компонент биогеоценозов и биосферы.

Исследователи ТМ в почвах Кривбасса, которые придерживаются инвайронментальных взглядов, основное внимание фокусируют на верхних слоях почвы (0-20 см) и валовых формах металлов. Оценку загрязнения почв проводят, используя предельно допустимые концентрации (ПДК). В то время, как при экологическом подходе, исследователей интересовал весь почвенный профиль и подвижные формы металлов (как наиболее биологически значимые). При этом обращается внимание не только на аккумуляции ТМ, но и на их выщелачивание. Критериями их проявления служили значения регионального геохимического фона (РГФ), а также – ПДК.

Г Л А В А 4. Техногенные ТМ в почвах Кривбасса

Стратегические подходы в исследовании ТМ в почвах Кривбасса реализовывались в пяти тактических направлениях: геологическом, гигиеническом, биологическом, географическом и аграрном. Геологические и гигиенические направления относятся к инвайронментальному подходу, биологические – к экологическому. Аграрные и географические направления активно используют идеи и философии двух подходов исследований. Также необходимо отметить, что среди исследователей, занимающихся проблематикой ТМ в почвах Кривбасса, доминировали представители Криворожского региона. В некоторых изысканиях также принимали участие ученые Днепропетровска и Киева.

Инвайронментально-геологическое направление исследований ТМ в почвах Кривбасса считается наиболее распространенным. Этому способствовало наличие в регионе ряда научно-исследовательских институтов (в первую очередь научно-производственного экологического центра экспедиции «Кривбассгеология»), а также геолого-экологического факультета Криворожского национального университета. В этих учреждениях сосредоточен как высокоинтеллектуальный кадровый потенциал, так и значительные материально-технические средства.

Методическими особенностями работ инвайронментально-геологического направления [22, 23, 219, 290, 291] следует назвать: отбор образцов почвы с поверхностного слоя (в основном 0-10 см), определение валовых форм содержания металлов, использование при оценке ПДК. Перечень изученных металлов включает: железо, марганец, цинк, никель, медь, свинец, кадмий, хром и ртуть. При этом установлено, что в поверхностных слоях почв Кривбасса происходит накопление, практически, всех исследованных ТМ. Геоархитектоника загрязненных территорий имеет очаговый характер, центром которых являются предприятия горно-металлургического комплекса. Максимальные уровни загрязнений были выявлены: у свинца (до 50 ПДК), цинка (10-15 ПДК), никеля (3-8 ПДК). Однако площади территорий с такими загрязнениями незначительны и локализованы вблизи источников эмиссий – в то время, как на большинстве территорий региона содержание ТМ составляет 0,75-1,50 ПДК.

Инвайронментально-гигиеническое направление исследований ТМ в почвах Кривбасса представлено: исследователями лаборатории Промышленной экологии и здоровья Украинского НИИ промышленной медицины, сотрудниками санитарно-эпидемиологических станций, а также преподавателями Днепропетровской медицинской академии. Для этого направления характерно: изучение слоя почв 0-5 см и 0-10 см, определение валовых форм металлов, оперирование ПДК и суммарными показателями загрязнения [93, 94, 107, 235, 275, 276, 277, 570].

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Список исследованных гигиенистами металлов, в первую очередь, включал высокотоксические для человека элементы: свинец, кадмий, цинк и хром. Кроме того, изучались: железо, марганец, никель и медь. Особо необходимо отметить, что гигиенистами предпринимались попытки увязать содержание ТМ в почвах города с концентрациями металлов в продуктах питания и в волосах детей 4-6 лет [94, 276, 277].

Организационный талант В.А. Гапона (заведующего лабораторией Промышленной экологии и здоровья Украинского НИИ промышленной медицины) объединил усилия специалистов разных направлений в изучении особенностей загрязнения ТМ почв территорий санитарно-защитной зоны (СЗЗ) Криворожского металлургического комбината, в сравнении с условно чистой зоной (УЧЗ) [93, 94]. Автором установлено, что по показателям суммарного загрязнения почв минимальный (допустимый) уровень выявлен на 30 % территории СЗЗ, где содержание металлов превышает ПДК в 1,5 раза. Низкий уровень загрязнения встречается на 40 % территории СЗЗ, где концентрации ТМ в три-пять раз превышают ПДК. Около 16 % территории характеризуется средним уровнем суммарного загрязнения – содержание металлов в пять-десять раз превышают ПДК. Высокий уровень суммарного загрязнения выявлен на 3 % территории СЗЗ КМК, где содержание металлов в 10-20 раз превышает ПДК.

Впервые в регионе исследователями инвайронментально-гигиенического направления была предпринята попытка проанализировать концентрации ТМ в почвах региона – с учетом функциональной организации его территорий [107]. В пределах пяти административных районов города исследовали концентрации металлов в почвах садоводной и садово-парковых зон, а также в придорожных полосах и на территории детских дошкольных учреждений. Максимальная концентрация железа, кадмия, меди и цинка выявлена в придорожной зоне, в то время, как марганец и никель наиболее интенсивно аккумулируются в почвах детских садов. Минимальные уровни содержания ТМ отмечаются на территории Жовтневого района, который наиболее удален от предприятий.

Эколого-биологическое направление исследований содержания ТМ в почвах Кривбасса представлено работами преподавателей Криворожского педагогического института ГВУЗ «КНУ» и Днепропетровского национального университета им. Олеса Гончара, а также сотрудниками Криворожского ботанического сада НАН Украины [56, 112, 113, 114, 226, 355, 482, 483, 487, 548, 549]. Методическими особенностями их исследований является: профильный метод отбора почвенных образцов, определение валовых и подвижных форм металлов, – при оценке содержания металлов в почвах, преимущественное оперирование показателями РФФ.

Г Л А В А 4. Техногенные ТМ в почвах Кривбасса

Среди работ эколого-биологического направления необходимо выделить коллективную монографию сотрудников Криворожского ботанического сада НАН Украины, где обобщены результаты многолетних исследований, выполненных под руководством В.Н. Гришко [56]. Исследователями было заложено: а) 115 пробных площадок в районе размещения Криворожского металлургического комбината, а также Южного и Новокриворожского горно-обогатительных комбинатов; б) около 25 пробных площадок в районах размещения Центрального и Северного горно-обогатительных комбинатов. При этом почвенные образцы отбирались как с поверхностного слоя (0-20 см), так и с почвенного профиля (0-10 см, 10-20 см и 20-30 см). Важно подчеркнуть, что авторами извлекались и анализировались условно валовые (экстракция однонормальной азотной кислотой) и подвижные (переходящие в однонормальный раствор ацетата аммония – ААБ с рН 4,8) формы металлов: железа, цинка, никеля, меди, свинца и кадмия. В качестве контроля использовались черноземы обыкновенные территории Петровского р-на Кировоградской обл.

В.Н. Гришко с соавторами [56] установили, что в почвах исследованной территории Кривбасса выявлено чрезмерное содержание валовых форм всех ТМ. При этом концентрация свинца до 50 раз превышает региональный фоновый уровень, кадмия – до 20 раз, цинка – до 15 раз, никеля, меди и железа до 5-7 раз. В подвижных формах выявлено более интенсивное накопление металлов: железо до 50 раз превышает значения регионального геохимического фона, медь – до 40 раз, свинец – до 35 раз, кадмий – до 20 раз, цинк – до 15 раз, никель – до 10 раз. Кроме того, авторами была предпринята попытка увязать содержание металлов в загрязненных почвах с реакциями древесно-кустарниковых и цветочно-декоративных растений.

Среди последних публикаций биолого-экологического направления следует отметить работы И.А. Силич [482, 483], где представлены результаты исследований подвижных форм (ААБ с рН 4,8) в почвах промышленной и рекреационной зон четырех административных районов г. Кривого Рога. В качестве контроля были использованы почвы Долинского района Кировоградской области, а также значения ПДК. Автором определены доверительные интервалы содержания подвижных форм металлов в почвах условно-чистой зоны. Установлено, что в почвах промышленной зоны содержание цинка в 5-45 раз превышает значения условного контроля, меди – в 2-20 раз, кадмия – 1,5-9,5 раз, железа – 1,2-6,0 раз, марганца – в 1,5-4,0 раз. В почвах рекреационной зоны региона происходит менее интенсивное загрязнение металлами: цинк в 3,5-5,0 раз превышает контрольные показатели, марганец и железо – в 1,5-2,0 раза.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Инвайро-эколого-географическое направление исследований содержания ТМ в почвах Кривбасса представлено публикациями одного автора – Ю.Г. Тютюника [518, 519, 520, 521, 522]. Его работы характеризуются системностью, оригинальностью подходов, глубиной проработки результатов и, поэтому, заслуживают особого внимания. Автором всесторонне изучено геохимическое влияние коксохимического, горно-обогачительного и металлургического производств на состояние окружающей среды региона. При этом предпринята попытка спрогнозировать количественные показатели поступления ТМ в почвы региона. Кроме того, автором проанализировано загрязнение металлами поверхностного слоя почв Кривбасса в сравнении с другими металлургическими регионами Украины. Полученные результаты позволили разработать концепцию геохимической трансформации ландшафтов в горно-металлургических регионах.

Инвайро-эколого-аграрное направление исследований содержания ТМ в почвах Кривбасса представлено одной, но очень обстоятельной, публикацией П.С. Лозовицкого и С.М. Каленюк [270]. Авторами предпринята попытка сопоставить техногенное (пыление сухих пляжей хвостохранилища Новокриворожского ГОКа) и агрогенное (орошение, внесение мелиорантов и удобрений) влияния с накоплением металлов в профиле черноземов обыкновенных центрального Криворожья. При этом, почвенные образцы отбирались послойно до глубины 100 см. В образцах определялись валовые концентрации железа, марганца, цинка, никеля, меди и свинца. П.С. Лозовицким и С.М. Каленюк [270] установлено, что пылевые фракции субстратов хвостохранилищ содержат значительное количество ТМ. Поэтому в поверхностных слоях почв, прилегающих к хвостохранилищам, происходит накопление техногенных металлов. Так, на удалении 300 м от источников пылевой эмиссии, в почвах содержание подвижных форм (вытяжка авторами не указана) превышает фоновые значения: свинца в 45 раз, кадмия в 65 раз, цинка в 200 раз, меди в 320 раз. Интенсивное накопление металлов в почвах имеет место на расстоянии до 7 км от источников пылевыделения, а значимое – на расстоянии до 30 км.

Авторами [270] также отмечается, что интенсивность агрогенного загрязнения ТМ почв значительно меньше. Так, в поверхностном слое почвы 0-20 см после длительного орошения и применения агротехнологий, увеличились концентрации валовых форм лишь некоторых металлов: цинка (в 1,5-2,0 раза), никеля (в 1,5 раза), свинца (в 1,5-6,0 раза). С глубиной почвы интенсивность агрогенного воздействия закономерно уменьшается: в слое 80-100 см выявлено незначительное накопление меди и свинца, их концентрации превышают контрольные значения на 30-60 %.

Г Л А В А 4. Техногенные ТМ в почвах Кривбасса

В общем, более чем за 25 летний период изучения содержания ТМ в почвах Кривбасса сформировались два подхода (инвайронментальный и экологический) и ряд направлений (геологическое, гигиеническое, биологическое, географическое и аграрное) исследований. В большинстве случаев внимание специалистов было сосредоточено на центральной части Криворожья – территории Южного промышленного узла. При этом преимущественно изучались поверхностные слои почвы (0-20 см) и валовые формы ТМ. Список исследованных металлов достаточно широк: железо, марганец, цинк, никель, медь, свинец и кадмий и др. Максимальные уровни накопления ТМ в почвах Кривбасса в десятки раз превышают контрольные значения (ПДК и РГФ), но на большинстве территории региона концентрации металлов находятся в пределах 0,75-1,50 ПДК.

Таким образом, несмотря на многолетние исследования содержания ТМ в почвах Кривбасса, ряд актуальных вопросов этой проблемы изучены недостаточно. В частности, оказался вне внимания исследователей анализ аэротехногенного и гидротехногенного загрязнения металлами почв региона. Также не проанализированы антропогенные и натурагенные факторы влияния на содержание металлов в почвах региона.

4.2 Аэротехногенные ТМ в почвах

В последнее время, при изучении техногенеза Кривбасса, исследователи, в основном, фокусируют свое внимание на центральной части региона. Это вполне закономерно, т.к. именно здесь размещены: коксохимические, обогатительные, доменные и сталелитейные производства Криворожского металлургического комбината, а также Южный и Новокриворожский горно-обогатительные комбинаты. Однако, незаслуженно остались без должного внимания другие горно-металлургические предприятия региона. Хотя последствия их производственной деятельности также оказывают мощнейшее негативное влияние на состояние окружающей среды Криворожья.

В этой связи считаем целесообразным изучить содержания ТМ в почвах территорий, прилегающих к Северному и Ингулецкому горно-обогатительных комбинатов. Актуальность таких исследований определяется следующим. Во-первых, СевГОК и ИнГОК – это крупнейшие предприятия, которые действуют с середины 60-х годов XX века, ежегодно производящие по 15-20 млн. т железорудного сырья, что предопределяет мощнейшие эмиссии ТМ в окружающую среду.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Во-вторых, СевГОК и ИнГОК располагаются на северной и южной окраинах региона, что позволяет провести исследования ТМ в черноземах обыкновенных и южных. В-третьих, пространственная изолированность СевГОКа и ИнГОКа от других крупных предприятий предоставляет возможность выявить причинно-следственные связи между последствиями их деятельности и содержанием ТМ в почвах прилегающих территорий.

4.2.1 ТМ в черноземах обыкновенных. Аэротехногенные ТМ в черноземах обыкновенных исследовались на территориях, которые находятся в зоне влияния Северного горно-обогатительного комбината (Северный ГОК, СевГОК). Комбинатом с 1963 года осуществляется: добыча и обогащение магнетитовых руд, а также производство концентрата и окатышей. Сырьевой базой Северного ГОКа служат Первомайское (содержание железа 35,6%) и Анновское месторождения (содержание железа 31,6%) железистых кварцитов, где открытым способом ведутся горные работы. Проектные мощности СевГОКа могут достигать ежегодных значений: добыча железной руды – 25 млн. т, выпуск концентрата – 11 млн. т, производство окатышей – 9,5 млн. т. По прогнозам экспертов, обеспеченность месторождений балансовыми запасами, при такой проектной производительности, составляет: Первомайского – 35 лет, Анновского – 65 лет [17, 23, 151, 239].

Общеизвестно, что аэрогенные эмиссии промышленных предприятий являются ведущим источником техногенного поступления ТМ в почвы индустриальных регионов. При этом отмечалось, что 90-95 % аэротехногенного потока металлов обуславливается выбросами пыли [101, 164, 178, 518, 519]. Установлено, что на территории Северного ГОКа имеется 158 источников выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух, из них 146 – организованных. В среднем, за год, в атмосферу поступает 17-18 тыс. т загрязняющих веществ. При этом на долю аэротехногенной пыли приходится около 50% (8,4 тыс. тон) от общей массы выбросов [9, 157, 219, 275]. В этой связи необходимо отметить, что опубликованные официальные данные значительно ниже результатов наших прогнозных расчетов (табл. 3.6).

Как ранее отмечалось (см. Главу 3), графические модели рассеивания пыли адекватно отображают ситуацию и могут быть использованы при проведении почвенных исследований содержания ТМ. Анализ карты распределения пыли в приземном слое атмосферы территорий, прилегающих к СевГОКу [446, 485, 486], показал следующее. Общая площадь рассеивания пыли составляет 12 620 га, где ее концентрация находится в пределах от 0,3 до 4,0 долей среднегодовых предельно-допустимых концентраций (ПДК), что соответствует 0,15-2,00 мг/м³.

Г Л А В А 4. Техногенные ТМ в почвах Кривбасса

На 8 644,7 га (около 69% всей площади) выявлены минимальные уровни запыления приземного слоя атмосферы – 0,3-1,0 ПДК. Площадь, где содержание пыли было 1,0-2,0 ПДК, достигает значений – 2 170,6 га. Территория с максимальным запылением 2,0-4,0 ПДК локализована вблизи от источников эмиссии и занимает площадь 1 804,7 га, что составляет 14,3% от всей зоны запыления. В общем, нами выделены три зоны исследования, которые различаются уровнями запыления и, следовательно, уровнями седиментации ТМ в почвы. Техногенно-загрязненная зона 1 (ТЗЗ-1) характеризуется наименьшими показателями содержания пыли (0,3-1,0 ПДК), ТЗЗ-2 – средними (1,0-2,0 ПДК), ТЗЗ-3 – наибольшими (2,0-4,0 ПДК). Изучение содержания техногенных ТМ в черноземах обыкновенных, прилегающих к СевГОКу, проводилась согласно ранее рассмотренным методикам (см. Главу 2).

Оценка содержания техногенных ТМ в черноземах обыкновенных, прилегающих к СевГОКу, проводилась сравнительно-генетическом методом, суть которого заключается в следующем [447, 448, 449, 452]. Рассматривая почву как особое природно-историческое тело, сущность которой заключается и реализуется в почвенном профиле, нами полагается необходимым исследовать химический состав всех генетических горизонтов почвы. Поэтому, вначале на территории локального фонового участка определялось усредненное содержание отдельного металла в каждом горизонте черноземов обыкновенных (табл. 2.1). В дальнейшем эти концентрации назывались «условно-чистыми значениями» и использовались как контроль для выявления фактов наличия/отсутствия техногенного влияния на содержание металлов в почвах. Также необходимо отметить, что нами исследовались следующие генетические горизонты черноземов обыкновенных: гумусовый (А); гумусовый переходный (АВк); иллювиальный (Вк); иллювиальный переходный (ВСк).

Установлено, что аэрогенные эмиссии пыли Северного ГОКа оказывают разнонаправленное влияние на концентрации подвижных форм ТМ в черноземах обыкновенных (табл. 4.1). При этом аккумуляция выявлена только у железа, цинка, никеля. Содержание этих металлов выше контрольных значений, соответственно, в 1,3-1,8, 1,2-1,5 и 1,4 раза ($P < 0,05$). Только выщелачивание достоверно для свинца, его содержание на 20-30% ниже контроля ($P < 0,05$). В распределении марганца, меди и кадмия отмечается как их накопление, так и их выщелачивание. Так, в одних горизонтах содержание марганца в 1,3-3,3 раза, меди в 1,2-1,4 раза, кадмия в 1,3-1,8 раза выше значений, выявленных на фоновом участке ($P < 0,05$). В других горизонтах концентрация этих металлов ниже контрольных значений: марганца на 20%, меди – 30-50%, кадмия – 20-60% ($P < 0,05$).

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Таблица 4.1

Аэротехногенные ТМ в черноземах обыкновенных, прилегающих к Северному горно-обогатительному комбинату

Генетический горизонт	Зона исследования	Статистический параметр	Содержание металлов, мг/кг абсолютно сухой почвы (сжигание в 1 н HNO ₃)						
			Fe	Mn	Zn	Ni	Cu	Pb	Cd
Гумусовый аккумулятивный А	Контр	M	1367	288,2	21,93	28,11	6,26	2,26	0,43
		m	72,79	10,39	0,64	1,32	0,64	0,11	0,02
	ТЗЗ-1	M	1439,4	425,7*	18,94	39,83*	5,36	1,80*	0,30*
		m	59,90	23,71	2,38	3,57	0,81	0,10	0,03
	ТЗЗ-2	M	1488	469,9*	26,85*	27,20	4,87	2,65	0,54*
		m	14,38	12,12	1,59	2,14	0,77	0,45	0,02
	ТЗЗ-3	M	1712*	276,2	32,82*	26,16	5,12	1,93	0,42
		m	54,20	13,24	5,28	3,97	0,27	0,23	0,02
	Гумусовый переходный АВк	Контр	M	1525	337,8	28,38	39,76	9,79	2,78
m			33,62	3,05	1,80	2,10	0,62	0,15	0,02
ТЗЗ-1		M	1489	353,8	24,27	35,95	6,38*	1,87*	0,32
		m	45,61	26,40	3,56	2,99	0,85	0,11	0,04
ТЗЗ-2		M	1451	434,3*	27,95	26,23	4,87*	3,16	0,45*
		m	30,70	15,17	2,29	3,00	0,29	0,39	0,03
ТЗЗ-3		M	1617	262,4*	24,95	29,28	6,36*	2,10*	0,63*
		m	60,10	21,49	1,80	1,54	0,83	0,17	0,05
Иллювиальный Вк		Контр	M	996,9	257,6	18,04	25,56	5,50	2,50
	m		31,43	20,63	0,66	1,32	0,17	0,16	0,04
	ТЗЗ-1	M	1246*	267,1	19,47	24,83	6,48	1,78*	0,28*
		m	64,55	34,31	3,45	2,52	0,82	0,11	0,07
	ТЗЗ-2	M	1323*	351,0*	27,95	33,31	3,87*	2,06*	0,51*
		m	67,44	53,84	0,57	6,71	0,78	0,12	0,01
	ТЗЗ-3	M	1294*	246,8	20,76	24,70	4,62	1,88*	0,70
		m	94,51	29,81	2,22	1,05	0,79	0,12	0,09
	Иллювиальный переходный ВСк	Контр	M	790,0	130,4	16,84	23,39	5,27	2,91
m			44,95	4,10	0,30	0,88	0,18	0,11	0,01
ТЗЗ-1		M	1428*	272,6*	22,13	41,45	6,20*	2,14*	0,53*
		m	46,24	42,88	2,92	7,81	0,31	0,13	0,11
ТЗЗ-2		M	1408*	399,7*	31,25	30,28	7,11*	1,93*	0,46*
		m	45,65	29,72	2,19	2,04	0,67	0,16	0,01
ТЗЗ-3		M	1220*	220,6*	21,44	24,55	6,47±*	2,03*	0,83
		m	54,74	10,03	1,04	1,29	0,76	0,07	0,09

Примечания * – различие с контролем достоверно при P<0,05; Контр – территория локального фонового участка; ТЗЗ-1 – техногенно-загрязненная зона с минимальными уровнями содержания пыли в приземном слое атмосферы (0,3-1,0 ПДК); ТЗЗ-2 – техногенно-загрязненная зона со средними уровнями содержания пыли в приземном слое атмосферы (1,0-2,0 ПДК); ТЗЗ-3 – техногенно-загрязненная зона с максимальными уровнями содержания пыли в приземном слое атмосферы (2,0-4,0 ПДК); М – средняя арифметическая, m – абсолютная ошибка средней арифметической.

Г Л А В А 4. Техногенные ТМ в почвах Кривбасса

Генетические горизонты почвы обуславливают распределение подвижных форм аэротехногенных ТМ по почвенному профилю черноземов обыкновенных. Так, в гумусовых горизонтах А и АВк выявлено минимальное аэротехногенное влияние СевГОКа. Содержание металлов в этих горизонтах только в 33 % и 38 % отлично от контрольных значений. При этом в гумусовом горизонте А накапливаются железо, марганец, цинк, никель и выщелачиваются свинец и кадмий. В гумусовом переходном горизонте АВк аккумулируются только марганец и кадмий, и выщелачиваются медь, свинец и марганец. В нижних генетических горизонтах черноземов обыкновенных происходит более интенсивное аэротехногенное влияние. В иллювиальном горизонте Вк концентрации металлов – в 46% случаях, отличны от контроля (аккумулируется железо и марганец, а выщелачиваются медь, свинец и кадмий). Максимальное влияние выявлено в самом глубоком иллювиальном переходном горизонте ВСк, где в 66% случаях концентрации металлов отличаются от фоновых значений (накапливаются железо, марганец, медь; выщелачиваются свинец и кадмий).

Проведенные расчеты подтвердили, что между концентрациями пыли в приземном слое атмосферы и содержанием ТМ в генетических горизонтах черноземов обыкновенных существуют корреляционно-регрессионные зависимости (табл. 4.2). Статистически достоверными выявились 18 коэффициентов корреляции (из 28 теоретически возможных). При этом, в 9-ти случаях эти коэффициенты указывают на наличие как прямой связи ($r^2 > 0$), так и обратной связи ($r^2 < 0$). Оценивая силу корреляционной связи, следует отметить: в 5-ти случаях выявлена слабая связь ($0,3 < |r^2| < 0,5$), в 9-ти – средняя ($0,5 < |r^2| < 0,7$), в 1-ом – сильная ($0,7 < |r^2| < 0,9$), а в 3-х – очень сильная ($|r^2| > 0,9$). Среди металлов, содержание железа и меди в черноземах обыкновенных, характеризуется максимальным количеством выявленных случаев (четыре) корреляционной связи с концентрациями пыли в приземном слое атмосферы. У цинка таких случаев три, у никеля, свинца и кадмия – по два, у марганца – один. Запыление атмосферного воздуха прямо пропорционально влияет на содержание в почве железа, цинка и кадмия ($r^2 > 0$), обратно пропорционально – марганца, никеля, меди и свинца ($r^2 < 0$).

Как следует из результатов корреляционных расчетов, генетические горизонты черноземов обыкновенных существенным образом влияют на перечень металлов, имеющих достоверную связь с запылением атмосферы, и характер этой связи. Так, в поверхностном гумусовом горизонте А статистически достоверна: прямая и очень сильная корреляционная зависимость – у железа и цинка, обратная – у меди и никеля (соответственно, средней и слабой силы) [451, 453, 454, 457].

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Таблица 4.2

Зависимости содержания ТМ в горизонтах черноземов обыкновенных (У) от концентрации пыли в приземном слое атмосферы (Х)

Тяжелый металл	Горизонт почвы	Корреляционный анализ		Регрессионный анализ		
		r^2	P	Уравнение регрессии	D	P
Железо	А	0,99	<0,01	$Y=1334,20+91,68x$	0,98	<0,01
	АВк	0,63	<0,05	$Y=1469,60+27,92x$	0,40	<0,05
	Вк	0,69	<0,05	$Y=1090,00+64,08x$	0,48	<0,05
	ВСк	0,36	<0,05	$Y=1090,00+66,57x$	0,13	<0,05
Марганец	АВк	-0,47	<0,05	$Y=384,74-20,64x$	0,22	<0,05
Цинк	А	0,92	<0,01	$Y=18,79+3,48x$	0,85	<0,01
	АВк	-0,41	<0,05	$Y=27,361-0,53x$	0,17	<0,05
	Вк	0,30	<0,05	$Y=20,04+0,83x$	0,09	<0,05
Никель	А	-0,46	<0,05	$Y=33,63-1,81x$	0,21	<0,05
	АВк	-0,74	<0,01	$Y=37,98-2,84x$	0,55	<0,01
Медь	А	-0,68	<0,05	$Y=5,87-0,26x$	0,46	<0,05
	АВк	-0,55	<0,05	$Y=8,14-0,71x$	0,30	<0,05
	Вк	-0,55	<0,05	$Y=5,82-0,39x$	0,30	<0,05
	ВСк	0,59	<0,05	$Y=5,75+0,28x$	0,35	<0,05
Свинец	Вк	-0,54	<0,05	$Y=2,25-0,11x$	0,29	<0,05
	ВСк	-0,67	<0,05	$Y=2,59-0,19x$	0,45	<0,05
Кадмий	АВк	0,97	<0,01	$Y=0,29+0,84x$	0,94	<0,01
	Вк	0,39	<0,05	$Y=0,46-0,05x$	0,15	<0,05

Примечания. r^2 – коэффициент корреляции; D – коэффициент детерминации; P – уровень значимости.

Содержание всех исследованных металлов (за исключением свинца) в гумусовом переходном горизонте АВк, коррелируется с уровнями запыления атмосферы. При этом у кадмия и железа выявлена прямая зависимость, очень сильной и средней силы. Обратная зависимость характерна для никеля (сильная связь), меди (средняя связь), марганца и цинка (слабая связь). В иллювиальном горизонте Вк черноземов обыкновенных содержание железа, цинка и кадмия прямо пропорционально зависит от концентраций пыли в атмосфере, в то время, как меди и свинца – обратно пропорционально. При этом модули коэффициентов корреляции указывают на преобладание средней (железо, медь, свинец) и слабой (цинк и кадмий) связи. В иллювиальном переходном горизонте ВСк содержание железа, меди и свинца зависит от уровней запыления атмосферы. Преобладает прямая (железо, медь) связь средней силы (медь, свинец).

Г Л А В А 4. Техногенные ТМ в почвах Кривбасса

Анализ результатов регрессионных зависимостей содержания ТМ в генетических горизонтах черноземов обыкновенных от концентрации пыли в приземном слое атмосферы показал следующее. Атмосферная пыль на 85-98 % обуславливает содержание в гумусовом горизонте А железа и цинка, а также кадмия – в гумусовом переходном горизонте АВк. Уровни запыления приземного слоя атмосферы значимо (на 45-55 %) определяют количество металлов в горизонтах: гумусовом А – меди, гумусовом переходном АВк – железа и никеля, иллювиальном Вс – железа, иллювиальном переходном ВСк – кадмия.

Таким образом, аэротехногенное воздействие Северного ГОКа оказывает существенное влияние на содержание подвижных форм ТМ в черноземах обыкновенных прилегающих территорий. При этом, статистически достоверно как накопление, так и выщелачивание металлов. Однако интенсивность этих процессов незначительна: максимально содержание металлов превышает значения регионального геохимического фона в 3,1 раза ($P < 0,05$), а минимально на 60% ($P < 0,05$) ниже таковых.

Содержание гумуса обуславливает факт минимального различия с контролем концентрации ТМ именно в горизонтах А и АВк. Самый глубокий горизонт ВСк, который наименьшим образом затронут процессами почвообразования, характеризуется максимальными различиями с фоновыми территориями. Также необходимо подчеркнуть, что аэротехногенные ТМ в подвижных формах мигрируют за пределы гумусового горизонта, достигая в ряде случаев глубины 100-110 см.

Сопоставляя особенности содержания ТМ в черноземах обыкновенных с концентрациями пыли в приземном слое атмосферы, необходимо отметить следующие закономерности. Максимальная аккумуляция подвижных форм металлов выявлена в зоне со средними уровнями содержания пыли, тогда как максимальное выщелачивание – в зоне с наименьшими уровнями содержания пыли. Данный факт может быть объяснен особенностями рассеивания пыли в атмосфере.

Как известно, крупные частицы пыли не могут долго находиться в атмосферном воздухе и седиментируются в непосредственной близости от источников выбросов. При этом, крупные частицы пыли, в сравнении с мелкими частицами, характеризуются невысокой геохимической активностью, что обуславливается меньшей суммарной площадью поверхности. На периферии распространения пыли доминируют высокодисперсные частицы, которые наиболее геохимически активны. Поэтому в средней зоне запыления формируется именно такое сочетание количества пыли и ее геохимической активности, которое обуславливает максимальное поступление в почву аэротехногенных ТМ.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

4.2.2 *ТМ в черноземах южных.* Аэротехногенные ТМ в черноземах южных изучались на территориях, прилегающих к Ингулецкому горно-обогатительному комбинату (Ингулецкий ГОК, ИнГОК), который расположен на южной окраине Кривбасса и работает с 1965 года. Его проектная мощность составляет: по добыче сырой руды – 36,0 млн. т в год, по выпуску концентрата – 14 млн. т в год. Разведанные запасы железной руды обеспечат работу комбината до 2050 года [17, 23, 151, 239].

В настоящее время на Ингулецком ГОКе зарегистрировано около 140 источников выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух, в числе которых около 110 – организованных. Ежегодно этими источниками в атмосферу выбрасывается 6,95 тыс. т загрязняющих веществ, в том числе 4,93 тыс. т техногенной пыли (около 70%.) [9, 157, 219, 275]. При этом необходимо отметить, что заявленные официальные данные значительно меньше результатов прогнозных расчетов (табл. 3.6).

Пылевые загрязнители ИнГОКа, в приземном слое атмосферы, рассеиваются на площади 8 533 га, при минимальном уровне загрязнения 0,3 среднегодового ПДК [446, 485]. Согласно карте распределения пыли в приземном слое атмосферы, выделено две техногенно-загрязненные зоны. Они различаются уровнями концентрациями пыли: техногенно-загрязненная зона 1 (ТЗЗ-1) характеризуется минимальными уровнями запыления (0,3-1,0 ПДК), ТЗЗ-2 – максимальными (2,1-4,0 ПДК). Методика исследований ТМ в черноземах южных изложены ранее (см. Главу 2).

Установлено, что в черноземах южных, прилегающих к Ингулецкому ГОКу, происходит аэротехногенное накопление и выщелачивание подвижных форм ТМ (табл. 4.3). В черноземах южных, накопление характерно только для железа и цинка. Содержание этих металлов, в 1,5-2,2 раза и в 1,5-7,0 раза выше значений регионального геохимического фона ($P < 0,05$). В то время, как для никеля меди и свинца статистически достоверно только выщелачивание, их количество, соответственно, на 25%, 25-59%, 46-74% ниже фона ($P < 0,05$). В содержании марганца и кадмия выявлены факты накопления и выщелачивания. В горизонтах, концентрации марганца и кадмия в 1,1-1,2 и 1,3-5,2 раза выше контрольных значений ($P < 0,5$), а в других – на 25-35% и 20-32 % ниже ($P < 0,05$).

В черноземах южных генетические горизонты почвы, существенным образом, определяют основные закономерности распределения подвижных форм ТМ по почвенному профилю (табл. 4.3). Однако в черноземах южных, в сравнении с черноземами обыкновенными, это воздействие проявляется в меньшей степени. В иллювиальном переходном горизонте Вск выявлено минимальное количество случаев (36%), где содержание металлов отлично от контрольных значений.

Г Л А В А 4. Техногенные ТМ в почвах Кривбасса

Таблица 4.3

Аэротехногенные ТМ в черноземах южных, прилегающих к Ингулецкому горно-обогатительному комбинату

Генетический горизонт	Зона исследования	Статистический параметр	Содержание металлов, мг/кг абсолютно сухой почвы (сжигание в 1 н HNO ₃)						
			Fe	Mn	Zn	Ni	Cu	Pb	Cd
Гумусовый аккумулятивный Ак	Контр	M	1185	229,4	18,01	27,19	7,24	4,72	0,14
		m	16,06	0,44	0,04	0,55	0,25	0,09	0,01
	ТЗЗ-1	M	1760*	253,3*	26,85*	25,93	6,24	4,62	0,11±
		m	33,76	6,87	2,09	2,28	0,82	0,35	0,02
	ТЗЗ-2	M	1847*	238,1*	30,44*	27,03	3,06*	1,62*	0,43*
		m	72,25	3,05	2,54	1,49	0,62	0,10	0,02
Гумусовый переходный АВк	Контр	M	1012	226,4	14,35	24,63	5,60	4,22	0,11
		m	34,66	1,33	1,29	0,52	0,23	0,07	0,01
	ТЗЗ-1	M	1717*	240,1	99,79*	24,43	5,22	4,74	0,31
		m	29,55	10,23	8,72	1,78	0,77	0,31	0,11
	ТЗЗ-2	M	1677*	198,2	21,52*	26,93	2,62*	2,13*	0,57*
		m	27,00	9,82	1,02	3,82	0,45	0,52	0,05
Иллювиальный Вк	Контр	M	844,3	209,5	12,37	24,48	5,64	4,45	0,49
		m	19,92	14,02	0,28	0,87	0,13	0,02	0,03
	ТЗЗ-1	M	1572*	157,1*	17,94*	18,74*	3,71*	4,57	0,43
		m	33,10	20,62	2,56	1,79	0,91	0,42	0,18
	ТЗЗ-2	M	1618*	131,1*	25,32*	26,22	3,01*	2,48*	0,65*
		m	54,84	14,20	2,21	2,49	0,68	0,41	0,06
Иллювиальный переходный ВСк	Контр	M	746,9	159,3	11,74	19,49	4,96	4,87	0,74
		m	16,88	13,93	0,43	0,62	0,06	0,10	0,02
	ТЗЗ-1	M	1618*	150,1	11,50	21,34	5,63	5,02	0,59*
		m	32,95	39,39	2,68	4,40	1,30	0,41	0,06
	ТЗЗ-2	M	1488*	170,2	25,95*	22,06	5,26	5,03	0,50*
		m	14,22	15,86	1,73	1,40	0,07	0,03	0,03

Примечания * – различие с контролем достоверно при $P < 0,05$; Контр – территория локального фонового участка; ТЗЗ-1 – техногенно-загрязненная зона с минимальными уровнями содержания пыли в приземном слое атмосферы (0,3-1,0 ПДК); ТЗЗ-2 – техногенно-загрязненная зона со средними уровнями содержания пыли в приземном слое атмосферы (1,0-2,0 ПДК); ТЗЗ-3 – техногенно-загрязненная зона с максимальными уровнями содержания пыли в приземном слое атмосферы (2,0-4,0 ПДК); М – средняя арифметическая, m – абсолютная ошибка средней арифметической.

В остальных генетических горизонтах черноземов южных, интенсивность аэротехногенного влияния ИнГОКа на ТМ находится на одном уровне. Концентрации металлов в почвенном профиле черноземов южных только в 57-62% случаях отличны от контрольных значений.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

В черноземах южных, находящихся в зоне влияния ИнГОКа, отмечается тенденция доминирования процессов или аккумуляции, или выщелачивания в определенных участках почвенного профиля. В поверхностных горизонтах Ак и АВк, преимущественно, протекают процессы накопления ТМ, в то время, как в горизонтах Вк и ВСк – их выщелачивание.

Проведенными статистическими расчетами установлено, что между содержанием ТМ в черноземах южных и концентрациями пыли в приземном слое атмосферы достоверными выявились 24 (из 28 теоретически возможных) коэффициента корреляции (табл. 4.4). Математический знак этих коэффициентов указывает на преобладание прямо пропорциональной связи (в 17 случаях $r^2 < 0$). При этом, в 21 % случаев сила корреляционной связи может быть оценена – как средняя ($|r^2| < 0,7$), в 38% – как сильная ($|r^2| > 0,7$), а в 41% – как очень сильная ($|r^2| > 0,9$). Также необходимо отметить, что в отдельных случаях можно утверждать о наличии, практически, функциональной связи между количеством металлов в почвах и запылением атмосферы ($|r^2| > 0,95$). Феномен практически функциональной зависимости характерен для концентраций: цинка в иллювиальных горизонтах Вк и ВСк, никеля – в гумусовом горизонте А, меди, свинца и кадмия – в гумусовых горизонтах А и АВк.

Содержание ТМ в генетических горизонтах черноземов южных характеризуется примерно одинаковым количеством выявленных случаев корреляционной связи с концентрациями пыли в атмосфере. Так, у железа, свинца и кадмия таких случаев четыре (из четырех, теоретически возможных), у марганца, цинка, никеля и меди – три. При этом запыление приземного слоя атмосферы прямо пропорционально влияет на содержание в почве железа, марганца, цинка, никеля и кадмия ($r^2 > 0$), обратно пропорционально – меди и свинца ($r^2 < 0$).

Генетические горизонты черноземов южных оказывают определенное влияние на формирование корреляционной зависимости концентраций металлов от уровней запыления приземного слоя атмосферы. В гумусовом горизонте Ак статистически достоверными выявились: прямая корреляционная зависимость у железа, цинка и кадмия, обратная – у меди и свинца. При этом, численные значения коэффициентов корреляции указывают на наличие сильной (железо, цинк) и очень сильной связи (медь, свинец и кадмий). В гумусовом переходном горизонте АВк содержание, практически, всех металлов (исключение – цинк) коррелируется с уровнями запыления атмосферы. При этом, у железа, никеля и кадмия зависимость прямо пропорциональная, у марганца, меди и свинца – обратно пропорциональная. За исключением железа, сила такой связи может быть оценена как сильная и очень сильная [451, 453, 454, 457].

Г Л А В А 4. Техногенные ТМ в почвах Кривбасса

Таблица 4.4

Зависимости содержания ТМ в генетических горизонтах черноземов южных (У) от концентрации пыли в приземном слое атмосферы (Х)

Тяжелый металл	Горизонт почвы	Корреляционный анализ		Регрессионный анализ		
		r^2	P	Уравнение регрессии	D	P
Железо	Ак	0,73	<0,01	$Y=1360,10+134,29x$	0,53	<0,01
	АВк	0,61	<0,05	$Y=1252,70+122,26x$	0,37	<0,05
	Вк	0,69	<0,05	$Y=1077,20+151,43x$	0,48	<0,05
	ВСк	0,53	<0,05	$Y=1058,60+127,78x$	0,28	<0,05
Марганец	АВк	-0,88	<0,01	$Y=238,42-9,53x$	0,77	<0,01
	Вк	0,86	<0,01	$Y=196,72-17,45x$	0,74	<0,01
	ВСк	0,79	<0,01	$Y=152,71+4,06x$	0,62	<0,01
Цинк	Ак	0,83	<0,01	$Y=20,30+2,72x$	0,69	<0,01
	Вк	0,97	<0,01	$Y=12,907+3,19x$	0,94	<0,01
	ВСк	0,98	<0,01	$Y=9,10+4,13x$	0,96	<0,01
Никель	АВк	0,97	<0,01	$Y=24,12+0,69x$	0,94	<0,01
	Вк	0,54	<0,05	$Y=21,25+1,07x$	0,29	<0,05
	ВСк	0,82	<0,01	$Y=19,98+0,56x$	0,67	<0,01
Медь	Ак	-0,99	<0,01	$Y=7,47-1,11x$	0,98	<0,01
	АВк	-0,99	<0,01	$Y=5,94-0,82x$	0,98	<0,01
	Вк	-0,82	<0,01	$Y=5,13-0,57x$	0,67	<0,01
Свинец	Ак	-0,99	<0,01	$Y=5,22-0,89x$	0,98	<0,01
	АВк	-0,93	<0,01	$Y=4,86-0,66x$	0,86	<0,01
	Вк	-0,97	<0,01	$Y=4,86-0,58x$	0,94	<0,01
	ВСк	0,69	<0,05	$Y=4,98+0,31x$	0,48	<0,05
Кадмий	Ак	0,97	<0,01	$Y=0,73+0,87x$	0,94	<0,01
	АВк	0,96	<0,01	$Y=0,13+0,11x$	0,92	<0,01
	Вк	0,90	<0,01	$Y=0,43+0,52x$	0,81	<0,01
	ВСк	0,88	<0,01	$Y=0,71-0,05x$	0,77	<0,01

Примечания. r^2 – коэффициент корреляции; D – коэффициент детерминации; P – уровень значимости.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Данные таблицы 4.4 свидетельствуют, что в иллювиальном горизонте Вк черноземов южных содержание всех металлов зависит от концентраций пыли в приземном слое атмосферы. При этом, доминирует прямая связь, исключение – медь. Модули коэффициентов корреляции указывают на наличие сильной связи (марганец, медь и кадмий). Несколько меньше случаев очень сильной (цинк и свинец) и средней (железо и никель) зависимости. В иллювиальном переходном горизонте ВСк содержание металлов только прямо пропорционально зависит от уровней запыления атмосферы. При этом, выявлена сильная связь (марганец, никель и кадмий) и средняя связь (железо и свинец).

В общем, атмосферная пыль на 85-98 % обуславливает содержание металлов в горизонтах черноземов южных: в Ак – меди, свинца и кадмия, в АВк – никеля, меди, свинца и кадмия, в Вк – цинка и свинца, в ВСк – цинка. Уровни запыления приземного слоя атмосферы на 55-85 % определяют количество металлов в горизонтах: Ак – марганца и цинка, АВк – марганца, Вк – марганца, меди и кадмия, ВСк – никеля и кадмия. Концентрация пыли в атмосфере значительно (на 45-55 %) влияет на содержание железа в гумусовом Ак и иллювиальном Вк горизонтах, а также свинца в иллювиальном переходном горизонте.

Таким образом, в черноземах южных, территорий находящихся в зоне действия пылевых эмиссий Ингулецкого ГОКа, выявлено накопление и выщелачивание подвижных форм ТМ. Однако, в черноземах южных, в сравнении с черноземами обыкновенными, интенсивность накопления аэротехногенных металлов несколько выше. Концентрации ТМ в черноземах южных, в среднем, в 5-7 раз выше значений регионального геохимического фона.

Как известно, почвообразование черноземов южных, – в сравнении с черноземами обыкновенными, протекает в более засушливых и, как следствие, в менее благоприятных природно-климатических условиях [164, 178, 230, 403, 553]. Это проявляется в меньшем содержании гумуса, биофильных элементов, а также меньшей мощности почвенного профиля. Этими особенностями почвообразования можно объяснить тот факт, что в черноземах южных, в отличие от черноземов обыкновенных, аэротехногенные ТМ равномерно распределяются по профилю.

Уровни концентрации пыли в приземном слое атмосферы оказывают существенное влияние на содержание подвижных форм ТМ в черноземах южных. Результаты, проведенных статистических расчетов, полностью подтверждают это предположение. При этом математические знаки коэффициентов корреляции указывают на доминирование прямо пропорциональной зависимости у железа, цинка, никеля и кадмия.

ГЛАВА 4. Техногенные ТМ в почвах Кривбасса

Поэтому эти металлы накапливаются в черноземах южных – в пределах территорий с максимальными уровнями запыления приземного слоя атмосферы. Выявленная, обратно пропорциональная зависимость у меди и свинца, позволяет предположить, что эти металлы с пылевыми эмиссиями, выносятся на периферийные участки. В черноземах южных, в сравнении с черноземами обыкновенными, выявлена более сильная зависимость содержания металлов в генетических горизонтах от концентраций пыли в приземном слое атмосферы.

4.3 Гидротехногенные ТМ в почвах

Как известно, в почвы промышленных регионов техногенные ТМ поступают как с воздушными (аэрогенно), так и с водными (гидрогенно) эмиссиями. При этом в регионах, где действуют горно-обогатительные комбинаты, гидрогенный поток металлов в почвы достигает значений, сопоставимых с аэрогенным поступлением. Этот феномен обуславливается технологиями горно-обогатительного производства. Обычно они включает: добычу минерального сырья, его измельчение, изъятие основного компонента (обогащение), финишную доработку (окомкование/агломерация). Как побочный результат, на стадии обогащения происходит образование большого количества отходов, которые характеризуются незначительным содержанием железа и мелкодисперсным гранулометрическим составом. В горнотехнической терминологии такие отходы называют «хвостами», а места их складирования – «хвостохранилищами» [38, 157, 189, 360].

Современные хвостохранилища представляют собой сложные гидротехнические сооружения, огражденные дамбами, где в жидком и/или сухом виде хранятся хвосты. В начале деятельности горно-обогатительных комбинатов Кривбасса в качестве хвостохранилищ использовали естественные углубления местности – балки. В дальнейшем, по мере их заполнения, строили ограждающие дамбы. В ряде случаев хвостохранилища используются также для складирования промышленных и шахтных вод, коммунальных отходов [17, 38, 157].

Доказано, что хвостохранилища являются значимыми источниками поступления техногенных ТМ в окружающую среду промышленных регионов. Пыление сухих пляжей, открытых поверхностей дамб, работающие механизмы формируют эмиссии пыли в атмосферный воздух региона и, соответственно, аэрогенные потоки металлов [23, 38, 275].

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИБВАССА

Гидротехногенные потоки металлов в почвы формируются в результате фильтрации загрязненных вод хвостохранилищ в грунтовые воды («фильтрационный проскок»). В дальнейшем эти воды, по подземным водоноскам и капиллярной кайме, выходят на дневную поверхность и/или в зону размещения корневой системы растений. Интенсивность гидрогенного поступления металлов обуславливается следующими факторами: 1) хвостохранилища возвышаются над поверхностью прилегающих территорий, 2) отсутствием на дне хвостохранилищ противофильтрационного экрана, 3) несовершенством противофильтрационных мероприятий и нерегулярностью их работы. Поэтому «фильтрационный проскок» вод хвостохранилищ составляет около 1 000 000 м³ в год [9, 38, 176].

4.3.1 ТМ в черноземах обыкновенных. Гидротехногенные ТМ в черноземах обыкновенных исследовались на территориях, прилегающих к хвостохранилищу Северного ГОКа. Хвостохранилище СевГОКа расположено в средней части балки Петриково, с ее многочисленными отрогами, и находится на расстоянии 1 км к востоку от обогатительной фабрики. Эксплуатация этого гидротехнического сооружения начата с 1963 года и, к настоящему времени, в нем накоплено более 750 млн. м³ отходов обогащения. Общая площадь хвостохранилища составляет около 1600 га, а высота ограждающих его дамб имеет отметки 140 м над уровнем моря [9, 38, 176, 239, 275].

Источниками приходной части водного баланса хвостохранилища являются: отходы обогащения, шахтные и карьерные воды; хозяйственно-бытовые стоки; поверхностный сток; фильтрационные воды. Поэтому вода этого хвостохранилища имеет высокий уровень минерализации – до 10-12 г/л. Содержание ТМ в воде хвостохранилища достигает значений (мг/л): железа – 0,010-1,901, марганца – 0,054-1,471, меди – 0,010-0,980, цинка – 4,001 и свинца – 1,00 [9, 38, 176, 239, 275].

Ежегодные безвозвратные фильтрационные потери хвостохранилища СевГОКа составляют 500 000-750 000 м³ минерализованных вод. Как закономерный результат, на прилегающих территориях происходит повышение уровней залегания, а также минерализация водоносного горизонта лессовидных суглинков, который является основной «артерией» гидрогенного поступления ТМ в почвы. По данным Саксаганской гидрологической партии, воды этого горизонта характеризуется повышенным содержанием металлов (мг/л): железа – 0,185-2,200; марганца – 0,046-0,890; меди – 0,008-0,060; свинца – 0,007 [9, 38, 176, 239, 275, 176].

Влияние хвостохранилища СевГОКа на содержание ТМ в черноземах обыкновенных исследовалось на территориях двух зон, которые различаются уровнями минерализации грунтовых вод лессовидных суглинков.

Г Л А В А 4. Техногенные ТМ в почвах Кривбасса

Техногенно-загрязненная зона 1 (ТЗ3-1) характеризуется минимальными уровнями минерализации грунтовых вод (1-5 г/л), ТЗ3-2 – максимальными (5-10 г/л). Пробные площадки закладывались на территориях, где отсутствуют другие значимые источники эмиссий ТМ, а степень антропогенной трансформации почвенного покрова минимальна.

В черноземах обыкновенных, находящихся в зоне влияния хвостохранилища СевГОКа, встречается повышенное и пониженное – в сравнении с фоновыми значениями, содержание ТМ (табл. 4.5). Для марганца и цинка характерно только их накопление, концентрации этих металлов в 1,2-1,9 и 1,3-1,9 раза выше контроля ($P < 0,05$). Количество меди в исследованных почвах на 19-65% ниже фона ($P < 0,05$). В содержании железа, никеля, свинца и кадмия достоверно как накопление, так и их выщелачивание. В ряде случаев их количество превышает контрольные значения ($P < 0,05$): железа – в 1,1-1,7, никеля – в 1,5, свинца в 1,1-1,4, кадмия – в 1,3 раза. В других случаях их концентрации ниже фона ($P < 0,05$): железа – на 17%, никеля – на 31-55%, свинца – на 19-55%, кадмия – на 19-33%

Нами предполагается, что почвенные горизонты черноземов обыкновенных оказывают значимое влияние на распределение ТМ. Так, в поверхностном гумусовом горизонте А гидротехногенная аккумуляция металлов превышает их гидротехногенное выщелачивание. В остальных же почвенных горизонтах черноземов обыкновенных, наоборот, выявлено доминирование выщелачивания. При этом, в гумусовом переходном горизонте АВк выявлено максимальное различие концентраций металлов, в сравнении с фоновыми значениями (табл. 4.5). Уровни минерализации грунтовых вод лессовидных суглинков оказывают существенное воздействие на содержание подвижных форм ТМ в черноземах обыкновенных.

4.3.2 ТМ в черноземах южных. Гидротехногенные ТМ в черноземах южных исследовались на территориях, прилегающих к хвостохранилищу Ингулецкого ГОКа. Это сооружение расположено в южной части промышленной зоны комбината в пойме р. Ингулец. Его размеры составляют: длина – около 2,6 км и ширина около 2,1 км. Площадь хвостохранилища около 550 га, из них 140 га – чаши намыва, 100 га – сухих пляжей, 260 га – заполнено водой, 50 га – отсыпки. Источниками поступления воды являются: карьерные воды, шахтные воды, хозяйственно-бытовые и поверхностные стоки, возвратные фильтрационные воды. В хвостохранилище заскладировано около 500 млн. м³ отходов обогащения. Вода хвостохранилища хлоридно-сульфатная, натриево-магниевая, с уровнем минерализации 4,2 г/л. Ежегодные безвозвратные фильтрационные потери вод хвостохранилища ИнГОКа больше, чем аналогичный показатель СевГОКа и составляют 2,8 млн. м³ [9, 38, 176, 239, 275].

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Таблица 4.5

Гидротехногенные ТМ в черноземах обыкновенных, прилегающих к хвостохранилищу Северного горно-обогатительного комбината

Генетический горизонт	Зона исследования	Статистический параметр	Содержание металлов, мг/кг абсолютно сухой почвы (сжигание в 1 н HNO ₃)						
			Fe	Mn	Zn	Ni	Cu	Pb	Cd
Гумусовый аккумулятивный Ак	Контр	M	1367	288,2	21,93	28,11	6,26	2,26	0,43
		m	72,79	10,39	0,64	1,32	0,64	0,11	0,02
	ТЗЗ-1	M	1450	351,3*	29,02*	30,64	7,34	2,47*	0,36
		m	50,23	18,20	1,62	1,77	0,86	0,07	0,04
	ТЗЗ-2	M	1506±	393,9*	35,27*	19,48*	4,10*	3,22*	0,38
		m	68,51	26,45	4,78	2,47	0,61	0,66	0,08
Гумусовый переходный АВк	Контр	M	1525	337,8	28,38	39,76	9,79	2,78	0,35
		m	33,62	3,05	1,80	2,10	0,62	0,15	0,02
	ТЗЗ-1	M	1260*	404,1*	32,96	24,77*	3,42*	2,06*	0,35
		m	57,92	35,68	3,89	2,51	1,29	0,12	0,06
	ТЗЗ-2	M	1550	417,0*	28,92	25,78*	5,57*	1,31*	0,46*
		m	41,06	29,88	3,44	2,46	0,59	0,23	0,06
Иллювиальный Вк	Контр	M	996,9	257,6	18,04	25,56	5,50	2,50	0,67
		m	31,43	20,63	0,66	1,32	0,17	0,16	0,04
	ТЗЗ-1	M	1110*	221,6	25,12*	23,83	4,47*	2,70	0,49*
		m	32,63	12,45	2,20	2,16	0,25	0,15	0,06
	ТЗЗ-2	M	1268*	264,9	18,84	37,18*	4,46*	1,98*	0,62
		m	49,24	34,56	3,45	3,55	0,24	0,06	0,04
Иллювиальный переходный ВСк	Контр	M	790,0	130,4	16,84	23,39	5,27	2,91	0,88
		m	44,95	4,10	0,30	0,88	0,18	0,11	0,01
	ТЗЗ-1	M	1064*	251,8*	29,07*	25,10	2,97*	2,67	0,59*
		m	81,60	5,03	3,88	1,98	0,86	0,22	0,11
	ТЗЗ-2	M	1171*	214,8*	31,10*	18,35	4,40*	2,35*	0,71*
		m	68,35	11,14	5,37	6,45	0,27	0,11	0,08

Примечания.* – различие с контролем достоверно при P<0,05; Контр – территория локального фонового участка; ТЗЗ-1 – техногенно-загрязненная зона с минимальным влиянием минерализованных грунтовых вод лессовидных суглинков (1-5 г/л); ТЗЗ-2 – техногенно-загрязненная зона с максимальным влиянием минерализованных грунтовых вод лессовидных суглинков (5-10 г/л); М – средняя арифметическая, m – абсолютная ошибка средней арифметической.

Как известно, на гидротехногенное поступление ТМ в почвы, которые находятся в зоне воздействия ИнГОКа, влияют водоносные горизонты лессовидных суглинков (дренирует черноземы южные) и иллювиальных отложений (дренирует лугово-черноземные почвы) [9, 38, 176].

Г Л А В А 4. Техногенные ТМ в почвах Кривбасса

Необходимо отметить, что водоносный горизонт лессовидных суглинков имеет техногенное происхождение. По химическому составу, его вода характеризуется сульфатно-хлоридным, натриево-магниевым типом. Уровень минерализации изменяется от 3,2 до 20,2 г/л и, в среднем, составляет 8,4 г/л. Глубина залегания горизонта – в районе хвостохранилища находится в пределах 4,61 до 7,75 метров (в среднем 5,6 м) [239, 275]. Изучение влияния грунтовых вод лессовидных суглинков на ТМ в черноземах южных, было проведено на территориях, расположенных к югу от хвостохранилища.

Анализ полученных данных (табл. 4.6) свидетельствует, что количество железа во всех почвенных горизонтах гидротехногенно загрязненных черноземов южных, в 1,6-2,1 раза превышает значения регионального геохимического фона ($P < 0,05$). Гидротехногенное выщелачивание марганца происходит в гумусовом переходном АВк, иллювиальном Вк и иллювиальном переходном ВСк горизонтах, где его содержание на 21-54 % ниже фона ($P < 0,05$). Во всех почвенных горизонтах черноземов южных выявлены тенденции к гидротехногенному накоплению цинка, где его концентрации превышают фон в 2,0-8,7 раза ($P < 0,05$). Одновременно для никеля и кадмия характерно наличие двух процессов – аккумуляции и выщелачивания. Так, в гумусовом Ак и иллювиальном переходном ВСк горизонтах содержание никеля в 1,2 и 1,3 выше контроля ($P < 0,05$), в то время, как в иллювиальном горизонте – на 45% ниже фоновых значений ($P < 0,05$). Гидротехногенный кадмий накапливается в гумусовых горизонтах Ак и АВк, где его количество в 2,1 и 2,8 раза, соответственно, превышает фон ($P < 0,05$). Одновременно с этим, в иллювиальных горизонтах В и ВС выявлено выщелачивание этого металла, его концентрации на 90% и 33% ниже контрольных значений ($P < 0,05$). Гидротехногенное влияние грунтовых вод лессовидных суглинков обуславливает только выщелачивание меди и свинца в черноземах южных. При этом, выщелачивание отмечается во всех генетических горизонтах этих почв. Так, содержание меди ниже показателей регионального геохимического фона на 46-77%, а свинца – на 65-77% ($P < 0,05$).

Таким образом, под влиянием грунтовых вод лессовидных суглинков в черноземах южных отмечается гидротехногенная аккумуляция железа, цинка, никеля, кадмия. Их содержание в 1,2-8,7 раза превышает фон.

4.3.3 ТМ в лугово-черноземных почвах. Лугово-черноземные почвы расположены к востоку от хвостохранилища Ингулецкого ГОКа и дренируются водоносным горизонтом аллювиальных отложений. По химическому составу этот водоносный горизонт – хлоридно-гидрокарбонатного натриево-магнезиевого типа [9, 176, 275].

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Таблица 4.6

Гидротехногенные ТМ в черноземах южных, прилегающих к хвостохранилищу Ингулецкого горно-обогатительного комбината

Генетический горизонт	Зона исследования	Статистический параметр	Содержание металлов, мг/кг абсолютно сухой почвы (сжигание в 1 н HNO ₃)						
			Fe	Mn	Zn	Ni	Cu	Pb	Cd
Гумусовый аккумулятивный Ак	Контр	M	1185	229,4	18,01	27,19	7,24	4,72	0,14
		m	16,06	0,44	0,04	0,55	0,25	0,09	0,01
	ТЗ3-1	M	2082*	244,99	85,13*	31,66*	3,89*	1,56*	0,29*
		m	31,14	10,82	40,84	1,28	0,23	0,19	0,04
Гумусовый переходный АВк	Контр	M	1012	226,4	14,35	24,63	5,60	4,22	0,11
		m	34,66	1,33	1,29	0,52	0,23	0,07	0,01
	ТЗ3-1	M	1660*	167,5*	121,9*	26,06	1,82*	1,41*	0,31*
		m	58,34	18,14	42,75	1,73	0,23	0,13	0,08
Иллювиальный Вк	Контр	M	844,3	209,5	12,37	24,48	5,64	4,45	0,49
		m	19,92	14,02	0,28	0,87	0,13	0,02	0,03
	ТЗ3-1	M	1521*	95,51*	107,5*	13,46*	2,88*	1,11*	0,05*
		m	58,52	8,66	39,17	2,52	0,29	0,13	0,02
Иллювиальный переходный ВСк	Контр	M	746,9	159,3	11,74	19,49	4,96	4,87	0,74
		m	16,88	13,93	0,43	0,62	0,06	0,10	0,02
	ТЗ3-1	M	1575*	126,0*	23,57*	24,97*	2,62*	1,75*	0,50*
		m	119,4	7,86	4,12	1,75	0,21	0,45	0,24

Примечания. * – различие с контролем достоверно при $P < 0,05$; Контр – территория локального фонового участка; ТЗ3-1 – техногенно-загрязненная зона с минимальным влиянием минерализованных грунтовых вод лессовидных суглинков (1-5 г/л); М – средняя арифметическая, m – абсолютная ошибка средней арифметической.

Также необходимо отметить, что минерализация вод водоносного горизонта иллювиальных отложений изменяется от 0,8 г/л до 3,2 г/л, жесткость – от 9 до 19 мг.-экв/л. При этом уровень залегания вод этого горизонта очень высок: около 2,5 м, что обуславливает интенсивное поступление ТМ в лугово-черноземные почвы [9, 176, 275].

ГЛАВА 4. Техногенные ТМ в почвах Кривбасса

Анализ полученных данных показал, что грунтовые воды аллювиальных отложений обуславливают только гидротехногенную аккумуляцию подвижных форм ТМ в лугово-черноземных почвах (рис. 4.1).

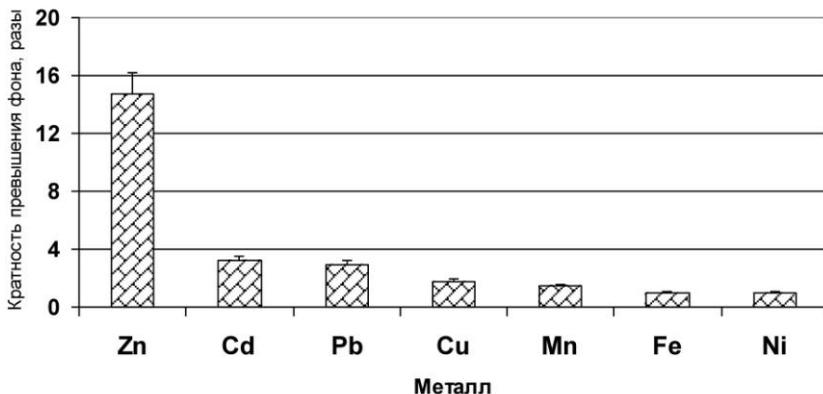


Рис. 4.1. Гидротехногенные ТМ в лугово-черноземных почвах, прилегающих к хвостохранилищу Ингулецкого ГОКа

Содержание цинка в лугово-черноземных почвах превышает фоновые значения в 14-40 раз ($P < 0,05$). Концентрации в этих почвах свинца и кадмия имеет меньшие, по сравнению с цинком, значения превышения контроля, которые, соответственно, составляют 2,9-4,5 и 3,2-3,6 раза ($P < 0,05$). Минимальное превышение фона концентраций характерно для марганца и меди, соответственно, 1,4-1,9 и 1,7-2,2 раза ($P < 0,05$).

В общем, в лугово-черноземных почвах – под влиянием грунтовых вод аллювиальных отложений, выявлена только гидротехногенная аккумуляция подвижных форм ТМ. Содержания железа, марганца, цинка, никеля, меди, свинца, кадмия в 1,2-40,0 раз превышают контроля.

Таким образом, в черноземах южных, черноземах обыкновенных, а также лугово-черноземных почвах, которые находятся под гидротехногенным влиянием хвостохранилищ, выявлена статистически достоверная аккумуляция и выщелачивание подвижных форм ТМ. При этом последствия гидротехногенных процессов в черноземах южных, в сравнении с черноземами обыкновенными, выше. Это может быть обусловлено большими значениями фильтрационных потерь на хвостохранилище Ин-ГОКа, меньшей глубиной залегания грунтовых вод в черноземах южных. В лугово-черноземных почвах достоверно только гидротехногенное накопление металлов, которое имеет максимальные значения [448, 457].

4.4 Ассоциации техногенных ТМ в почвах

Исследованиями убедительно доказано, что содержание техногенных ТМ в почвах промышленных регионов характеризуется полиметаллическим составом [66, 74, 126, 316, 343, 471, 571]. Вот почему неоднократно предпринимались попытки выявления ассоциаций металлов в загрязненных почвах. Под этим термином обычно понимают группу элементов, которые соответствуют определенным критериям. В качестве таковых, в основном, используют уровни превышения контрольных показателей: гигиенических (ПДК) или экологических (РГФ). При этом в пределах одной ассоциации объединяют группу металлов, содержание которых в почве выше выбранного эталона оценки, обычно это десяти- или пятикратное превышение [7, 98, 101, 164]. Еще одним способом определения ассоциаций ТМ в почвах является кластерный анализ, который позволяет построить дендрограммы содержания металлов [134, 594].

Однако, как нами полагается, рассмотренные методы выявления ассоциаций техногенных ТМ в почвах, достаточно условны и совершенно не отражают внутренней сущности педогеохимии. Они учитывают только внешнюю сторону процесса – интенсивность техногенного воздействия. При этом игнорируется значимость почвы, как особого природно-исторического тела, способного активно реагировать на поступление инородных металлов. В связи с этим, нами предлагается использовать для выделения ассоциаций ТМ в почвах результаты парного корреляционного анализа. Методологической основой применения такого подхода является тезис о соподчиненности и согласованности содержания химических элементов в почве, как результат действия почвообразовательного процесса [142, 230, 558, 702, 706]. Также необходимо отметить, что корреляционный анализ неоднократно использовался при оценке загрязнения ТМ почв промышленных регионов [66, 178, 573, 643, 682].

Выявление ассоциаций ТМ в почвах Кривбасса осуществлялось следующим образом [462]. Вначале, используя стандартные статистические алгоритмы, выполнялся парный корреляционный анализ содержания металлов. Затем, на основании полученных результатов, выделялись ассоциации металлов, в пределах которых объединялись ТМ, имеющие между собой достоверные корреляционные связи (т.е. каждый металл с каждым металлом). При этом, в общей оценке учитывалось количество металлов, объединенных в ассоциации, а также число их ассоциаций. Во всех расчетах был принят уровень значимости $P < 0,95$ [254, 441].

Г Л А В А 4. Техногенные ТМ в почвах Кривбасса

Анализ результатов выполненных расчетов показал, что на территории локального фонового участка «Север» между парами ТМ выявлено 19, статистически достоверных, коэффициентов корреляции (рис. 4.2). При этом в 9-ти случаях численные значения коэффициентов превышают 0,70 (сильная связь), а в 6-ти – 0,90 (очень сильная связь). Хотя на этом участке и выделена одна ассоциация, однако она состоит из шести металлов, Исключение составляет свинец, для которого не выявлено достоверных связей с остальными металлами.

В пределах локального фонового участка «Юг» между парами тяжелых металлов достоверными выявились 20 коэффициентов корреляции (рис. 4.2). Установлено, что в 8-ми случаях имеет место сильная связь ($0,7 < |r^2| < 0,9$), а в 9-ти – очень сильная ($|r^2| > 0,90$). Как и в предыдущем случае, на фоновом участке «Юг» также выделена одна ассоциация, которая также включает шесть металлов. В ассоциацию не включен свинец, который не имел корреляционных связей с остальными металлами.

Как нами ранее отмечалось, в почвах Криворожского региона, которые находятся под аэротехногенным воздействием Северного и Ингулецкого ГОКов, происходит аккумуляция и выщелачивание подвижных форм тяжелых металлов [447, 448, 452, 457]. При этом аэротехногенное накопление металлов, в большинстве, случаев характерно для гумусово-аккумулятивного горизонта черноземов обыкновенных и южных.

Анализ полученных результатов свидетельствует, что в зоне минимального аэротехногенного загрязнения (ТЗЗ-1) между парами ТМ как в черноземах обыкновенных, так и в черноземах южных, достоверными выявились по 9 коэффициентов корреляции (рис. 4.3). Причем, в черноземах обыкновенных все случаи связи имеют среднюю силу ($0,3 < |r^2| < 0,7$), тогда как в черноземах южных – только в трех случаях корреляционную связь между парами металлов можно оценить как сильную ($0,7 < |r^2| < 0,9$). В почвах выявлено наличие шести ассоциаций тяжелых металлов – по три для каждого подтипа почв. В черноземах обыкновенных ассоциации имели такой состав: Cu-Pb-Cd; Cu-Ni-Pb; Cu-Ni-Zn. В черноземах южных в ассоциации были объединены следующие металлы: Ni-Mn-Cu; Ni-Mn-Fe; Cu-Pb-Cd.

При более интенсивном аэротехногенном влиянии в почвах Кривбасса происходит уменьшение взаимной упорядоченности содержания ТМ. Проведенные расчеты показали, что, как в черноземах обыкновенных (ТЗЗ-3), так и в черноземах южных (зона ТЗЗ-2), между парами металлов достоверными выявились только по пять коэффициентов корреляции. Сила этих связей оценивается только, как средняя ($0,3 < |r^2| < 0,7$). При этом ТМ не образуют ни одной ассоциации (рис. 4.3).

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

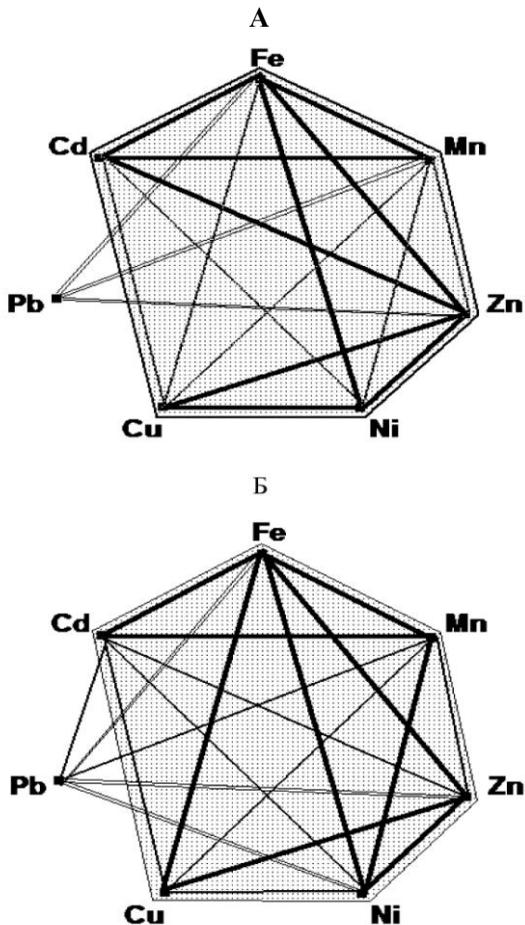
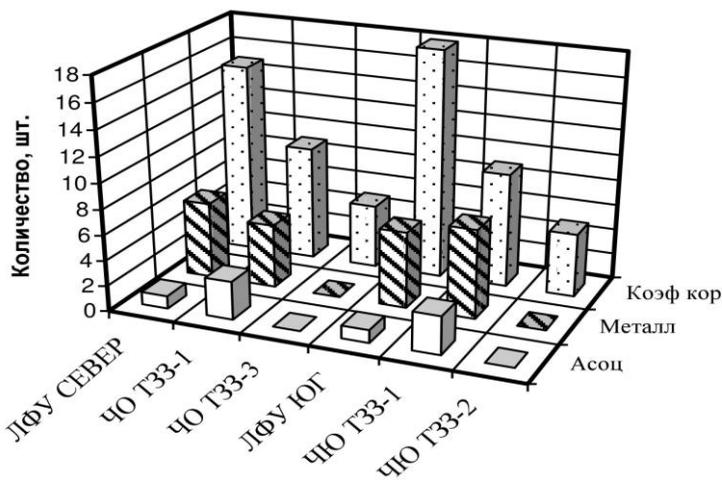


Рис. 4.2. Ассоциации техногенных ТМ в почвах локальных фоновых участков Кривбасса

А – черноземы обыкновенные, Б – черноземы южные,
заштрихована ассоциация металлов

- | | |
|--------------|--|
| ————— | – очень сильная корреляционная связь ($ r^2 > 0,9$), |
| ————— | – сильная корреляционная связь ($0,7 < r^2 < 0,9$), |
| ===== | – средняя и слабая корреляционная связь ($ r^2 < 0,7$). |

ГЛАВА 4. Техногенные ТМ в почвах Кривбасса



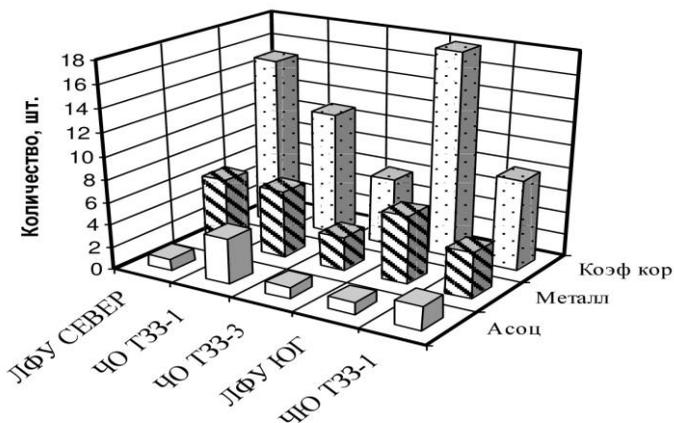
Зоны исследования

Рис. 4.3. Ассоциации аэротехногенных ТМ в почвах Кривбасса

Коэф кор – количество достоверных коэффициентов корреляции;
Металл – количество металлов, которые имеют достоверные корреляционные связи;
Ассоц – количество выявленных ассоциаций металлов;
ЧЮ – черноземы обыкновенные, ЧЮ – черноземы южные.

Как нами было установлено, в почвах Криворожского региона, которые испытывают гидротехногенное влияние, содержание подвижных форм всех исследованных ТМ приобретает техногенный характер, что проявляется как в их накоплении, так и выщелачивании [452, 457]. Проведенные расчеты показали, что при минимальном уровне минерализации грунтовых вод (ТЗЗ-1) в черноземах обыкновенных – между парами тяжелых металлов, отмечается наличие 11-ти достоверных коэффициентов корреляции (рис. 4.4). Все случаи связей, за исключением пары Cu-Ni, имеют лишь среднюю силу ($0,3 < |r^2| < 0,7$). В этой зоне исследования выявлено максимальное число (четыре) ассоциаций металлов: Pb-Cu-Ni; Pb-Cu-Zn; Cu-Ni-Fe; Mn-Zn-Pb. Важно отметить, что количество металлов, входящих в состав ассоциаций, одинаково с выявленными значениями на контрольном участке. При максимальном уровне минерализации грунтовых вод (ТЗЗ-2) выявлено уменьшение числа парных связей металлов до шести, которые имеют только среднюю силу ($0,3 < |r^2| < 0,7$). При этом ТМ образуют одну ассоциацию, состоящую из Cd-Fe-Mn.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА



Зоны исследования

Рис. 4.4. Ассоциации гидротехногенных ТМ в почвах Кривбасса

Коэф кор - количество достоверных коэффициентов корреляции;
 Металл - количество металлов, которые имеют достоверные корреляционные связи; Ассоц - количество выявленных ассоциаций металлов,
 ЧО - черноземы обыкновенные, ЧЮ - черноземы южные

В черноземах южных, находящихся под минимальным гидротехногенным влиянием (ТЗЗ-1), между парами ТМ достоверными являются 8 коэффициентов корреляции (рис. 4.4). В трех случаях силу связи можно оценить, как сильную ($0,7 < |r^2| < 0,9$), а в одном — как очень сильную ($|r^2| > 0,9$). В общем, в черноземах южных выявлено наличие двух ассоциаций металлов в почвах: Fe-Mn-Cu; Fe-Mn-Ni.

Таким образом, в почвах локальных фоновых участков Кривбасса, содержание ТМ педогеохимически упорядочено. Это подтверждается наличием достоверных корреляционных связей между парами металлов. При этом, как в черноземах обыкновенных, так и в черноземах южных выделена одна ассоциация металлов. Однако, эта ассоциация включает шесть металлов (из семи исследованных, исключение – свинец). Минимальные уровни аэротехногенного и гидротехногенного воздействия обуславливают нарушение природного педогеохимического равновесия содержания ТМ в почвах региона. При более интенсивном аэротехногенном воздействии отмечается полное разрушение ассоциативности металлов. Гидротехногенное поступление загрязнителей в почву оказывает менее агрессивное воздействие на химическое равновесие металлов.

ГЛАВА 4. Техногенные ТМ в почвах Кривбасса

4.5 Техногенные ТМ в системе «Поток-почва-прогноз»

Завершая рассмотрение техногенных ТМ в почвах Кривбасса, нами предпринята попытка систематизировать имеющуюся информацию и отобразить ее в виде гипотетической модели – «Техногенные ТМ в системе «Почва-поток-прогноз». Эта модель нами видится, как логическая упорядоченность трех подсистем: 1) «Почва», 2) «Поток-почва», 3) «Поток-прогноз» [451, 453, 454, 458, 460].

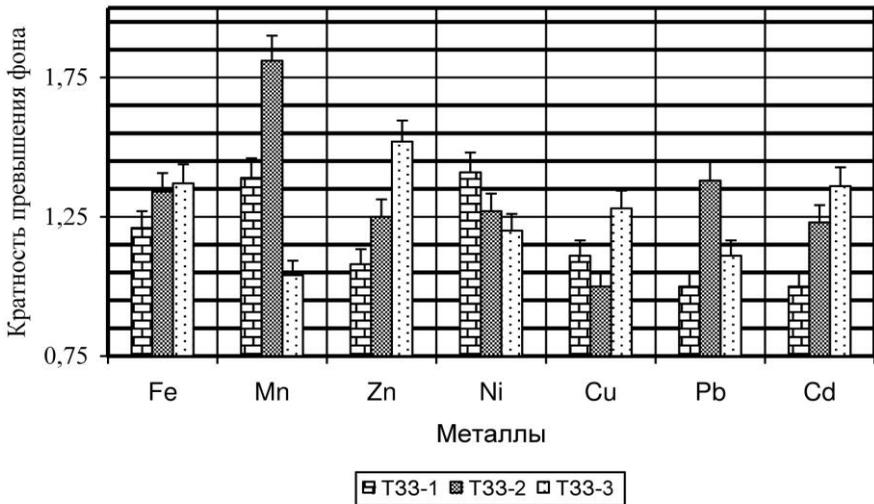
4.5.1. *ТМ в подсистеме «Почва».* В современных эколого-инвайронментальных исследованиях почв промышленных регионов основное внимание сосредотачивается на верхних слоях почвы (обычно это 0-10 см или 0-20 см) [58, 74, 75, 99, 514]. Исключительное внимание к верхним слоям почвы, по нашему предположению, обуславливается следующими причинами. Во-первых, эти слои почвы формируют потоки вторичной аэральной миграции, что предопределяет поступление загрязнителей, непосредственно, в организм человека [66, 106, 126, 220, 571]. Во-вторых, в верхних слоях почвы расположена основная масса корней растений, которые, активно поглощая загрязнители, обуславливают их транслокацию и распределение по звеньям пищевой цепи [101, 159, 514, 702, 712]. В-третьих, техногенные поллютанты, в большинстве случаев, накапливаются преимущественно в поверхностном слое почвы [7, 74, 75, 435, 574]. Вот почему, при моделировании техногенных ТМ в системе «Поток-почва-прогноз» нами также рассматривался слой почвы 0-20 см.

Анализ проведенных расчетов показал, что в поверхностном слое почв Кривбасса выявлена аэротехногенная аккумуляция подвижных форм ТМ (рис. 4.5). В черноземах обыкновенных аэротехногенно накапливаются все исследованные металлы. Концентрации металлов в 1,15-1,85 раза ($P < 0,05$) превышают значения регионального геохимического фона. Исключение составляют свинец и кадмий – в зоне минимального запыления приземного слоя атмосферы, а также медь – в зоне средних уровней запыления. Максимальные уровни накопления у цинка, железа и марганца. Интенсивность накопления железа, цинка и кадмия прямо пропорциональна содержанию пыли в приземном слое атмосферы, в то время как никеля – обратно пропорциональна. Максимальные уровни накопления марганца и свинца выявлены в зоне влияния средних уровней пыли.

В черноземах южных существенное выявлено аэротехногенное накопление практически всех металлов в поверхностном слое. Исключение, в данном случае, составляют: никель и медь в ТЗЗ-1, а также свинец и медь в ТЗЗ-2.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Черноземы обыкновенные



Черноземы южные

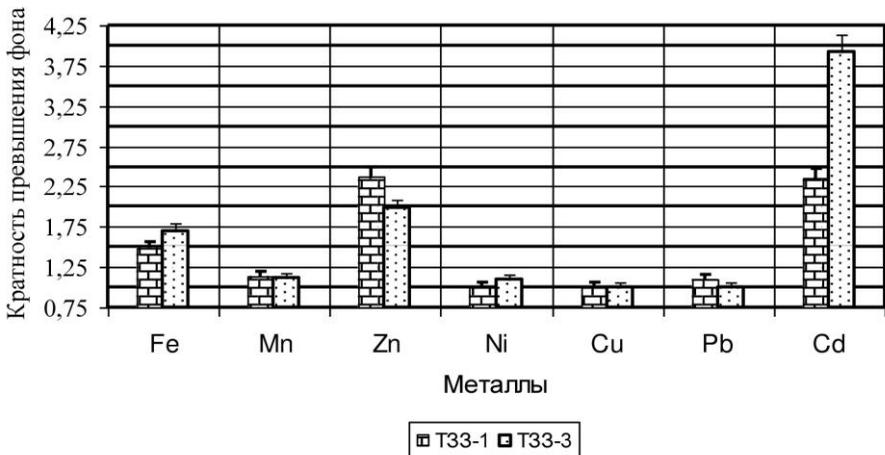


Рис. 4.5. Аэротехногенные ТМ в слое 0-20 см почв Кривбасса

T33-1 – территория с минимальным запылением атмосферы (0,3-1,0 ПДК),

T33-2 – территория со средним запылением атмосферы (1,0-2,0 ПДК),

T33-3 – территория с максимальным запылением атмосферы (2,0-4,0 ПДК).

ГЛАВА 4. Техногенные ТМ в почвах Кривбасса

Необходимо отметить, что уровни накопления ТМ в черноземах южных, в сравнении с черноземами обыкновенными, значительно выше. Так, содержание металлов в 1,2-3,9 раза ($P < 0,05$) превышает значения условного контроля. Концентрации цинка и кадмия, соответственно в 2,0-2,4 раза и 2,3-3,9 раза ($P < 0,05$), превышают значения регионального геохимического фона.

Гидротехногенное накопление практически всех ТМ выявлено в поверхностном слое черноземов обыкновенных и южных, а также в лугово-черноземных почвах (рис. 4.6). В черноземах южных концентрации меди и свинца находятся на уровне фоновых значений. В черноземах обыкновенных концентрации металлов в 1,2-2,2 раза ($P < 0,05$) выше контроля. При этом максимальная гидротехногенная аккумуляция характерна для цинка, марганца и железа.

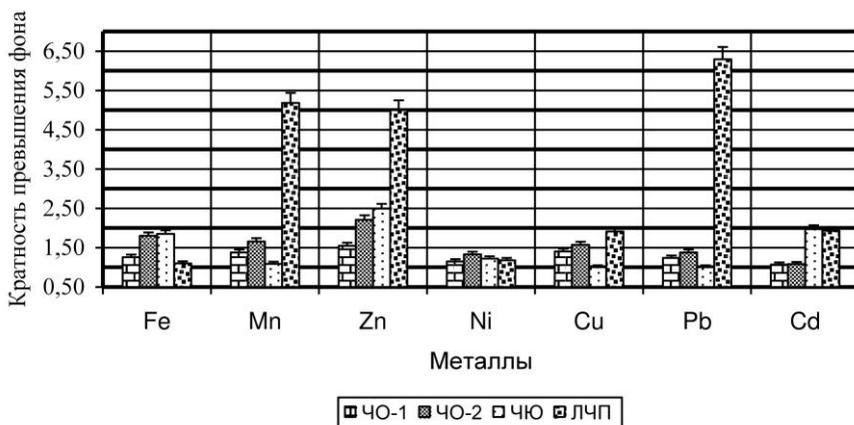


Рис. 4.6. Гидротехногенные ТМ в слое 0-20 см почв Кривбасса

ЧО-1 – черноземы обыкновенные в зоне влияния грунтовых вод лессовидных суглинков минимальной минерализации (1-5 г/л), ЧО-2 черноземы обыкновенные в зоне влияния грунтовых вод лессовидных суглинков максимальной минерализации (5-10 г/л), ЧЮ – черноземы южные в зоне влияния минерализованных грунтовых вод лессовидных суглинков, ЛЧП – лугово-черноземные почвы в зоне влияния минерализованных грунтовых вод аллювиальных отложений.

В черноземах южных наиболее интенсивно накапливаются цинк, кадмий и железо. Содержание этих металлов в 1,9-2,5 раза ($P < 0,05$) превышает значения регионального геохимического фона. Исследованные нами лугово-черноземные почвы расположены между хвостохранилищем ИнГЮка и р. Ингулец – на пути миграции гидротехногенных металлов.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Поэтому именно в лугово-черноземных почвах выявлены максимальные уровни накопления ТМ. Концентрации цинка в 3-20 раз, свинца и марганца – в 5,2-6,3 раза ($P < 0,05$) превышают контроль. Интенсивность гидротехногенного накопления остальных металлов ниже – их концентрации в 1,2-2,0 раза ($P < 0,05$) выше значений регионального фона.

Таким образом, в поверхностном слое 0-20 см черноземов обыкновенных, черноземов южных, а также лугово-черноземных почвах Кривбасса происходит статистически достоверное аэротехногенное и гидротехногенное накопление подвижных форм ТМ. В черноземах обыкновенных и черноземах южных содержание металлов превышает региональный фон в 1,3-1,6 раза, в лугово-черноземных почвах – в 5,2 раза.

4.5.2. ТМ в подсистеме «Поток-почва». В предыдущей главе нами были рассчитаны значения антропогенного локального потока ТМ в почвы Кривбасса. Однако, эти результаты закономерно требуют проведение верификации, т.е. их сравнения со значениями фактического поступления металлов в почвы.

Значения фактического потока ТМ в почвы Кривбасса устанавливались на основе результатов проведенных исследований с учетом: а) значений содержания металлов в поверхностном слое почвы контрольных и загрязненных территорий, б) плотности поверхностного слоя почвы, в) времени производственной деятельности СевГООКа и ИнГООКа.

В общем, расчет фактических значений потока ТМ в почвы Кривбасса выполнялся с использованием следующих формул.

$$\dot{M}_{\delta i} = \frac{C_{2 \zeta a \bar{a}} - \tilde{N}_{2 \delta i}}{N} \quad (4.1)$$

$$C_{2 \zeta a \bar{a}} = \ddot{M}_{\zeta a \bar{a}} * \tilde{N}_{1 \zeta a \bar{a}} * 200 \quad (4.2)$$

$$C_{2 \delta i} = \ddot{M}_{\delta i} * \tilde{N}_{1 \delta i} * 200 \quad (4.3)$$

где

$\dot{M}_{\delta i}$ – фактический поток металла, мг/м² год⁻¹;

$\tilde{N}_{2 \zeta a \bar{a}}$ – содержание металла в загрязненной почве мг/м² год⁻¹;

$\tilde{N}_{2 \delta i}$ – содержание металла в фоновой почве, мг/м² год⁻¹;

N – время работы горно-обогатительных комбинатов, лет;

$\ddot{M}_{\zeta a \bar{a}}$ – плотность загрязненной почвы т/м³;

$\tilde{N}_{1 \zeta a \bar{a}}$ – содержание металла в загрязненной почве, мг/кг;

$\ddot{M}_{\delta i}$ – плотность фоновой почвы т/м³;

$\tilde{N}_{1 \delta i}$ – содержание металла в фоновой почве, мг/кг;

200 – эмпирический коэффициент перерасчета.

Г Л А В А 4. Техногенные ТМ в почвах Кривбасса

Результаты выполненных расчетов (табл. 4.7) показали, что среди исследованных металлов, у железа закономерно выявлены максимальные значения потока, которые в 75 % случаев колеблются в пределах от 2 440-6 070 мг/м² год⁻¹. Вторым по интенсивности поступления является марганец, его седиментация составляет 200-950 мг/м² год⁻¹. Техногенное поступление цинка характеризуется наибольшей амплитудой варьирования (12-2 700 мг/м² год⁻¹) и занимает третью позицию совместно с никелем, техногенный поток которого составляет 20-50 мг/м² год⁻¹. Необходимо отметить, что интенсивность поступления меди и свинца в почвы региона находится примерно на одном уровне и характеризуется значениями, соответственно – 4,1-25 и 1,74-30 мг/м² год⁻¹. Кадмий, среди исследованных металлов, вполне закономерно занимает последнюю позицию. Техногенный поток этого элемента составляет 0,255-1,354 мг/м² год⁻¹.

Таблица 4.7

Фактические техногенные потоки ТМ в почвы Кривбасса

Техногенный фактор	Потоки металлов, мг/м ² год ⁻¹						
	Fe	Mn	Zn	Ni	Cu	Pb	Cd
Черноземы обыкновенные							
Аэрогенный 0,3-1,0 ПДК	1920	790	12	80	4,1	–	–
Аэрогенный 1,0-2,0 ПДК	3140	1640	40	50	–	5,90	0,743
Аэрогенный 2,0-4,0 ПДК	3430	75	80	40	10	1,74	1,162
Гидрогенный 1-5 г/л	2440	765	85	30	15	3,75	0,213
Гидрогенный 5-10 г/л	7400	1320	190	65	25	5,94	0,255
Черноземы южные							
Аэрогенный 0,3-1,0 ПДК	4300	215	180	–	–	3,45	1,354
Аэрогенный 2,0-4,0 ПДК	6070	200	130	20	–	–	2,919
Гидрогенный 1-5 г/л	7380	150	195	45	–	–	0,963
Лугово-черноземные почвы							
Гидрогенный 1-5 г/л	1370	950	2700	20	25	30	2,942

Примечание. «–» – накопление отсутствует.

Региональной особенностью Криворожья следует назвать наличие мощнейшего гидротехногенного источника загрязнения почв ТМ. Как показали результаты расчетов, интенсивность поступления в почвы региона с высокоминерализованными грунтовыми водами цинка, меди и свинца в 5-9 раз выше, чем с аэрозолями приземного слоя атмосферы.

Аэротехногенные и гидротехногенные потоки железа, марганца и никеля находятся примерно на одном уровне, в то время, как аэротехногенное поступление кадмия в почвы региона на 15-20 % выше, в сравнении с гидротехногенным.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Сопоставляя значения фактического поступления ТМ в почвы Кривбасса с прогнозными показателями, а также с потоками в почвы других горно-металлургических регионов мира, нами была выполнена оценка техногенной седиментации металлов в почвы региона (табл. 4.8). Фактическое поступление железа в почвы Криворожья находится в пределах прогнозных значений, а также его потоков в почвы горно-металлургических регионов мира. При этом, минимальная фактическая седиментация металла в 1,5 раза превышает минимальные прогнозные значения. Максимальная фактическая седиментация металла, наоборот, – в 5 раза ниже максимума прогноза.

Таблица 4.8

Сравнительная оценка техногенных потоков ТМ в почвы Кривбасса

Металл	Техногенные потоки, мг/м ² год ⁻¹		
	Кривбасс		Горно-металлургические регионы мира ***
	Прогнозные *	Фактические **	
Железо	1 800-30 000	2 440-6 070	1 000-7 600
Марганец	10,0-200	200-950	25-935
Цинк	7,80-140	80-90	80-200
Никель	0,40-6,90	20-50	1-25
Медь	1,10-19,0	4,5-15	10-68
Свинец	2,50-45,0	3,5-5,9	10-120
Кадмий	0,005-0,120	0,255-1,354	0,325-3,860

Примечание. Обобщенные данные таблиц: * – 3.13, ** – 4.4, *** – 3.14.

Сравнительная оценка техногенных потоков ТМ в почвы Кривбасса показала, что фактические значения поступления марганца в почвы Кривбасса в 3-4 раза превышают прогноз. Однако, эти значения сопоставимы с потоками металла в почвы горно-металлургических регионов. Седиментация цинка в почвы региона не выходит за пределы, как прогнозных значений, так и показателей потока металла в почвы промышленных территорий. Но, фактические значения приближаются к максимальным прогнозным показателям и, одновременно, к минимальным значениям потоков в почвы промышленных регионов мира.. Согласно нашим расчетам реальные значения потоков никеля превышают в 7 раз теоретический прогноз, а также в 1,5-2,5 раза уровни его седиментации в почвы горно-металлургических регионов мира. Фактические значения поступления меди и свинца в почвы Криворожья не выходят за пределы прогноза, приближаясь к его минимальному уровню. Одновременно, они ниже минимальных показателей их потоков в почвы других промышленных регионов мира.

ГЛАВА 4. Техногенные ТМ в почвах Кривбасса

Результаты выполненного прогноза поступления кадмия в почвы региона выявились на порядок заниженным, в сравнении с фактическими данными. При этом, реальное поступление этого металла сопоставимо со значениями его потоков в почвы горно-металлургических регионов мира.

В общем, фактическая техногенная седиментация в почвы Кривбасса железа, цинка, меди и свинца, а также, частично, марганца сопоставима с нашими прогнозными значениями. Фактические техногенные потоки никеля и кадмия в 7-10 раз превышают прогноз, но созвучны с уровнями их поступления в почвы ведущих горно-металлургических регионов Европы и мира.

4.5.3 ТМ в подсистеме «Поток-прогноз». Исследованиями доказано, что отклонение ведущих показателей функционирования биологической системы более чем на 30 % предопределяет существенное угнетение этой системы. Амплитуда отклонения, превосходящая контроль более чем в два раза, указывает уже на деградацию биосистемы [159, 169, 278, 439]. Вот почему эксперты, оценивая техногенное накопление ТМ в почвах промышленных регионов, выделяют первые значимые уровни загрязнения территории, если их содержание превышает в два раза фоновые значения [101, 169, 437, 535, 571].

В современных биологических, геохимических и педогеохимических исследованиях – при оценке состояния разнообразных систем, используется правило "трех сигм". Это правило основывается на законах теории вероятности и предполагает аппроксимацию ошибок этих систем нормальным законом распределения случайных величин [382, 437, 439, 443]. Согласно правилу «трех-сигм», в случае, если исследуемый показатель отличается от эталона на трехкратное значение дисперсии («три сигмы»), то имеются достаточные основания утверждать о том, что величина отклонения этого показателя превышает биологически допустимые нормы.

В почвоведении при исследовании содержания ТМ в качестве условного эталона используют природные (фоновые) значения. При этом трехкратное значение дисперсии приблизительно равно среднему арифметическому концентрации металла в почвах [71, 330, 571]. В общем, под критическим уровнем содержания металла в почвах нами понимается двойное превышение значений регионального фонового уровня.

Вышеизложенные предпосылки позволили рассчитать количество лет, необходимых для достижения критического уровня (Тк) содержания ТМ в почвах Кривбасса (формула 4.4).

$$\dot{O}_e = \frac{\ddot{N}_{2\delta ii}}{\ddot{I}i\dot{o} \quad \dot{o}i} \quad (4.4)$$

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

где:

\dot{O}_e – время достижения критического уровня содержания металла в почве, лет

$\dot{N}_{\partial i}$ – фактический поток металла в почву, мг/м² год⁻¹;

$\dot{N}_{2\partial i}$ – содержание металла в фоновой почве, мг/м² год⁻¹.

Выполненные расчеты показали, что время наступления критического уровня (двойного регионального фоновое содержание) концентраций ТМ в почвах территорий, прилегающих к Северному и Ингулецкому ГО-Кам, находится в интервале от 10 до 800 лет (табл. 4.9). При этом важно подчеркнуть, что в 45 % случаев время наступления такого уровня составляет более 100 лет, в 29 % – менее 50 лет, а в 27 % случаев – 50-100 лет.

Таблица 4.9

Временная оценка накопления техногенных ТМ в почвах Кривбасса

Техногенный фактор	Время удвоения содержания металлов, лет						
	Fe	Mn	Zn	Ni	Cu	Pb	Cd
Черноземы обыкновенные							
Аэрогенный 0,3-1,0 ПДК	150	75	390	75	290	–	–
Аэрогенный 1,0-2,0 ПДК	90	35	120	120	–	80	130
Аэрогенный 2,0-4,0 ПДК	80	800	60	150	100	270	85
Гидрогенный 1-5 г/л	120	80	55	200	75	130	450
Гидрогенный 5-10 г/л	35	45	25	90	50	80	380
Черноземы южные							
Аэрогенный 0,3-1,0 ПДК	60	230	20	–	–	300	20
Аэрогенный 2,0-4,0 ПДК	45	250	30	290	–	–	10
Гидрогенный 1-5 г/л	35	340	20	140	–	–	30
Лугово-черноземные почвы							
Гидрогенный 1-5 г/л	300	950	10	170	35	10	30

Примечание: «–» – накопление отсутствует

В черноземах обыкновенных Криворожья время удвоения концентраций техногенных ТМ колеблется от 25 до 800 лет. В случае минимальных значений аэротехногенного фактора, отсутствует накопление меди, свинца и кадмия. Гидротехногенное поступление, хотя и охватывает меньшие площади, обуславливает меньший, в сравнении с аэротехногенными потоками, период времени запредельного накопления металлов.

В черноземах южных региона, согласно нашим расчетам, содержание техногенных металлов увеличится в два раза за 10-340 лет. В этих почвах на всех исследованных территориях отсутствует накопление меди.

Г Л А В А 4. Техногенные ТМ в почвах Кривбасса

Установлено, что никель и свинец накапливаются на отдельных участках Криворожского региона. При этом, время удвоения концентраций этих металлов, а также марганца, измеряется сотнями лет. Наиболее интенсивно в черноземах южных накапливаются железо, цинк и кадмий.

В лугово-черноземных почвах Кривбасса, по времени накопления ТМ, упорядочиваются в две группы. Первая группа (цинк, медь, свинец, кадмий) характеризуется минимальными периодами удвоения концентраций, которые не превышают 35-ти лет. Металлы второй группы (железо, марганец, никель) не будут накапливаться в ближайшее 150 лет.

Суммируя значения аэротехногенного и гидротехногенного поступления ТМ, нами разработаны прогнозные карты накопления металлов в почвах [169, 233, 443, 574]. В расчетах учитывалось время работы горно-обогатительных комбинатов (50 лет) и прогнозный период (25 лет). На картах выделялись контуры, почвы которых различаются составом и интенсивностью накопления металлов (рис. 4.7 рис. 4.8). Во внимание принимались только те металлы, чья концентрация в прогножное время, минимум в два раза, превысит значения РГФ. Эти контуры названы прогнозными зонами загрязнения. Всего выделено 14 таких зон, из них 9 – на территориях, прилегающих к СевГОКу и 5 – к ИнГОКу (табл. 4.10).

В ближайшие 20-25 лет в поверхностном слое черноземов обыкновенных интенсивное накопление техногенных ТМ будет происходить на участках совместного влияния аэротехногенного и гидротехногенного факторов (табл. 4.10, рис. 4.7). В черноземах обыкновенных, в ближайшие, 20-25 лет в зонах загрязнения №№ 5, 6, 8, 9 содержание всех металлов (за исключением кадмия) в два раза превысит фоновые значения. Причем, для железа и марганца (зоны загрязнения №№ 5, 6), а также цинка (зоны загрязнения №№ 8, 9) предполагается четырехкратное превышение контроля. Прогнозируется, что на остальной территории этих почв будет происходить менее интенсивное накопление ТМ. Среди исследованных металлов прогнозируется максимальная техногенная аккумуляция марганца, цинка и железа.

В черноземах южных прогнозируется критическое накопление трех металлов: железа, цинка и кадмия (рис. 4.8, табл. 4.10). Однако интенсивность их аккумуляции чрезвычайно высока, причем во всех зонах загрязнения (№№ 1-4). Предполагается, что в ближайшие 20-25 лет в черноземах южных содержание кадмия в восемь раз превысит значения регионального фона, цинка – в четыре-восемь раз, железа – в два-четыре раза. Одновременно предполагается, что у остальных металлов или не будет происходить их техногенного накопления или время достижения ими критического уровня содержания в почве, будет измеряться сотнями лет.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

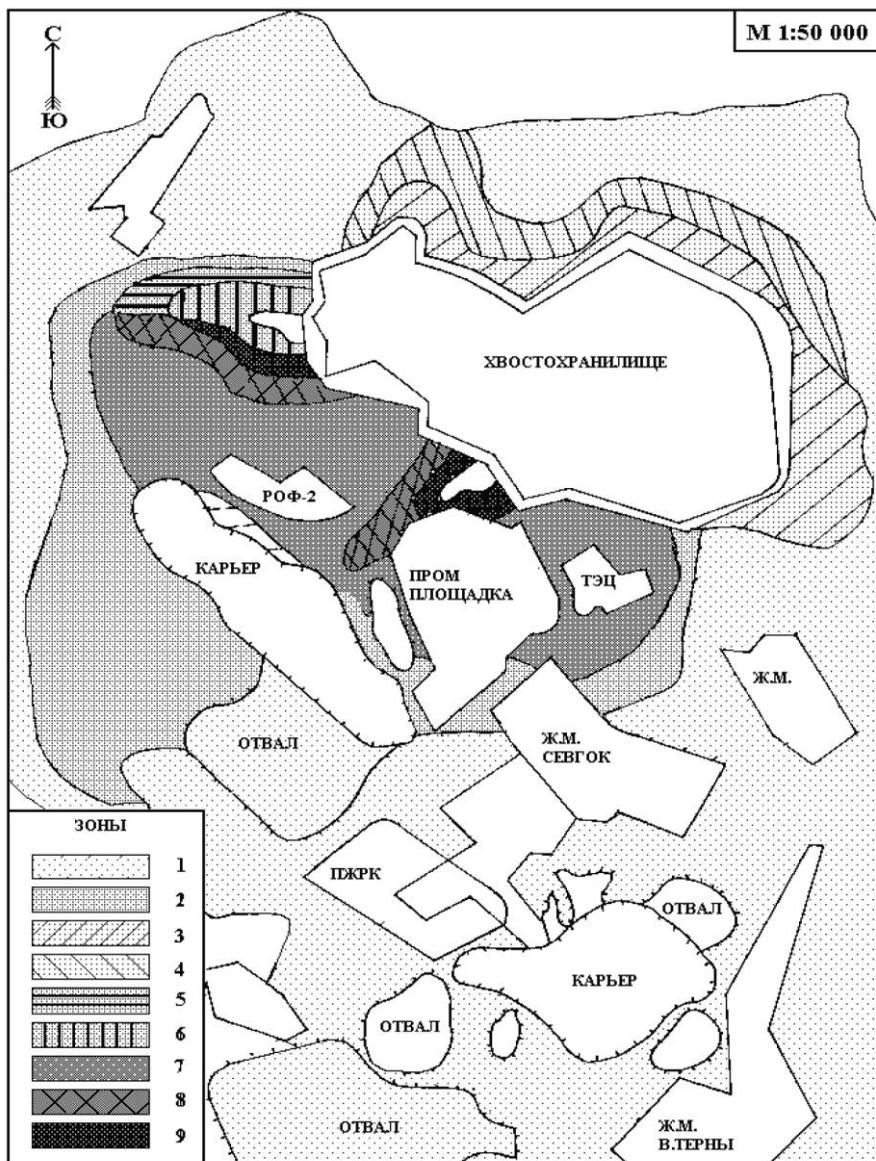


Рис. 4.7. Прогнозная карта накопления техногенных ТМ в поверхностном слое (0-20 см) почв, прилегающих к Северному ГОКу (характеристику зон загрязнения смотри таблицу 4.10)

ГЛАВА 4. Техногенные ТМ в почвах Кривбасса

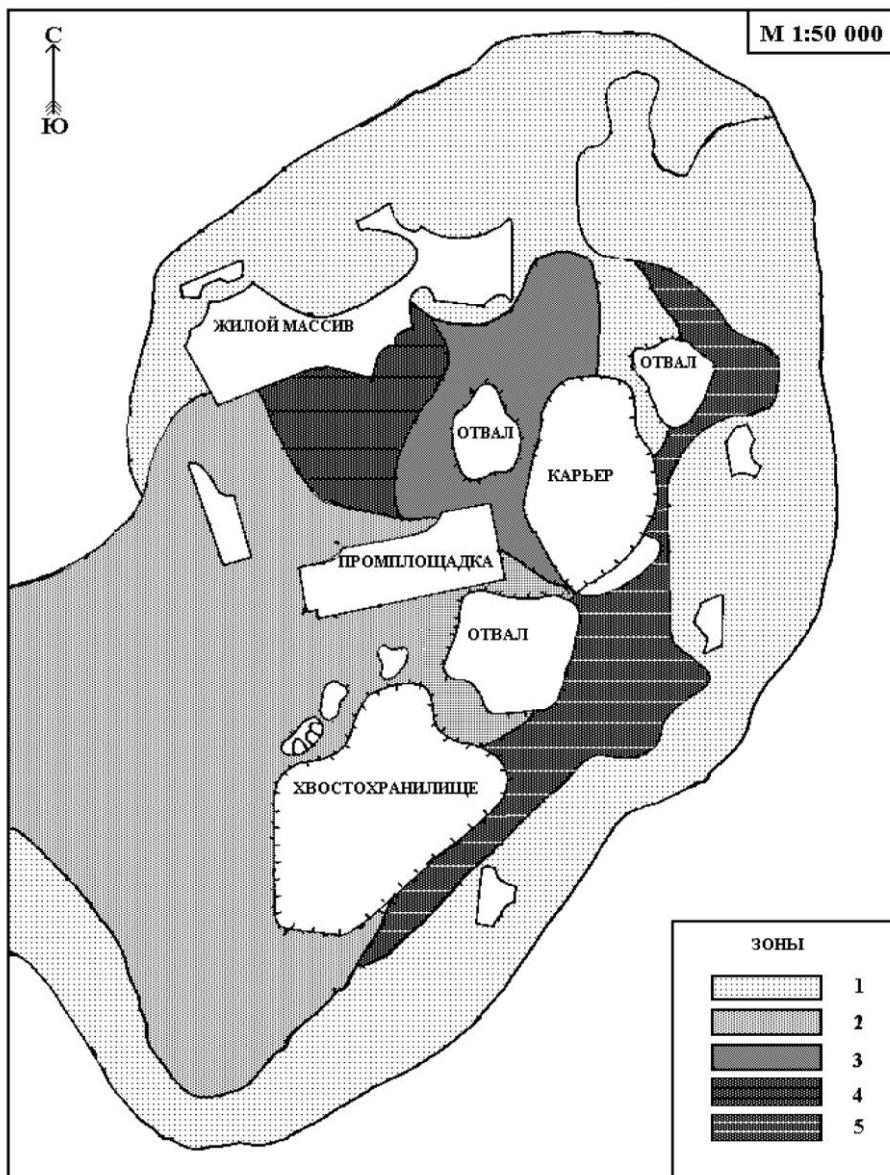


Рис. 4.8. Прогнозная карта накопления техногенных ТМ в поверхностном слое (0-20 см) почв, прилегающих к Ингулецкому ГОКу (характеристику зон загрязнения смотри таблицу 4.10)

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Таблица 4.10

Прогнозное накопление техногенных ТМ в поверхностном слое (0-20 см) почв, прилегающих к горно-обогатительным комбинатам Кривбасса

ЗТЗ	Техногенный фактор		Металлы накопления
	Аэротехногенный	Гидротехногенный	
Территории, прилегающие к Северному ГОКу			
1	Пыль 0,3-1,0 ПДК	–	Марганец, никель
2	–	ГВ 1-5 г/л	Цинк, медь, марганец
3	–	ГВ 5-10 г/л	Цинк, железо, марганец, медь, свинец
4	Пыль 1-2 ПДК	–	Марганец, свинец
5	Пыль 1-2 ПДК	ГВ 1-5 г/л	Марганец*, цинк, никель, медь, железо
6	Пыль 1-2 ПДК	ГВ 5-10 г/л	Цинк*, марганец*, железо*, никель, медь, свинец
7	Пыль 2-4 ПДК	–	Цинк, железо
8	Пыль 2-4 ПДК	ГВ 1-5 г/л	Цинк*, медь, железо, кадмий, марганец
9	Пыль 2-4 ПДК	ГВ 5-10 г/л	Цинк**, железо*, медь, марганец, никель, свинец, кадмий
Территории, прилегающие к Ингулецкому ГОКу			
1	Пыль 0,3-1,0 ПДК	–	Цинк**, кадмий**, железо
2	Пыль 0,3-1,0 ПДК	ГВ ЛС	Цинк**, кадмий**, железо*
3	Пыль 2-4 ПДК	ГВ ЛС	Кадмий**, цинк**, железо*
4	Пыль 2-4 ПДК	–	Кадмий**, цинк*, железо*
5	–	ГВ АО	Цинк**, свинец**, кадмий*, медь*

Примечания. ЗТЗ – зона техногенного загрязнения. ГВ – грунтовые воды, ЛС – лессовидных суглинков, АО – аллювиальных отложений. Содержание металла превысит критический уровень: * – в 4 раза, ** – в 8 раз.

В лугово-черноземных почвах прогнозируется, что гидротехногенное влияние хвостохранилища Ингулецкого горно-обогатительного комбината обусловит запредельное накопление цинка, свинца, меди и кадмия. При этом, нами прогнозируется восьмикратное превышение контрольных значений цинка и свинца, а также четырехкратное – у меди и кадмия (рис. 4.8, табл. 4.10).

Г Л А В А 4. Техногенные ТМ в почвах Кривбасса

Комплексное изучение основных особенностей поступления и распределения техногенных ТМ в почвах территорий, прилегающих к Ингулецкому и Северному ГОКах Кривбасса, позволила нам предложить гипотетическую модель системы «Техногенные ТМ: поток – почва–прогноз». Разработка модели осуществлялась на территориях, расположенных в зоне влияния двух горно-обогатительных комбинатов. Однако в дальнейшем, представляется возможным применение результатов исследования для всего Кривбасса.

С практической точки зрения, очень важно выявить маркерный показатель, который наглядно и объективно отображает внутреннюю сущность педогеохимических процессов. Как ранее отмечалось, в качестве такого показателя может быть использовано относительное содержание металлов в литосфере, потоках и почвах Кривбасса. При этом нами использовались следующие предпосылки. Во-первых, ТМ в литосфере являются основным источником этих элементов во всех других сферах Земли. Во-вторых, содержание и потоки металлов могут быть отображены посредством относительных показателей: за условную единицу принята концентрация железа. В-третьих, колебания относительного показателя в пределах порядка не оказывает существенного влияния на общее эколого-геохимическое равновесие системы.

В литосфере Земли максимальные концентрации характерны для железа. В сравнении с этим металлом, количество марганца на порядок меньше (рис. 4.9). Концентрации никеля и цинка находятся на одном уровне, что на два порядка ниже, чем у железа. Количество меди и свинца еще меньше, соответственно, на 2,7-3,1 и 3,5 порядка меньше условного «общего знаменателя». Среди исследованных нами металлов, минимальное содержание выявлено у кадмия. Количество этого металла на 5-6 порядков меньше, чем у железа. В общем, в литосфере ТМ образуют следующий убывающий ряд: железо >> марганец >> (цинк > никель) >> медь >> >> свинец >> кадмий.

В Кривбассе натурагенное поступление ТМ в почвы формируется за счет растительного опада травянистых фитоценозов. При этом, относительное содержание металлов в этих потоках несколько отличается от показателей литосферы. Так, в природном потоке, как и в литосфере, максимальные концентрации характерны для железа (рис. 4.9). Количество марганца и цинка в натурагенном поступлении находится практически на одном уровне, что нехарактерно для литосферы. Содержание этих металлов в потоке всего на 0,2-1,2 порядка ниже концентраций железа. Интенсивность натурагенного поступления никеля незначительно меньше потока марганца и цинка и на 0,4-1,4 порядка ниже железа.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

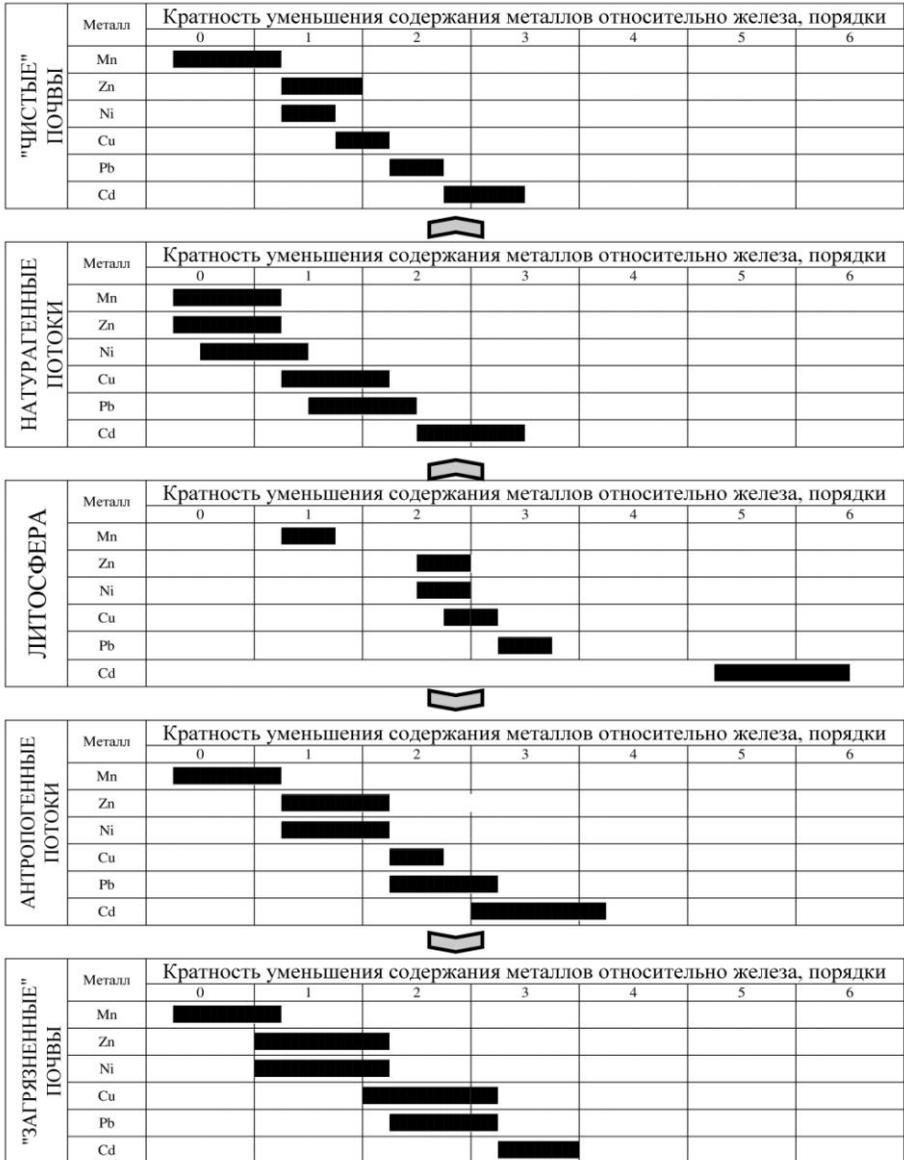


Рис. 4.9. Относительное содержание ТМ в литосфере, потоках и почвах Кривбасса

Г Л А В А 4. Техногенные ТМ в почвах Кривбасса

Природное поступление меди и свинца также находится практически на одном уровне, что не наблюдалось в литосфере. При этом, количество этих металлов в потоке на 1,1-1,2 порядка меньше количества железа. Минимальное природное поступление в почвы региона выявлено у кадмия, которое только на 2,5-3,5 порядка меньше железа. В общем, в натурагенных потоках в почвы Кривбасса ТМ образуют следующий убывающий ряд: железо >> (марганец > цинк) >> никель >> (медь > свинец) >> кадмий. Хотя этот ряд и повторяет литосферный, но отличается большей «компактностью».

Относительное содержание ТМ в почвах локальных фоновых участков Кривбасса занимает промежуточное положение между литосферой и натурагенным потоком (рис. 4.9). Последовательность относительного содержания металлов в природных почвах региона повторяет ряд литосферы, тогда как уровни относительности ближе к натурагенным потокам. Исключение составляет свинец. В общем, в почвах локальных фоновых участков Кривбасса ТМ образуют следующий убывающий ряд: железо >> марганец >> (цинк > никель) >> медь >> свинец >> кадмий.

Вполне логично и закономерно, что техногенез оказывает существенное влияние на показатели относительного содержания ТМ в антропогенных потоках этих элементов в почвы Кривбасса (рис. 4.9). Так, количество антропогенно поступающего марганца лишь на 0,2-1,2 порядка меньше железа. Концентрации никеля и цинка находятся на одном уровне, – в среднем, на 1,5-1,7 порядка ниже железа. Особенности технологических процессов промышленных предприятий региона повысили удельный вес свинца в суммарном антропогенном поступлении. В результате чего концентрации меди и свинца находятся в потоках на одном уровне, что на 2,5 порядка ниже железа. Количество кадмия минимально – на 3-4,1 порядка ниже железа. В общем, относительное содержание ТМ в техногенно-загрязненных почвах Криворожья, практически, полностью повторяет особенности в антропогенных потоках (рис. 4.9).

Таким образом, проведенная оценка сравнительного содержания ТМ в потоках и почвах Кривбасса, позволила выявить следующие закономерности. Литосфера, являясь геохимической матрицей натурагенных и антропогенных потоков, формирует упорядоченность относительного содержания металлов. Натурагенный и антропогенный потоки вносят корректировку в этот показатель, посредством уменьшения значений относительного содержания металлов («эффект компактности»). Однако в потоках не меняется литосферная последовательность металлов. Относительное содержание ТМ в почвах региона занимает промежуточное положение между литосферой и потоками.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Гипотетическая модель «Техногенные ТМ в системе «Поток-почва-прогноз»» нами видится как логическая последовательность структурно-функциональных единиц: техногенные потоки ТМ, направления распределений ТМ в почвах, факторы распределения ТМ в почвах, прогноз последствий (рис. 4.10).

Техногенные потоки. В настоящее время общепризнанно, что в почву промышленных регионов ТМ, в основном, поступают при аэрогенной седиментации техногенной пыли [58, 66, 514, 571, 612]. Однако в горно-рудных регионах имеется еще один источник загрязнения почв – гидрогенный [70, 72, 99, 452, 457, 595]. Его формирование связано с особыми гидротехническими сооружениями – хвостохранилищами, которые предназначены для складирования отходов обогащения. При этом для хвостохранилищ характерно наличие просчетов при проектировании и строительстве, а также не соблюдение требований охраны окружающей среды в процессе эксплуатации. Кроме того, эти гидротехнические сооружения возвышаются над прилегающими территориями. Как результат, происходит инфильтрация с хвостохранилищ в грунтовые воды значительного количества металлов, которые и обуславливают загрязнение почв.

Также необходимо отметить, что в сравнении с аэротехногенным, гидротехногенный поток ТМ характеризуется меньшими площадями загрязнения, что определяется рельефом местности и глубиной залегания грунтовых вод. Однако в ряде случаев, именно он, становится ведущим фактором техногенного поступления металлов. На исследованных территориях такой случай выявлен на восточной окраине хвостохранилища Ингулецкого ГОКа.

Распределение в почвах. Поступившие в почву Кривбасса техногенные ТМ принимают участие в комплексе разнообразных педогеохимических реакций и превращений. Среди них основными являются: переход металлов в растворенную форму; их взаимодействие с гумусовыми кислотами, глинистыми минералами и почвенным поглощающим комплексом; образование трудно растворимых соединений [185, 330, 535, 571]. Эти и другие реакции обуславливают конечный результат распределения металлов в почвенном профиле, который проявляется как в их накоплении (аккумуляции), так и их вымывании (выщелачивании) в отдельных горизонтах (рис. 4.10).

Важно подчеркнуть, что техногенное влияние также обуславливает выщелачивание определенных ТМ в определенных почвенных горизонтах. Под этим термином нами понимается уменьшение количества металлов в горизонте, по сравнению со значениями, выявленными в аналогичном горизонте почв локальных фоновых участков.

Г Л А В А 4. Техногенные ТМ в почвах Кривбасса

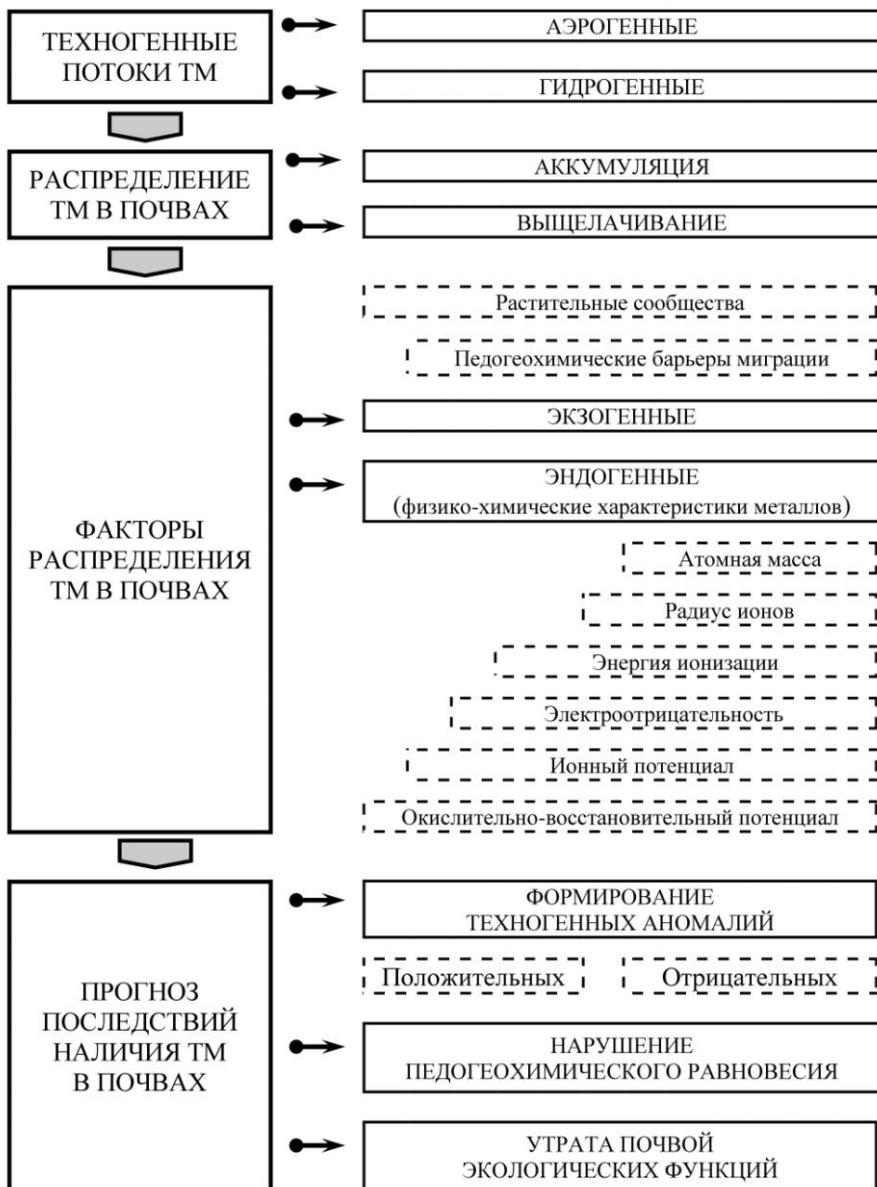


Рис. 4.10. Гипотетическая модель «Техногенные ТМ в системе «Поток-почва-прогноз»»

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

По нашему мнению, эколого-инвайронментальный смысл техногенного выщелачивания ТМ в почвах региона имеет два момента. С одной стороны, уменьшение концентраций токсических металлов – безусловно, положительное явление, так как не происходит их дальнейшая миграция и транслокация [6, 7, 164, 178]. Одновременно необходимо отметить, что выщелачивание из почвы металлов-микроэлементов – нежелательное явление. Так как, в этом случае возможно уменьшение продуктивности фитоценозов с последующим снижением устойчивости биогеоценозов и биосферы [6, 178, 185, 439, 443, 527].

Рассматривая особенности распределения аэротехногенных ТМ в почвах региона, необходимо отметить еще один значимый аспект – глубину их внутрипрофильной миграции. В научной литературе неоднократно отмечается, что металлы, поступившие в почву с аэральными эмиссиями, накапливаются исключительно в верхнем ее слое (0-20 см) или в гумусовом горизонте [14, 44, 58, 514, 522]. Однако, как показали результаты наших исследований [450, 451, 453, 457] ТМ в подвижных формах способны мигрировать на значительную глубину черноземов обыкновенных и южных: до одного метра, а в ряде случаев, и глубже.

Факторы распределения в почвах. Особенности и закономерности распределения ТМ в почвах Кривбасса детерминируются двумя комплексами факторов, которые нами условно названы (по отношению к металлам) – экзогенными и эндогенными (рис. 4.10). Основными эндогенными параметрами, которые предположительно регулируют и регламентируют педогеохимическую судьбу техногенных металлов, являются: энергия ионизации, электроотрицательность, ионный и потенциал.

К внешним факторам, которые регулируют распределение ТМ в почвах Кривбасса, необходимо отнести: педогеохимические барьеры миграции, а также растительные сообщества конкретной территории. Современные растительные сообщества определяются типом хозяйственной деятельности человека. К сожалению, в регионе практически не сохранилось территорий, не затронутых антропогенным влиянием. Как нами было установлено, агроценозы оказывают максимальное влияние на распределение металлов, которое в основном проявляется в выщелачивании металлов-микроэлементов. Лесные сообщества обуславливают перенос металлов вглубь почвенного профиля. Естественные травянистые сообщества минимально влияют на регулирование техногенных потоков металлов. Кроме того, природные растительные сообщества служат индикатором геоморфологических элементов местности, что в дальнейшем позволяет увязать факт значимости этих элементов в конечном распределении ТМ в почвах [447, 454, 460, 692].

Г Л А В А 4. Техногенные ТМ в почвах Кривбасса

В последнее время почвенные геохимические барьеры миграции (педогеохимические барьеры миграции) рассматриваются, как ведущий механизм распределения химических элементов в почве [8, 390, 449, 450]. При этом педогеохимические барьеры, как нами полагается, можно рассматривать в качестве показателя интегрального действия буферных свойств почв. Среди этих свойств ведущими следует назвать: содержание гумуса и органического вещества, гранулометрический состав, обменные основания. Результаты корреляционных расчетов подтверждают тезис.

Рассматривая педогеохимические барьеры миграции с практической точки зрения, очень важно выявить интервалы почвенных свойств, при которых содержание ТМ будет минимальным. Это представляется возможным ввиду того, что регрессионные зависимости между концентрациями металлов и параметрами буферных свойств, представлены в большинстве случаев полиномами третьего и пятого порядка [449, 450].

В черноземах обыкновенных и южных Кривбасса, при аэротехногенном загрязнении, содержание физической глины 45-55%, а обменного кальция 20-23 мг-экв./ 100 г почвы обуславливает минимальные концентрации металлов. При гидротехногенном загрязнении концентрации ТМ в черноземах обыкновенных будут иметь минимальные значения, если количество физической глины будет в интервале 50-60%, а обменного кальция – в интервале 20-24 мг-экв./ 100 г почвы [449, 450].

Прогноз последствий. Возможными результатами чрезмерного поступления ТМ в почвы Кривбасса будет: формирование техногенных аномалий, нарушение педогеохимического равновесия, утрата почвой экологических функций. В настоящее время в регионе выявлены два вида техногенных аномалий металлов в почвах: положительные (эффект аккумуляции) и отрицательные (эффект выщелачивания). Кроме того, по нашим прогнозам, предполагается – в ближайшие 20-25 лет, чрезмерное накопление ТМ в поверхностном слое всех почв региона (рис. 4.7-4.8, табл. 4.10). Процессы аккумуляции и выщелачивания металлов в почвах региона обусловят существенное нарушение педогеохимического равновесия. Факт его проявления может быть манифестирован на основании выявления ассоциаций металлов. Формирование техногенных аномалий ТМ, нарушение педогеохимического равновесия будут способствовать утрате почвой региона экологических функций.

Таким образом, разработанную нами гипотетическую модель «Техногенные ТМ в системе «Поток-почва-прогноз»» следует рассматривать, только как первое приближение к истине. Вместе с тем, она отображает логическую последовательность основных структурно-функциональных единиц этой системы.

Pb	82
	$6s^2 6p^2$
$A_r = 207,19$	
$r(III) = 1,21 \text{ \AA}$	
$\rho = 11,4 \text{ г*см}^{-3}$	

ГЛАВА 5. ОПТИМИЗАЦИЯ СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

5.1 Устойчивое развитие, как философия оптимизации

Крылатая фраза А. Эйнштейна [579] «Нет ничего практичнее, чем хорошая идея», как нельзя лучше указывает на необходимость использования определенного теоретического базиса для обоснования высокоэффективных природоохранных мероприятий. В этой связи необходимо отметить, что концепция устойчивого развития (sustainable development) считается единственно возможной стратегией дальнейшего взаимодействия человека и природной среды его обитания. Вот почему так актуально использование идей этой концепции при разработке мероприятий оптимизации содержания ТМ в почвах Кривбасса.

Считая неуместным детально рассматривать все аспекты концепции sustainable development, остановимся только на основных ее моментах [237, 318, 359]. «Предтечей» философии устойчивого развития были деятели «Римского клуба» – международной неправительственной организации, созданной в 1968 г. А. Печчеи (А. Peccei) и А. Кингом (А. King) – с целью разработки принципов мирового планирования. В 1972 г. опубликован первый доклад членов этого клуба Д. Медоуз, Д. Медоуз, Ю. Рэндерс, В. Бехренс под названием «Пределы роста» (D. Meadows, D. Meadows, J. Randers и W. Behrens – «The Limits to Growth»). В нем сделан прогноз развития цивилизации – с учетом природных ограничений. При этом отмечается, что к 2050 г. сырьевые ресурсы будут исчерпаны, а нехватка продовольствия станет катастрофической [301, 670].

В 1974 г. опубликован второй эпохальный доклад членов Римского клуба М. Месарович, Э. Пестель под названием «Человечество на поворотном пункте» (M. Mesarovič, E. Pestel – «Mankind at the Turning»). В докладе предполагалось, что по причине истощения ресурсов и загрязнения окружающей среды производственный рост развитых стран скоро прекратится. Рекомендовалось перейти к «органическому росту» [673].

В 1974 г. в Вашингтоне (США) также был создан Института мировых наблюдений (Worldwatch Institute) – научный центр по оценке современного мира и прогноза будущего.

Г Л А В А 5. Оптимизация содержания ТМ в почвах Кривбасса

Под редакцией директора этого Института – Л. Брауна, вышла в свет серия ежегодных обзоров «Состояние Мира» (L. Brown – «State of the World»). В них впервые сформулированы понятия: «поддерживающая емкость» (carrying capacity), «продовольственная безопасность» (food security) и «инвайронментальная эра» (environmental age). В этих обзорах подчеркивается, что инвайронментальная эра предполагает: переключение ведущими странами мира систем безопасности с решения военных задач на вопросы обеспечения населения продовольствием, регулирование роста народонаселения и охраны окружающей среды [614, 615].

Однако, ни в докладах Римского клуба, ни в ежегодниках Института Worldwatch не использовался термин «устойчивое развитие». Впервые это было сделано в 1980 г. при оглашении Всемирной стратегии охраны природы – ВСОП (World Strategy of Nature Conservation – WSNC), которая была подготовлена Международным союзом охраны природы и природных ресурсов – МСОП (International Union for the Conservation of Nature and Natural Resources – IUCN). Сам термин «устойчивое развитие» получил свое широкое распространение после публикации в 1987 г. доклада Международной комиссии по окружающей среде и развитию – МКОСР (World Commission on Environment and Development – WCED) «Наше общее будущее» («Our Common Future») [341, 419, 616, 647, 710].

В настоящее время насчитывается более 60-ти разнообразных дефиниций понятия «устойчивое развитие». Однако, по нашему мнению, наиболее удачным является определение, которое было озвучено в 1992 году в Рио-де-Жанейро. Согласно ему, под «устойчивым развитием человечества» понимают такое его развитие, которое позволяет удовлетворить потребности нынешнего поколения, и не ставит под угрозу возможности будущих поколений реализовывать свои потребности [420].

В практике реализации концепции устойчивого развития можно выделить два основных направления: ресурсно-экономическое и социально-философское. В первом случае, внимание сосредоточено на экономике и упорядочивании природного ресурсопотребления [127, 203, 616, 647]. Второе направление предполагает дальнейшую разработку концепции устойчивого развития, обоснование философского базиса этой идеи, а также поиск путей и методов формирования инвайронментальной («экологической») культуры населения [127, 326]. За последние 20-25 лет разработано значительное количество рекомендаций внедрения устойчивого развития. В частности Институтом экономики природопользования и устойчивого развития НАН Украины, под общим руководством Б.Е. Патона, разработана национальная парадигма устойчивого развития Украины (Національна парадигма сталого розвитку України) [340].

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Не уменьшая значения вышеотмеченных направлений реализации идей устойчивого развития в современных реалиях, нельзя не отметить тот факт, что до сих пор недостаточно полно рассмотрен биосферный аспект этой концепции. Хотя общепризнанно, что биосфера, как феномен нашей планеты, формирует уникальные условия, где только и может существовать человечество. При этом, организация самой биосферы, а также ее устойчивость, во многом определяется миграционными потоками веществ/элементов. Эти потоки регулирует почва и, поэтому, является незаменимым компонентом биосферы, своего рода ее «геохимическим реактором» и «биогеохимической мембраной» [14, 138]. В общем, почва, обуславливая организованность и резистентность биосферы, оказывает самое решительное влияние на устойчивое развитие социума. Поэтому, только обеспечив устойчивое функционирование почвы, можно также гарантировать и дальнейшее устойчивое развитие человечества.

В настоящее время идеи устойчивого развития неоднократно озвучивались ведущими почвоведом. Так, резюмируя основные достижения химии почв за последние 50 лет, Д. Спарк (D. Sparks) [701] указывает на смену приоритетов этого раздела почвоведения – с аграрного на инвайронментальный. По его мнению, в ближайшее время будет актуальным исследование молекулярного уровня организации почв с имплементацией полученных результатов в природоохранную деятельность.

Актуальность и своевременность реализации концепции устойчивого развития отмечено в трудах ведущих научных форумов почвоведов: IX съезда Украинского общества почвоведов и агрохимиков (прошедшего в 2014 под девизом «Охрана почв – основа устойчивого развития Украины») [283, 287]; VI съезда Российского Общества почвоведов им. В.В. Докучаева (2012 г., девиз «Знания о почве – развитию страны») [28, 142, 145, 442]; IX Международного конгресса почвоведов (2014 г., девиз «Душа почвы и цивилизация») [603, 632, 634, 646, 655, 681]. Кроме того, 14-16 марта 2011 г. в Москве прошла Всероссийская научная конференция «Биосфера–почвы–человечество: устойчивость и развитие», где были рассмотрены вопросы, касающиеся функционирования биосферы и, в особенности, почвенного покрова [144, 187].

Классические работы советско-российских исследователей Г.В. Добровольского и Е.Д. Никитина по праву считаются основополагающими современного эколого-биосферного почвоведения. Ими последовательно проанализировано биогеоценотические, экологические и биосферные функции почвы. В дальнейшем этими авторами убедительно доказано, что именно почва является ведущим и незаменимым компонентом биосферы [141, 142, 144, 145, 344, 345, 501].

ГЛАВА 5. Оптимизация содержания ТМ в почвах Кривбасса

В дальнейшем, как вектор возможного развития идей экологических функций почвы, предполагается их экстраполяция и рассмотрение экологических функций других геосфер [345]. Наиболее удачное рассмотрение способов внедрения идей устойчивого развития в современное почвоведение представлено в публикациях и других российских почвоведов: Б.Ф. Апарина, Л.О. Карпачевского, С.А. Шобы [14, 192, 193, 575]. В этих работах отмечается важность почвы в решении таких проблем, как эмиссия парниковых газов, опустынивание земель, деградация экосистем, функционирование биосферы.

Идеи устойчивого развития, в том или ином виде, отображены во всех направлениях современного украинского почвоведения: фундаментального [105, 135, 230, 337, 473]; географического [403, 522], сельскохозяйственного [118, 134, 300, 538, 365, 509, 593], лесохозяйственного [431], а также эколого-природоохранного [147, 336, 338, 361, 499].

В общем, концепция устойчивого развития рассматривается, как основополагающая парадигма и главенствующий вектор дальнейшего развития современного почвоведения. Однако, в подавляющем большинстве случаев, в публикациях рассматривались теоретические моменты развития этой концепции в отношении почвы. В то время, как прикладные аспекты касались исключительно «экологизации» аграрного производства [4, 204, 217], оптимизации систем землепользования [4, 205, 299, 300], восстановления почвенного плодородия [4, 287, 299, 339]. При этом остальные грани значений почвы для социума, практически, остались вне внимания исследователей [105, 216, 236, 479, 509, 581].

Адаптируя идеи устойчивого развития к реалиям почвоведения, уместно использовать схему полифункциональных значений почвы, которая предложена В.Б. Ильиным для нормирования ТМ в почвах [179]. Автор предполагалось рассматривать почву как: 1) объект производства, 2) компонент среды обитания человека, 3) функционал биосферы.

Почва, как объект производства. Современная цивилизация, несмотря на все достижения науки и техники, всецело зависит от эффективности функционирования культурфитоценозов. Однако, эти искусственные растительные сообщества успешно развиваются только при создании оптимальных почвенных свойств и режимов (питательных, гидрологических, химических и т.д.). Сельскохозяйственные угодья, а также территории лесных массивов, прилегающие к крупным промышленным центрам, находятся в зоне влияния регулярных эмиссий промышленных предприятий. Как закономерный результат, в почвах культурфитоценозов происходит постоянное накопление/выщелачивание ТМ (в ряде случаев – в существенных и запредельных количествах).

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

В общем, рассматривая почву как объект производства, оптимизация содержания ТМ предполагает: а) поддержание концентраций металлов-микроэлементов, б) уменьшение излишков металлов-загрязнителей (т.е. регулирование отрицательных и положительных педогеохимических аномалий).

Почва, как компонент среды обитания человека. Общеизвестно, что почва, чрезмерно загрязненная ТМ, представляет значимую угрозу для здоровья человека. Накопленные в почве техногенные металлы способны поступать в организм человека, как посредством вторичного загрязнения продуктов питания, питьевой воды и атмосферного воздуха, так и при прямом контакте с почвой. В общем, рассматривая почву как компонент среды обитания человека, оптимизация ТМ в почвах предусматривает обезвреживание излишков металлов в почвах загрязненных территорий.

Почва, как функционал биосферы. Общеизвестно, что функционирование биосферы, как открытой термодинамической системы, определяется обменом веществ, энергии и информации между ее основными компонентами. Почва, являясь миграционным центром биогеоценозов, оказывает непосредственное и существенное влияние на устойчивое развитие, как отдельных биогеоценозов, так и самой биосферы, в целом. В общем, рассматривая почву как функционал биосферы, миссия оптимизации ТМ должна быть направлена на восстановление геохимического равновесия в почвах и их регулирование экологических функций.

Таким образом, теоретической базой технологий оптимизации ТМ в почвах Кривбасса, является концепция устойчивого развития мира и региона. Стратегический выбор мероприятий детерминирован приоритетностью значимости почвы для конкретного участка территории региона. В условиях Криворожья необходимо признать приоритетность почвы, как компонента среды обитания человека. Поэтому, природоохранные мероприятия должны быть в первую очередь направлены на уменьшение негативного эффекта чрезмерного содержания металлов в почвах.

5.2 Технологии оздоровления почв, загрязненных ТМ

5.2.1 Типология технологий оздоровления почв. Начиная с 60-70-ых годов XX века общепризнанно негативное влияние чрезмерного содержания в почвах ТМ на здоровье человека и сельскохозяйственных животных, качество продуктов питания, а также на состояние биоты и биосферы [6, 43, 56, 164, 702].

Г Л А В А 5. Оптимизация содержания ТМ в почвах Кривбасса

Поэтому так актуализировались исследования, направленные на разработку и внедрение разнообразных природоохранных и почвоохранных технологий. При этом, активно использовались как достижения, так и научная терминология своего времени. В русскоязычной и украинскоязычной литературе первой технологией, предложенной для оптимизации загрязненных почв, была их рекультивация [43, 90, 349]. Это вполне закономерно, т.к. к тому времени был накоплен колоссальный опыт по восстановлению нарушенных земель [248, 340, 364, 558].

Однако, как нами полагается, не уместно применение понятия «рекультивация» к решению проблем запредельного содержания ТМ в почвах. Согласно классическому определению, рекультивация предполагает восстановление продуктивности нарушенных земель. При этом «объектом внимания и действия» этой технологии являются, исключительно, нарушенные земли, где практически отсутствует природный почвенный покров [364, 438, 558]. В то время, как на землях, даже чрезмерно загрязненных ТМ, сама почва, в большинстве случаев, сохраняет ведущие морфологические признаки и природное состояние [6, 43, 164, 331]. Целью рекультивации является восстановление продуктивности земель, т.е. ее миссия базируется на антропоцентризме. В современных же реалиях такой вектор деятельности, в принципе, неприемлем, т.к. не соответствует идеям устойчивого развития.

В украинско- и русскоязычной научной литературе конца XX века для оптимизации земель, загрязненных ТМ, рекомендовалось использование мелиорации [6, 156, 326, 438]. Как известно, мелиорация земель, как метод улучшения гидрологического, химического, питательного и т.д. режимов почвы предполагает определенные манипуляции именно с самой почвой (в подавляющем большинстве случаев с ее верхним пахотным слоем). Однако, эта технология также имеет четко выраженный антропоцентрический характер, т.к. направлена на повышение продуктивности земельных угодий [248, 364]. Поэтому, термин «мелиорация» загрязненных ТМ земель, не нашел дальнейшего широкого применения.

Начиная с последнего десятилетия XX века, в украинско- и русскоязычной научной литературе предлагалось значительное количество терминологически разнообразных технологий оптимизации почв, загрязненных ТМ. Часть из них имели явный гигиенический генезис терминологии: санация, очистка и реабилитация земель [200, 232, 555]. Другая часть названий этих технологий указывает на используемые химические механизмы: детоксикации, иммобилизации, инактивации, экстракции, сорбции [156, 472, 583]. Рекомендовались также к применению и технология восстановления загрязненных земель [6, 59, 60, 583].

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

В последние 15-20 лет особенно популярными стали природоохранные технологии, которые представляют собой дословный перевод англоязычных терминов. В начале, наряду с технологиями рекультивации нарушенных земель, предлагались к использованию методы ресторации (restoration), и рекламации (reclamation) девостованных территорий [364]. Нами полагается, что эти технологии тождественны, хотя и отличаются отдельными технологическими приемами, методами и способами.

Применительно к оптимизации почв, загрязненных ТМ, в научных публикациях последнего времени особо популярными стали методы ремедиации (remediation), а также ее ведущие направления: фиторемедиация (phytoremediation), биоремедиация (bioremediation) и хеморемедиация (chemoremediation) [90, 224, 455, 456]. Терминологически, название этих технологий – дословный перевод англоязычных терминов.

В общем, в подавляющем большинстве случаев, современные технологии восстановления почв, загрязненных ТМ, имеют четко выраженный антропоцентрический характер. Поэтому они направлены, исключительно, на решение проблем социума – уменьшение негативных последствий для человека чрезмерного содержания в почвах ТМ. В то же время, оставались практически вне внимания возможные последствия для биоты и самой почвы, применение технологий восстановления загрязненных земель. В лучшем случае, лишь декларировались эти последствия и необходимость их предотвращения.

В этой связи нами полагается, что технологии, приемлемые для восстановления загрязненных ТМ почв, а также их типология/систематика, должны базироваться исключительно на следующих принципах педоцентризма. Во-первых, рассматривая почву, как особое и уникальное природно-историческое тело, следует признать необходимость особого подхода к решению всех проблем почвы. Во-вторых, констатируя наличие у почвы внутренней структурно-функциональной и иерархической организации, следует признать способность почвы, за счет обратных отрицательных связей, поддерживать постоянство своей внутренней организации. В-третьих, концептуализируя почву как особый природный организм (со своими параметрами существования и периодами жизни), следует признать наличие у почвы такого явления, как ее здоровье.

Поэтому, единой возможной методологией решения любой проблемы почвы, следует признать исключительно технологии ее оздоровления. Применительно к проблематике чрезмерного содержания ТМ, оздоровление почвы должно предусматривать устранение негативных последствий наличия металлов в почвах – при безусловном сохранении параметров функционирования почвы в пределах природно-допустимых норм.

Г Л А В А 5. Оптимизация содержания ТМ в почвах Кривбасса

Важно уточнить, что игнорирование сохранения здоровья почвы, при решении проблемы антропогенных ТМ, возможно лишь в исключительных случаях (например, наличие прямой угрозы здоровью людей). Однако, после устранения негативных последствий действия почвенных поллютантов, необходимы мероприятия, направленные на регенерацию почвенных свойств. При этом, реагенты, вносимые в почву с целью ее оздоровления, следует называть мелиорантами.

Концептуально система мероприятий, предполагающих оздоровление загрязненных ТМ почв промышленных регионов, упорядочивается на определенные иерархические уровни: миссия, стратегия, технологии (рис. 5.1). Миссия оздоровления почвы направлена на поддержание концентраций ТМ в пределах интервала оптимума. Такой оптимум должен устанавливаться для каждого металла – в отдельно взятом промышленном регионе, индивидуально с учетом структуры почвенного покрова этого региона. При этом центр интервала оптимума являет собой среднее арифметическое содержания металла в почвах локального фонового участка. Минимум и максимум этого интервала определяется значениями, которые численно равны трем дисперсиям ($3\cdot\delta$, «три сигмы»). В случае, если верхний предел, установленного таким способом, интервала оптимума превышает значения гигиенического норматива, то он заменяется этим нормативом.

Стратегия оздоровления почвы предполагает регуляцию недостаточного или избыточного содержания ТМ в почвах. В первом случае (отрицательная антропопедогеохимическая аномалия) целесообразно дозированное внесение металлов в виде микроудобрений. Во втором случае (положительная антропопедогеохимическая аномалия) целесообразно устранение и/или ограничение негативного влияния чрезмерного содержания металлов на почву, биоту, сельскохозяйственных животных и человека.

Технологии оздоровления почвы предполагают реализацию двух комплексов мероприятий, которые разнятся местом их проведения. В первом случае (*ex situ*) необходимо снятие загрязненного слоя почвы с последующими мероприятиями. Во втором случае (*in situ*) оздоровление почвы осуществляется, непосредственно, в полевых условиях.

В последние 10-15 лет появилось множество научных публикаций, где достаточно успешно обобщены достижения по оздоровлению почв, загрязненных ТМ. Среди украинских авторов следует отметить работы В.Л. Самохваловой (ННЦ «Інститут ґрунтознавства та агрохімії ім. О.Н. Соколовського») [464-469], которые отличаются глубиной теоретической проработки, оригинальными идеями и их практической проверкой в полевых условиях.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

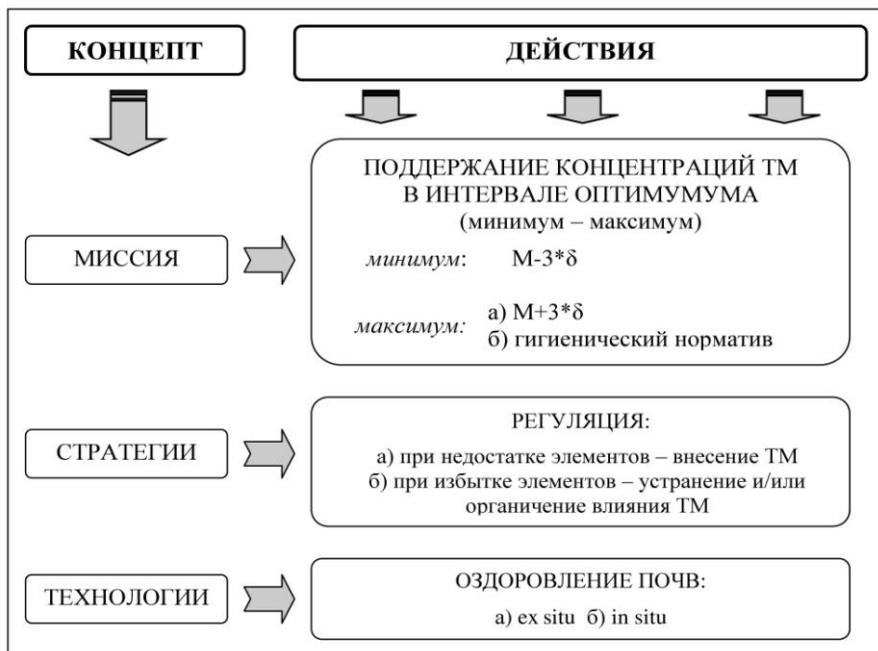


Рис. 5.1. Концептуальная схема оздоровления почв загрязненных ТМ

M – средняя арифметическая содержания металла в почвах локального фонового участка,
 δ – дисперсия содержания металла в почвах локального фонового участка

Среди российских авторов, безусловно, обращают на себя внимание публикации Г.Н. Копчик (Московский государственный университет, факультет почвоведения) [224, 225], где обобщены последние русско- и англоязычные публикации, касающиеся ремедиации загрязненных ТМ почв. Среди англоязычных публикаций следует отметить обзоры S. Nanda, J. Abraham [677], J. Peng, Y. Song, P. Yuan et al. [687], C. Su, L.Q. Jiang, W.J. Zhang [707], G. Wua, H. Kanga, X. Zhangc [724], R.A. Wuana, F.E. Okieimen [725], Z. Yao, J. Li, H. Xie, C. Yu [728], которые доступны в полнотекстовом режиме в сети Интернет. Также следует обратить внимание на отчеты Агентства по охране окружающей среды (US EPA) [717, 718].

5.2.2 Оздоровление почв ex situ. Первым этапом оздоровления почв *ex situ* является экскавация загрязненного слоя почвы (рис. 5.2). Обычно это верхние 5-10 см, максимум 20 см почвы, где выявлено запредельное содержание ТМ.

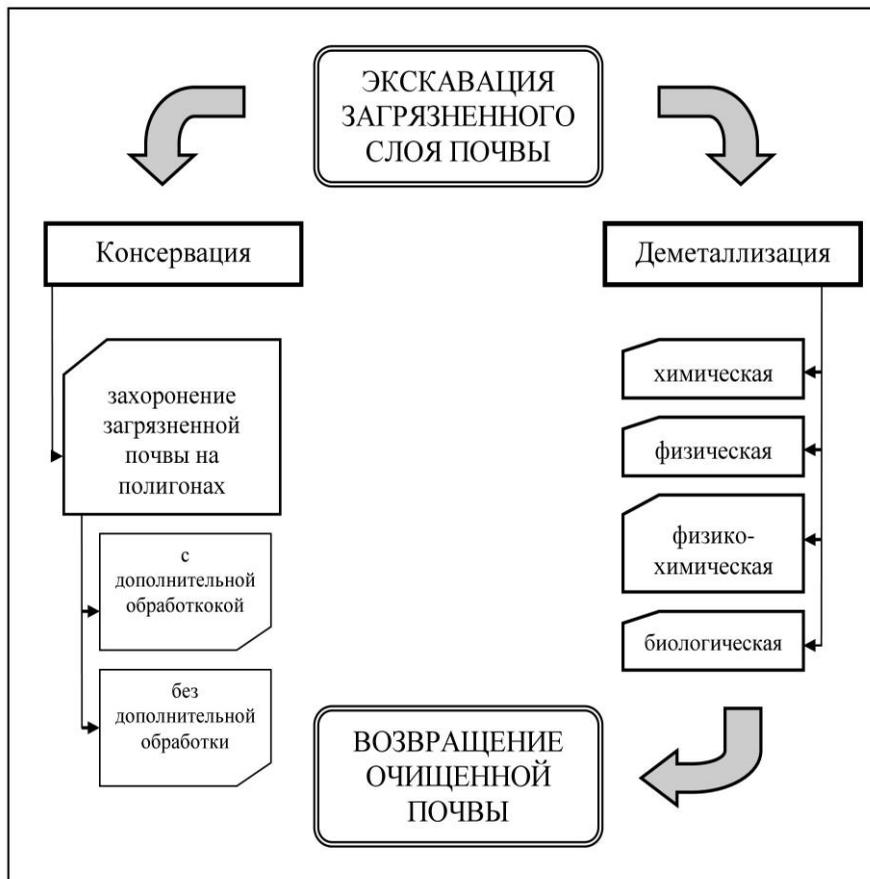


Рис. 5.2. Блок-схема *ex situ* оздоровления почв загрязненных ТМ

В дальнейшем возможны две принципиальные системы мероприятий. Снятие загрязненного слоя почвы и его последующее складирование на специальных полигонах, представляется технологически простым и недорогим способом предотвращения негативного воздействия чрезмерного содержания ТМ в почвах. При консервации (складировании) загрязненной почвы возможно применение двух технологических подходов: а) с предварительной обработкой почвы специальными реагентами, которые уменьшают подвижность металлов (известь, фосфогипс, карбонаты), б) без предварительной обработки [6, 43, 56, 641].

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Технология складирования загрязненной почвы, как метод оздоровления загрязненных земель, находит многочисленное применение в мировой практике. Однако, такой подход, в принципе, не решает проблему ТМ в почвах, а лишь «консервирует». Вот почему широкомасштабное использование складирования нецелесообразно, за редким исключением на ограниченных территориях, имеющих большую значимость.

Еще одним вариантом оздоровления почв *ex situ* является ее деметаллизация: загрязненная почва очищается от чрезмерного содержания ТМ в специальных технологических установках – реакторах. При этом используют физические (гидроциклонирование, сепарация по градиенту плотности, обработка ультразвуком), химические (вымывание водой с реагентами, флотирование), физико-химические (электрохимическое выщелачивание) и биологические (микробовыщелачивание) методы деметаллизации [6, 641, 677, 687, 707, 718, 728].

Технологии деметаллизации почвы характеризуются: а) высокой степенью извлечения металлов (в ряде случаев до 95-95%); б) низкой производительностью установок (от 10 до 300 тонн почвы в сутки); в) высокой себестоимостью очистки (100-450 USD за 1 м³ почвы) [641, 687, 717, 721]. Однако, почва, прошедшая полный цикл обработки, часто утрачивает ряд своих ведущих свойств [6, 43, 56]. Поэтому, применение такой технологической схемы целесообразно проводить лишь на ограниченных площадях отдельных территорий.

5.2.3 Оздоровление почв in situ. В настоящее время оздоровление почвы, непосредственно на месте формирования педогеохимической аномалии (*in situ*), большинством экспертов рассматривается, как наиболее перспективная технология оптимизации загрязненных земель промышленных регионов. Поэтому в последнее время неоднократно предпринимались попытки систематизации методов *in situ* оздоровления загрязненных ТМ почв. В большинстве англоязычных работ [641, 707, 728], а также в некоторых украинско-русскоязычных работах [224, 225, 464, 467] выделяют: физические, химические и биологические приемы оздоровления почв. Принцип такой систематики прост, т.к. принимает во внимание общенаучную классификацию факторов воздействия на поллютанты. Вместе с тем, он не учитывает «дальнейшую судьбу» загрязнителей, а также возможные последствия для самой почвы.

В этой связи, нельзя не отметить, предложенное деление методов *in situ* оздоровления почв на «мягкие» и «жесткие». «Мягкие» технологии оказывают минимальное воздействие на природные свойства почвы. Однако, в большинстве случаев, они способны оптимизировать лишь незначительные уровни накопления ТМ в почвах.

Г Л А В А 5. Оптимизация содержания ТМ в почвах Кривбасса

В то время, как «жесткие» технологии направлены на оздоровление почв, загрязненных чрезмерным количеством металлов. При этом, такие методы характеризуются максимально неблагоприятными последствиями для самой почвы [224, 232, 467, 641].

Предполагается выделять технологии, которые в полном объеме или лишь частично, решают проблему чрезмерного содержания ТМ в почвах. В первом случае, после завершения оздоровления почвы отсутствует вероятность появления «рецидивов», обусловленных наличием металлов в почве. Во втором случае, острота негативных эффектов снимается, но проблема, в принципе, не решается. Поэтому формируется, так называемая, «временная бомба» [224, 225, 555].

В общем, до настоящего времени не разработана универсальная и общепризнанная систематика полевых методов оздоровления почвы, загрязненной антропогенными ТМ. Как способ решения этой проблемы, нами предлагаются технологии *in situ* оздоровления загрязненных почв упорядочить в четыре направления (рис. 5.3): локализация; деконцентрирование; инактивация; экстракция.

Технологии локализации направлены на предотвращение дальнейшего распространения металлов за пределы участка оздоровления. Деконцентрирование предполагает «разбавление» содержания металлов в загрязненных почвах. Инактивация обуславливает перевод металлов в «неопасные» и/или «малоопасные» для биоты физико-химические формы. Экстракция направлена на фактическое извлечение антропогенных металлов из загрязненной почвы.

Необходимо подчеркнуть, что предложенная нами систематика технологий *in situ* оздоровления почв, основывается на «педогеохимической судьбе» металлов. Поэтому возможно определить направленность и степень решения проблемы их чрезмерного содержания в почвах, а также спрогнозировать вероятность формирования «временной бомбы». Кроме того, такая систематика позволяет достаточно точно предсказать возможные негативные последствия для самой почвы после реализации тех или иных технологических схем оздоровления.

5.2.3.1 Локализация. В англоязычной научной литературе, для обозначения технологий, которые препятствуют распространению поллютантов с загрязненных участков, используют понятие «стабилизация» (*stabilization*) [607, 638, 672, 723, 729]. Этот же термин – дословный перевод английского слова, применяется и в украинско- и русскоязычных работах последних лет [224, 225, 467, 468]. Однако понятие «стабилизация» не в полной мере объясняет суть технологии. Поэтому нами полагается более уместным применение термина «локализация».

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

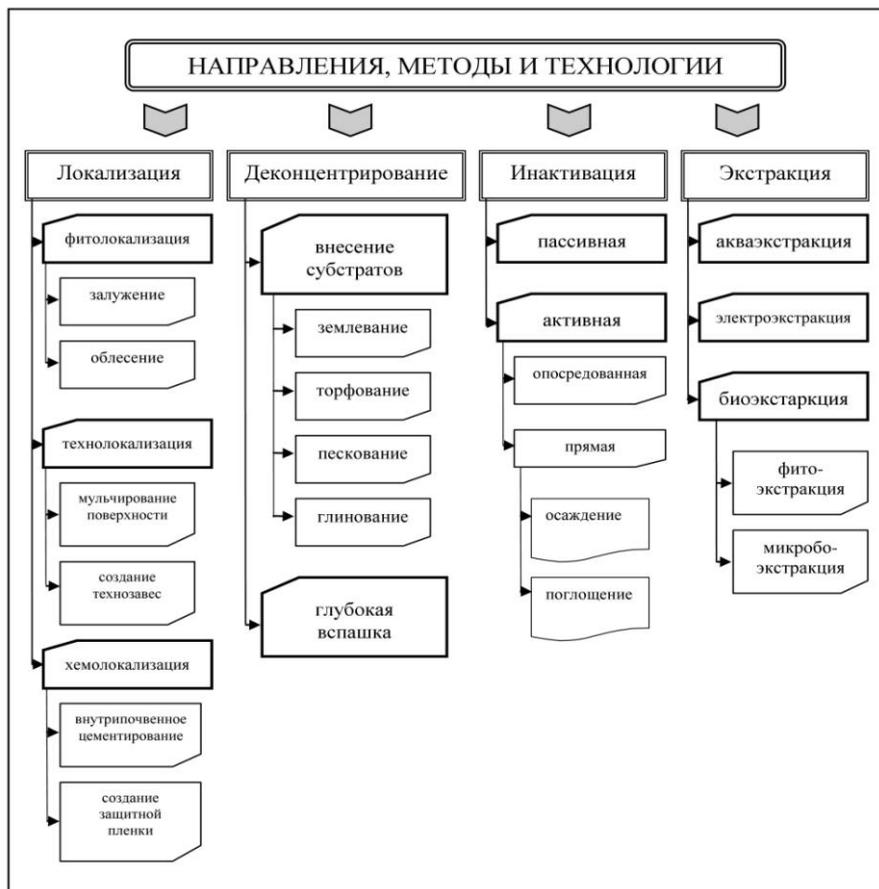


Рис. 5.3. Блок-схема *in situ* оздоровления почв загрязненных ТМ

Описанные в научной литературе, технологии стабилизации поллютантов направлены на нераспространение металлов с участков антропогенной педогеохимической аномалии, т.е. эти технологии предполагают пространственное ограничение территории загрязнения. В русском и украинском языках в аналогичной ситуации используют термин «локализация» (например, «локализация пожара», «локализация очага инфекции»).

По нашему мнению, технологии локализации ТМ в почвах загрязненных территорий целесообразно сегментировать на три направления: 1) фитолокализации, 2) технолокализации, 3) хемолокализации.

Г Л А В А 5. Оптимизация содержания ТМ в почвах Кривбасса

Фитолокализация предполагает ограничение распространения ТМ с территории педогеохимической аномалии – посредством создания искусственного растительного покрова (культурфитоценоза). При этом, возможно формирование двух видов насаждений: травянистых и деревянистых [248, 364]. В этой связи, для дифференциации методов фитолокализации, целесообразно использование устоявшихся агро- лесомелиоративных терминов: залужение и облесение.

Успешность фитолокализации определяется совокупным действием двух факторов: эдафическими условиями территории педогеохимической аномалии и подбором растений [658, 698, 723]. Как известно, почвы участков, где выявлены высокие концентрации антропогенных ТМ, обычно характеризуются неблагоприятными для растений их свойствами. Обычно констатируется: пониженное содержание гумуса и NPK, изменение показателей кислотности почвенного раствора (обычно выявляется подщелачивание), накопление разнообразного мусора. Поэтому, перед созданием культурфитоценозов целесообразно проведение классических мелиоративных (гипсование, полив) и агрохимических (внесение удобрений) мероприятий [309, 310, 497, 523, 621, 653, 671].

При подборе растений для фитолокализации загрязненных ТМ почв необходимо учитывать: устойчивость растений к эдафическим условиям и повышенному содержанию металлов в почвах, быстроту роста растений и формирования плотного растительного покрова, а также долговечность культуфитоценоза [621, 676, 698, 699].

При создании культурфитоценозов предпочтение отдается травянистым растениям как быстрорастущим, способным создать плотный и долговечный растительный покров. Видовую основу такого покрова должны составлять представители местной флоры, желательны экотипы, которые адаптированы к климатическим условиям территории участка и устойчивы к повышенному содержанию металлов в почвах. При этом наиболее перспективным будет поливидовой культурфитоценоз, созданный на основе бобовых и злаковых видов [6, 248, 698].

С целью повышения фитолокализации ТМ, рекомендуется внесение мелиорантов. Их применение косвенно (оптимизация условий произрастания растений) или прямо (уменьшение фитотоксического воздействия металлов) способствует устойчивости и долговечности созданных культурфитоценозов. В качестве таких мелиорантов целесообразно использование классических (гипс, известь, органические/минеральные удобрения) и инновационных (цеолиты, бериты, гидроапатиты и т.д.) реагентов. Особую группу мелиорантов, перспективных для фитолокализации ТМ, составляют городские и промышленные отходы [6, 638, 641, 671].

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Технолокализация предполагает ограничение распространения ТМ с территории педогеохимической аномалии с помощью механических преград. В зависимости от месторасположения и технологии создания таких преград, выделяют: мульчирование и формирование технозавес.

Мульчирование поверхности является классическим, и достаточно распространенным, агроприемом, который регулирует влажность и температуру поверхности почвы, предотвращает вторжение сорняков и вредителей. В отдельных случаях мульчирование поверхности рассматривается, как способ повышения декоративного эффекта насаждений и, потому применяется в декоративном озеленении и ландшафтном дизайне.

В случае нанесения слоя мульчи на поверхность почвы, которая загрязнена ТМ, предотвращается возможность проявления водной и ветровой эрозии – тем самым формируется механическое препятствие для распространения почвенных частичек и загрязнителей. В конечном итоге происходит локализация ТМ в пределах педогеохимической аномалии.

При подборе субстратов, перспективных для мульчирования загрязненных поверхностей, необходимо принимать во внимание такие их свойства: химическую и биологическую нейтральность/инертность, доступность, низкую стоимость, а также близкое размещение их источников к участкам оздоровления. Классическими и наиболее распространенными субстратами мульчирования загрязненных поверхностей следует признать: торф, незагрязненные и гумусосодержащие слои почвы, рыхлые горные породы (глины, суглинки, песок). Также предлагаются к использованию отходы некоторых промышленных предприятий (опилки, паточка, шлак и т.д.). В отдельных случаях, в качестве мульчи, используют специально синтезированные полимерные материалы в виде средне- и мелкодисперсных гранул. Однако, ввиду высокой стоимости таких материалов, их практическое применение минимально [6, 224, 248, 641].

Практическая природоохранная эффективность мульчирования загрязненной поверхности, в первую очередь, обуславливается мощностью слоя нанесенных субстратов. Как показывает практика, минимально эффективный слой мульчи должен составлять 3-5 см. Это соответствует норме внесения мульчи 300-500 м³/га или, в зависимости от плотности субстратов мульчи, примерно, 150-300 т/га или 90-180 т/га. В то время, как оптимально эффективный слой мульчи несколько выше, – порядка, 5-7 см, что соответствует норме внесения субстратов 700 м³/га или 210-420 т/га [6, 248, 641].

Положительными сторонами мульчирования загрязненных поверхностей почвы следует признать очень быстрое проявление позитивного эффекта действия технологии, который сразу же наступает.

Г Л А В А 5. Оптимизация содержания ТМ в почвах Кривбасса

При этом мульчирование относительно недорогая технология, особенно при наличии источника дешевых субстратов, расположенного недалеко от загрязненной территорий. Вместе с тем следует признать, что мульчирование загрязненной территорий носит временный характер действия, т.к. сама мульча, как химически инертная субстанция, постепенно сдувается/смывается с поверхности. Следовательно, значительно уменьшаются позитивные эффекты действия этой технологи. Кроме того, нанесенный слой мульчи угнетает почве, что предопределяется отсутствием контакта поверхности почвы с атмосферным воздухом и осадками.

Формирование технологических завес является вторым методическим приемом технолокализации ТМ, который предполагает создание механических препятствий для миграций поллютантов с внутрипочвенными потоками влаги. С этой целью по периметру загрязненного участка, в специально подготовленные траншеи, закладываются субстраты, обладающие ярко выраженными барьерными функциями длительного действия [248, 364, 376, 558]. В качестве наполнителей траншей используют рыхлые субстраты: горные породы (обычно глины или другие высокосорбционные минералы), отходы производства (доменный шлак, цементная пыль), а также синтезированные минералы (фосфат кальция). В ряде случаев также используют специально изготовленные полимерно-текстильные материалы [6, 224, 641].

Эффективность техnozавес обуславливается: оптимальным их размещением, размерами и качеством наполнителя. В идеале, техnozавесы должны оконтуривать весь участок загрязнения. В ряде случаев, для эффективной технолокализации, вполне достаточно частичное оконтуривание, что определяется рельефом местности и направленностью внутрипочвенной миграции влаги. Практикой доказано, что глубина эффективной техnozавесы должна составлять 80-120 см, что детерминируется закономерностями внутрипочвенного распределения загрязнителей и педогеохимическими особенностями участка. Как правило, ширина траншей колеблется в широком диапазоне – 40-90 см и устанавливается возможностями используемых технических средств [6, 641].

Разновидностями техnozавес следует рассматривать применение, так называемых «техносендвичей», которые представляют собой многослойные технологические устройства. Обычно их размещают на некоторой глубине от дневной поверхности и дополнительно перекрывают слоем рыхлых горных пород (глин и суглинков), а также гумусовым слоем почвы. В результате загрязненный слой почвы тщательно изолируется от возможной восходящей вертикальной миграции поллютантов, что предотвращает их попадание в почвенно-растительный слой.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Положительными сторонами применения технозавес следует назвать высокую их эффективность (задерживают 90-99 % антропогенных ТМ), длительностью действия (измеряется десятками лет), практическим отсутствием возможных негативных последствий для самой почвы (за исключением накопления загрязнителей возле технозавесы). Одновременно технозавесы, следует признать, достаточно затратным природоохранным мероприятием.

Хемолокализация предусматривает ограничение распространения ТМ с территории антропогенной педогеохимической аномалии, с помощью препятствий, формирующихся в результате химических реакций. При этом, в зависимости от места протекания реакций и химизма образования таких преград, хемолокализация подразделяется на: внутрпочвенное цементирование и создание защитной пленки.

Технология внутрпочвенного цементирования предполагает внесение в почву специальных реагентов, которые обуславливают химическое связывание поллютантов и образование особых гранул. Сформированные таким способом гранулы, характеризуются: небольшими размерами (2-8 мм), практически сферической формой и химически нейтральными свойствами. В результате, почвенные поллютанты на очень длительное время изолируются от биоты, а сами гранулы играют роль нейтральных почвенных наполнителей. Однако, технология цементирования использует искусственно синтезированные высокотехнологические реагенты и специальное оборудование для впрыскивания в почву. Поэтому, требуются значительные затраты [6, 641, 694].

Технология создания защитной пленки предусматривает нанесение на поверхность загрязненной почвы специальных веществ, которые в результате химического взаимодействия друг с другом, а также с компонентами почвы, образуют устойчивое покрытие. Такое покрытие, изолируя загрязненные поверхности почвы от действия ветра и осадков, препятствует эмиссии поллютантов, как результат эрозии [6, 59, 60, 641].

При формировании реагентов, для создания защитной пленки, используют смачивающе-связывающие композиции, созданные на основе поверхностно-активных веществ и высокомолекулярных соединений. В качестве поверхностно-активных веществ используют: карбоксиметилцеллюлозу, типол, гуматы натрия, аккилфенолы. Эффект их действия усиливается с помощью добавления электролитов (например, вносят смесь триэтаноламиновых солей алкилсульфатов с концентратом сульфитно-дрожжевой бражки). В качестве высокомолекулярных соединений, чаще всего, применяют: полиакриламиды, которые относятся к классу амидов карбоновых кислот.

ГЛАВА 5. Оптимизация содержания ТМ в почвах Кривбасса

В ряде случаев для создания защитной пленки также применяют отходы производств: сульфидно-дрожжевую бражку, растворимую древесную смолу, сульфитно-спиртовую барду, нефтяной шлам, омыленный таловый пек, хлорид кальция [59, 60].

Технология создания защитной пленки, как метод хемолокализации металлов в почве, имеет ряд позитивных моментов: быстроту проявления свойств локализации поллютантов (фактически, в течение одних суток после нанесения на поверхность реагентов), высокую их эффективность (практически, 100 % металлов фиксируются в пределах территории педогеохимической аномалии). Вместе с тем, защитная пленка уязвима к внешнему механическому воздействию, что значительно снижает ее долговечность. Кроме того, она изолирует почву от атмосферы, активно взаимодействует с почвой, угнетает почвенную биоту [59, 60, 641].

5.2.3.2 Деконцентрирование. Негативные последствия воздействия чрезмерного содержания ТМ в почвах могут быть уменьшены после смешивания загрязненного горизонта почвы с незагрязненными слоями почвы и/или рыхлыми почвоподобными субстратами. В результате, происходит уменьшение концентрации поллютантов в почвах (эффект «разбавления»). Этот принцип положен в основу деконцентрирования как направление *in situ* оздоровления загрязненных почв [6, 248, 641].

На практике возможны два метода деконцентрирования ТМ в почвах: 1) внесение почвоподобных субстратов, 2) глубокая вспашка (рис. 5.3). В первом случае, в зависимости от вносимых субстанций, будут осуществляться классические мелиорационные мероприятия: землевание, торфование, пескование, глинование [248, 364, 641].

Позитивными аспектами технологий деконцентрирования ТМ в почвах, следует признать: отсутствие возможных «рецидивов», исключительно «мягкий» характер воздействия на почву, а в ряде случаев возможно улучшение почвенного плодородия. К числу негативных моментов этих технологий относят – ограниченный характер их практического применения. Это определяется: малой мощностью, в некоторых природных зонах, гумусового горизонта (невозможно осуществить глубокую вспашку без потерь плодородия), отсутствием достаточного количества плодородного слоя почвы, потенциальной невозможностью «разбавить» высокие уровни антропогенного загрязнения почв ТМ. Например, верхний слой (20 см) почвы на площади одного гектара весит порядка 2 000 т (при плотности почвы 1 т/м³). Эффективное деконцентрирование металлов будет происходить при внесении мелиорантов в количестве 10-15 % от массы самой почвы или 200-300 т/га. При этом увеличение доз внесения мелиорантов, неизменно, приведет к уменьшению плодородия почвы.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

5.2.3.3 *Инактивация.* Как известно, факт присутствия ТМ в почвах не всегда обозначает факт их негативного воздействия, как на саму почву, так и на биоту. Потому что, в почве ТМ находятся в основном в составе твердой и жидкой фаз [357, 392, 409, 596, 651, 695]. При этом, только жидкая фаза является тем основным пулом, который обуславливает миграцию химических элементов и предопределяет их дальнейшие биогеохимические потоки [56, 652]. Также необходимо отметить, что в природных условиях ТМ регулярно переходят из твердой фазы почвы в жидкую и, наоборот, тем самым, изменяя свою миграционную и биологическую активность [164, 331, 392]. На таких естественных закономерностях и базируются технологии иммобилизации (дословный перевод англоязычного термина «immobilization») почвенных поллютантов.

Однако, по нашему мнению, понятие «иммобилизация» не в полном объеме объясняет педогеохимическую сущность происходящих процессов. Впервые в научной лексике мобильные/иммобильные формы химических элементов были использованы в геохимии при рассмотрении миграционных процессов химических элементов в горных породах. В качестве экстрагента таких мобильных форм химических элементов использовалась вода, как ведущее «транспортное средство» их распределения в литосфере [558, 702, 706].

В начале развития химии почвы, дистиллированная вода также была основным экстрагентом для извлечения подвижных форм химических элементов. Со временем стали использовать и другие реагенты (растворы солей, кислот и щелочей). Их применение было наполнено биогеохимическим «смыслом», т.к. целесообразность экстрагентов определяли по ответной реакции растений на удобрения [421, 557, 608, 706].

Со временем, в педогеохимии стали различать миграционные формы химических элементов в почве: мобильные (переходящие в водную вытяжку – формальный подход) и активные (переходящие в вытяжку специально подобранного экстрагента – педогеохимический подход). Вот почему более актуальным является перевод элементов жидкой фазы почвы (например, ТМ) в неактивную форму, которая оказывает минимальное негативное воздействие на живые организмы [2, 76, 357, 608, 652, 706]. Поэтому технологию перевода почвенных загрязнителей в безопасные для биоты физико-химические формы, следует называть «инактивация».

Инактивация антропогенных ТМ, в зависимости от принципов ее действия, нами подразделяется на пассивную и активную (рис. 5.3). В свою очередь, активная инактивация почвенных металлов включает опосредованные и прямые методы. При этом, методы прямой активной инактивации базируются на реакциях поглощения и осаждения.

ГЛАВА 5. Оптимизация содержания ТМ в почвах Кривбасса

Пассивная инактивация. Принцип действия пассивной инактивации антропогенных ТМ заключается в использовании регенерационной способности почвы восстанавливать свои свойства, утраченные в результате внешнего воздействия (рис. 5.4). Почва, во время регенерации, оказывает целостное воздействие на все ведущие моменты распределения металлов в системе «Твердая фаза почвы – жидкая фаза почвы – растения». Одновременно почвой возобновляется утраченное равновесное состояние и основные межфазовые переходы химических элементов.



Рис. 5.4. Педогеохимия инактивации ТМ в загрязненных почвах

Механизмы действия пассивной инактивации антропогенных ТМ в почвах, способствуют миграции металлов за пределы почвенного профиля, а также переходу металлов из жидкой фазы в твердую. При этом, миграция металлов возможна нисходящая – с током воды, и восходящая, которая обуславливается поглощением химических элементов растениями. Со временем металлы, накопленные в фитобиоте, вместе с растительным опадом, возвратятся в почву. В дальнейшем они перейдут в жидкую фазу почвы, а частично войдут в состав гумуса [56, 164, 357, 596].

Транслокация ТМ – из жидкой в твердую фазу почвы, является результатом серии педогеохимических процессов/реакций. Среди возможных механизмов транслокаций ведущими являются: изоморфное замещение металлов в первичных и вторичных минералах; образование трудно-растворимых соединений металлов; специфическая адсорбция металлов органическими и неорганическими компонентами почвы с образованием прочных связей; окклюзия оксидами и гидроксидными железами и марганца; вхождение в состав живой фазы почвы [357, 392, 596, 706].

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Немногочисленные полевые и лабораторные исследования показали, что пассивная инактивация почв, загрязненных ТМ, протекает крайне медленно. Так, в дерново-подзолистых супесчаных почвах, загрязненных ТМ в результате применения осадков сточных вод, через 12 лет после прекращения внесения этих мелиорантов, содержание в пахотном горизонте снизилось: Zn и Cd в 2,0 раза, Cu и Ni в 1,5 раза. При этом мощность загрязненного слоя увеличилась с 20 до 45 см [396]. Аналогичные результаты были получены на дерново-слабоподзолистых почвах, также загрязненных металлами в результате использования осадков сточных вод. За семь последующих лет содержание в пахотном горизонте уменьшилось: Cd – на 22-40 %, Pb – на 18-25 % [42]. Изучение иммобилизации Zn в серой лесной почве, преднамеренно загрязненной ударными дозами (10-100 ПДК), показало следующее. Через 90 дней после внесения Zn в максимальных дозах (500 и 1000 мг/кг) большая часть элемента (соответственно, 40 % и 95 %) оставалась в подвижных формах [387]. Математическое моделирование детоксикации Pb в дерново-подзолистых почвах установило, что скорость детоксикации биомассы растений на 50 % выше скорости почвенной инактивации [87].

Как способ пассивной инактивации загрязненных ТМ земель можно рассматривать поглощение избытка металлов железомарганцевыми конкрециями, особыми почвенными новообразованиями, расположенными в верхних горизонтах почвы. Обычно их формирование связывают с деятельностью анаэробных микроорганизмов, которые используют, как окислители, поливалентные металлы. Полевые исследования бурых лесных, буро-подзолистых и лугово-бурых почв показали, что при условии антропогенного загрязнения почв в железомарганцевых конкрециях накапливаются ТМ. Так, в сравнении с почвенными горизонтами, содержание Mn и Ni выше в 3-5 раз, Pb в 2-3 раза, Zn, Cu, Cd – в 1,5-1,7 раза [104]. Однако в виду малой массы железомарганцевых конкреций, их роль в самоочищении почвы от антропогенных металлов незначительна.

Активная опосредованная инактивация. В отличие от пассивной инактивации, активная инактивация, предполагает реализацию определенных действий, которые определяют переход ТМ в малоактивные физико-химические формы (рис. 5.4). При этом возможны два основных направления воздействия, обуславливающие инактивацию металлов: 1) непосредственно, на металлы в жидкой фазе почвы, 2) опосредованно на педогеохимические условия перехода металлов в твердую фазу и/или в растения. В первом случае уместно говорить о технологиях активной прямой инактивации металлов в почвах. Во втором случае речь идет о методах активной опосредованной инактивации почвенных поллютантов.

Г Л А В А 5. Оптимизация содержания ТМ в почвах Кривбасса

Организационно, технологии активной опосредованной инактивации ТМ в почвах, целесообразно упорядочить в три разновидности: использование приемов агротехники, внесение в почву классических мелиорантов, применение инновационных мелиорантов. При этом, логично допустить возможность их комбинирования при практической реализации технологии *in situ* оздоровления загрязненных почв.

Как показали немногочисленные исследования, классические приемы агротехнологии, оптимизируя показатели почвенного плодородия, одновременно способны инактивировать почвенные поллютанты. К таким агротехнологиям обычно относят: подбор растений, разработка специального севооборота, а также оптимально подобранная система обработки почвы [6, 39, 400, 641, 690]. В этой связи очень актуальны результаты применения агротехнологии для оптимизации и оздоровления земель, подвергшихся радиоактивному загрязнению в результате аварии на Чернобыльской АЭС. Среди научных публикаций следует особо отметить работы А.Г. Подоляка, результаты которых базируются на апробированных данных многолетних полевых исследований [400, 401, 402]. Также необходимо подчеркнуть, что активная опосредованная инактивация ТМ, которая предполагает применение классических агроприемов, оказывает исключительно позитивное влияние на свойства почвы, ее плодородие.

К мелиорантам, перспективным для активной опосредованной инактивации загрязненных ТМ почв, следует отнести те реагенты, которые уже широко используются в сельском и лесном хозяйствах, зеленом строительстве и фиторекультивации нарушенных земель. При этом их мелиоративная эффективность обоснована и, практически, проверена результатами изысканий. Как показали исследования последних лет, мелиоранты способны изменить свойства почвы, тем самым, обуславливая переход ТМ в неактивные формы и/или уменьшая поступление ТМ в растения. К числу таких мелиорантов следует отнести органические удобрения: навоз, торф, компост [6, 35, 474, 641]. В ряде случаев оздоровительный эффект наблюдается после применения оптимальных доз минеральных удобрений [33, 103, 528, 533]. Кроме того, позитивное влияние на перевод ТМ в неактивные формы оказывают и реагенты химической мелиорации (известь, гипс) [6, 342, 504, 622, 641, 719].

Снижение содержания подвижных форм ТМ в почвах (эффект инактивации), после применения классических мелиорантов, определяется различными факторами. При этом, на положительный эффект инактивации металлов максимально влияют: качественные и количественные показатели антропогенной педогеохимической аномалии, почвенные условия территории, нормы внесения и состав мелиорантов.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Например, на черноземных почвах внесение сложного компоста (10-15 % фосфогипс, 1,0 % простой суперфосфат, остальное – перегной крупного рогатого скота) в дозах 100-110 т/га за один год обуславливал уменьшение содержания подвижных форм: Pb – в 3,0 раза, Ni – в 3,9 раза, Cd – в 4,2 раза [35]. Особо эффективным методом выявилось применение органо-минеральной системы удобрений, которая способна в 4-6 раз уменьшить концентрации подвижных форм металлов [528, 533].

Использование минеральных удобрений оказывает разнонаправленное воздействие на содержание в почвах подвижных форм ТМ. В одних исследованиях отмечается позитивное их влияние на инактивацию металлов [33, 528, 533]. Кроме того, применение повышенных доз азотных, фосфорных и калийных удобрений в 1,5-2,5 раза увеличивало вынос Pb, Ni и Cd агрокультурами [103].

Методы химической мелиорации можно рассматривать не только как агротехнологии оптимизации кислотности почвенного раствора, но и как методы активной опосредованной инактивации ТМ в почвах. Эффективность таких технологий (отмечается снижение концентрации подвижных форм металлов на 25-150 %) неоднократно показана и доказана [56, 59, 248, 641, 652]. Однако, что гипсование и известкование почв, лишь частично, решает проблему накопления ТМ в почвах [133, 342, 622, 719].

К числу инновационных мелиорантов относят те реагенты, которые ранее не использовались в хозяйственной деятельности человека. При этом часть из них, для использования в природоохранной деятельности, синтезируется специально. Однако, в виду их высокой стоимости, практическое применение таких мелиорантов мало распространено. Более перспективны те вещества/субстраты, которые, по генезису, являются отходами муниципального хозяйства и промышленного производства (есть необходимость их утилизации).

Результаты исследований демонстрируют позитивные эффекты применения инновационных мелиорантов для активной опосредованной инактивации ТМ в почвах. Так, применение сложных компостов, полученных с использованием муниципальных отходов, на 20-50 % снижало содержание подвижных форм металлов в почвах [6, 16, 248, 641]. Использование удобрений, состоящих из сапропеля городских прудов, в дозах 30 т/га на 60-65 %, снижало концентрации подвижных форм кадмия [173]. Практическое внесение в почву промышленных отходов, по сравнению с муниципальными, мало распространено. Иногда отмечаются позитивные результаты использования промышленных отходов (но исключительно совместно с органосодержащими компонентами и/или фосфорными удобрениями) [262, 641, 680].

Г Л А В А 5. Оптимизация содержания ТМ в почвах Кривбасса

Активная прямая инактивация. Как нами ранее отмечалось, активная прямая инактивация ТМ в почвах предполагает воздействие, непосредственно, на жидкую фазу почвы, что обуславливает перевод металлов в малоактивные формы (рис. 5.4). При этом возможны следующие педогеохимические реакции: сорбция металлов реагентами, осаждение металлов в виде трудно-растворимых соединений, вхождение металлов в состав комплексных соединений, проникновение металлов в почвенно-поглощающий комплекс (ионообменные процессы), окклюзия металлов на поверхности некоторых минералов [392, 608, 702, 706]. Однако, принимая во внимание интенсивность процессов инактивации, а также их необратимость, нами полагается перспективным, для практического применения, использование только реакций сорбции и осаждения металлов.

Анализ ведущих научных публикаций показал, что за последние 20-25 лет в качестве мелиорантов для активной прямой инактивации чрезмерного количества ТМ в почвах использовалось около сотни разнообразных реагентов [224, 225, 464, 677, 687, 707]. В этой связи возникает закономерная необходимость их упорядочивания. Однако предпринятые попытки классификации этих субстанций, ввиду их антропоцентрического подхода, частично решают эту научную и практическую проблему.

Как возможный способ систематизации реагентов, нами предложена классификация мелиорантов, которые перспективны для активной прямой инактивации антропогенных ТМ (табл. 5.1). Разработанная классификация базировалась на таких принципах упорядочивания мелиорантов: химической сущности, происхождения, принципа действия, быстроты действия, пролонгированности действия, затратности. Используемые принципы классификации позволяют – с позиции педогеохимии и педоцентризма, рассмотреть механизмы действия мелиорантов, а также спрогнозировать их возможную перспективность для эффективного оздоровления загрязненной почвы в различных регионах.

За последние 10-15 лет в научной литературе достаточно широко освещались результаты использования мелиорантов для оздоровления почвы, загрязненной ТМ. При этом, в большинстве случаев, отображалась инактивация металлов искусственно загрязненной почвы в условиях лабораторно-модельного эксперимента. Значительно реже проводились полевые опыты по оздоровлению почвы, загрязненной естественным путем. Также необходимо отметить, что в англоязычных публикациях количество мелиоранта представлено в относительных единицах. Обычно это процент массы мелиоранта от массы верхнего слоя почвы. В то время, как в украинско- и русскоязычных публикациях доза реагента традиционно указана в абсолютных единицах ($\text{кг}/\text{м}^2$, $\text{т}/\text{га}$) [224, 464, 677, 687].

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Таблица 5.1

Классификация мелиорантов для активной прямой инактивации ТМ в почвах

Принцип классификации	Классификационные разновидности	Примеры мелиорантов
Химическая сущность	Неорганические	Цеолит, глауконит, бентонит, красный шлам, флюсовый известняк, фосфат
	Органические	Биогумус, верховой торф, гуминовые препараты, навоз,
	Органо-минеральные	Биогумус, гумат аммония, гумат натрия
Происхождение	Природные минералы	Бентонит, верховой торф, глауконит, цеолит
	Отходы производства	Красный шлам, флюсовый известняк, цементная пыль
	Синтезированные вещества	Карбонат калия, сульфат железа, сульфид калия
Принцип действия	Осаждение металлов	Гумат аммония, карбонат калия, сульфид калия, фосфат
	Поглощение металлов	Бентонит, глауконит, цеолит
	Комбинированное	Биогумус, верховой торф, навоз, птичий помет, флюсовый
Быстрота действия	Быстродействующие	Гумат аммония, карбонат калия, сульфат железа, сульфид калия
	Медленнодействующие	Верховой торф, известняк, фосфат, цементная пыль
Пролонгированность действия	Пролонгированного действия	Бентонит, глауконит, красный шлам, фосфат, цементная пыль
	Непролонгированного действия	Гумат аммония, карбонат калия, сульфат железа, сульфид калия
Затратность	Малозатратные	Бентонит, флюсовый известняк, цементная пыль, цеолит
	Многозатратные	Карбонат калия, сульфат железа, сульфид калия

Эффективность оздоровления почвы, загрязненной ТМ, оценивалась как по состоянию самой почвы, так и по характеристикам растений, непосредственно контактирующих с мелиорируемой почвой. В первом случае почва исследовалась с помощью прямых (содержание металлов) и опосредованных (фитотоксичность) показателей. Количественные и качественные показатели урожая применялись при исследовании растений. Также при итоговой оценке действия мелиорантов в ряде случаев учитывалась плодородие почвы [156, 555, 583, 677, 707, 728].

ГЛАВА 5. Оптимизация содержания ТМ в почвах Кривбасса

В общем, весьма затруднительна прямая экстраполяция, опубликованных в научной литературе, результатов оздоровления загрязненной ТМ почвы на территории Кривбасса. Поэтому, нами была проведена сравнительная оценка эффективности мелиорантов, механизм действия которых был близок к активной прямой инактивации ТМ в почвах. При этом особое внимание уделено результатам, которые максимально перспективны для Криворожского региона. Дозы внесения мелиорантов пересчитаны в тонны на гектар, а эффект оздоровления почвы представлен в процентах. Содержание металлов в контрольных образцах почвы (до оздоровления) условно принималось за 100 %.

По нашему мнению, мелиоранты, перспективные для активной прямой инактивации ТМ в почвах, целесообразно сегментировать в следующие группы: 1) глиносодержание вещества, 2) гумусовые вещества, 3) фосфатные соединения, 4) известковые материалы, 5) отходы промышленных производств, 6) специально синтезированные вещества.

Глиносодержащие вещества давно находят масштабное и успешное применение в различных направлениях природоохранной деятельности человека. Среди этих веществ – в качестве мелиорантов, инактивации ТМ в почвах, чаще всего, используют: цеолит, глауконит, бентонит, а также апоки, палыгорскитовую глину и т.д. [161, 165, 201, 202, 313, 609]. Результаты свидетельствуют, что цеолиты являются самым часто используемым глиносодержащим мелиорантом инактивации чрезмерного содержания металлов [34, 41, 161, 312, 464, 542].

Распространенность цеолитов обуславливается высокой и селективной поглотительной способностью катионов. Важно отметить, что уникальные адсорбционные свойства этих глинистых минералов определяются особым строением кристаллической решеткой, которая характеризуется развитой внутренней поверхностью и строго определенными размерами «входных окон». Следовательно, цеолиты представляют собой «молекулярные сита», способные извлекать из смеси ионы определенного размера. Как результат, в их адсорбционную плоскость могут проникать лишь те ионы, размер которых меньше кристаллического окна (т.е. большинство металлов-поллютантов) [392, 608, 652, 706].

Проведенные исследования показали высокую эффективность цеолитов, как активных прямых инактиваторов ТМ в антропогенно-загрязненных почвах (табл. 5.2). Так, в дозах 10-30 т/га эти мелиоранты в течение первого года использования, уменьшали содержание подвижных форм металлов до уровня 50-60 %, по сравнению с условным контролем. Помимо дозы внесения, успешность применения цеолитов также определяется величиной помола этого мелиоранта.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Таблица 5.2

Сравнительная эффективность применения глиносодержащих веществ для активной прямой инактивации ТМ в почвах

Мелиорант, доза, ссылка	Почва Метод	Форма металлов, экстрагент	Содержание металлов относительно контроля, % (контроль=100 %)						
			Fe	Mn	Zn	Ni	Cu	Pb	Cd
Цеолиты, 10 т/га, [34]	НУ	Подвиж., 1 N HCl	-	-	90	-	-	90	85
	Лабор-модель								
Цеолит химич., 10 т/га, [464]	Чер-обък.	Л-подвиж., AcNH ₄ рН 4.8	85	210	150	90	100	135	85
	Вег-микрод.	Обмен., 1 N HCl	60	95	115	100	85	80	110
Цеолит природ., 10 т/га, [464]	Чер-обък.	Л-подвиж., AcNH ₄ рН 4.8	75	155	140	80	95	115	85
	Вег-микрод.	Обмен., 1 N HCl	60	80	115	90	80	80	105
Цеолит, 10-30 т/га, [481]	Чер-обък.	Подвиж., AcNH ₄ рН 4.8	-	-	-	-	70	-	60
	Лабор-модель								
Глауконит, 13 т/га, [583]	Чер-обък.	Подвиж., НУ	-	-	35	40	45	60	65
	Пол-мелкод.								
Глауконит, 20 т/га, [295, 312, 313]	Чер-обък.	Обмен., 1 N AcNH ₄	-	-	85	-	-	65	-
		Комплекс., 1 % EDTA в AcNH ₄ – 1 N AcNH ₄	-	-	30	-	-	80	-
	Пол-мелкод.	С.-сорб., 1 N HCl – 1 N AcNH ₄	-	-	30	-	-	90	
Бентонит суспензия, 10 %, 2 м ³ /м ² [2]	Тезозем	НУ	-	-	70	80	40	40	80
	Пол-мелкод.								
Бентонит суспензия, 30 %, 2 м ³ /м ² [2]	Тезозем	НУ	-	-	30	20	25	10	40
	Пол-мелкод.								

Примечания. Почва: чер-обък. – чернозем обыкновенный. Метод: лабор-модель. – лабораторно-модельный, вег-микрод. – вегетационный микроделяночный, пол-мелкод. – полевой мелкоделяночный. Формы металлов: Подвиж – подвижные, л-подвиж. – легкоподвижные, обмен. – обменные комплекс. – комплексные, спец.-сорб. – специфически сорбционные. НУ – не указано. Прочерк обозначает отсутствие данных.

Г Л А В А 5. Оптимизация содержания ТМ в почвах Кривбасса

Исследования М.С. Панина, А.М. Баировой [366] показали, что измельчение цеолитов до размеров 0,2 мм, в сравнении с фракцией 2,0 мм, на 15-25 % увеличивает поглощение свинца. Однако в ряде случаев, применение цеолитов обуславливало увеличение содержания ТМ в загрязненных почвах. Внесение цеолитов в низких дозах 10 т/га увеличивало содержание подвижных форм некоторых металлов на 110-150 % [464]. Важно подчеркнуть, что внесение цеолитов оказывает, исключительно, позитивно влияние на свойства почвы. В публикациях отмечались положительные последствия применения цеолитов [10, 481, 529].

К положительным эффектам цеолитов, как активных прямых инактиваторов ТМ в почвах, следует отнести: устойчивый позитивный результат – за счет уменьшения содержания подвижных форм металлов, положительное влияние на показатели почвенного плодородия, сохранение педогеохимической активности в течение достаточно длительного времени. Одновременно в ряде случаев отмечаются и негативные моменты применения цеолитов: возможность дополнительного привнесения загрязнителей, поглощение – вместе с металлами, ионов калия, кальция, аммония и некоторых микроэлементов. Высокие дозы внесения повышают себестоимость мероприятий (особенно на территориях, значительно удаленных от природных месторождений этого минерала) [41, 295]. Кроме того, при низких дозах внесения цеолита (около 10 т/га), возможно повышение концентраций подвижных форм некоторых металлов [464]. Также необходимо отметить, что цеолиты малоэффективны для инактивации подвижных форм свинца [366].

Исследования последних лет показали достаточно высокую эффективность использования, в качестве активного прямого инактиватора антропогенных ТМ, глауконита [218, 273, 312, 313, 374]. Так, внесение 13 т/га этого мелиоранта уменьшало содержание подвижных форм металлов до уровня 35-55 % – относительно контроля (табл. 5.2). Увеличение дозы до 25 т/га обуславливало снижение концентраций подвижных форм ТМ до 30 %, по сравнению с немелиорируемыми образцами. В публикациях нет прямых указаний на положительное влияние глауконита на свойства и режимы почвы. Однако, по аналогии с цеолитом, можно предположить наличие такого эффекта.

В исследованиях Л.А. Абаевой и Е.А. Борисовской [2] показана возможность применения бентонитовых глин Никопольского месторождения (около 100 км от Криворожья) для поглощения ТМ в технозомах. Авторами отмечается, что нанесение $2,0 \text{ м}^3$ на 1 м^2 поверхности почвы 10 % суспензии бентонита, с последующим ее удалением, уменьшало содержание ТМ до уровня 40-80 % – по сравнению с контролем.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Увеличение концентрации суспензии до 30 % значительно повышало инактивационный эффект (табл. 5.2). Применение бентонита в дозах 10-30 т/га положительно повлияло на азотный, фосфатный, калийный режимы и биологическую активность чернозема южного [3].

Гумусовые вещества играют, исключительно, важную роль в функционировании как педосферы, так и биосферы. Кроме этого, эти вещества широко используются в различных аспектах жизнедеятельности человека. В последнее время очень актуальным стало применение гумусовых веществ в разнообразных природоохранных технологиях, что обуславливается их структурно-функциональной организацией.

Гумусовые вещества представляют собой условную группу высокомолекулярных органических соединений, естественным образом накапливающихся в биокосных системах и продуктах их трансформации (почве, торфе, сапропеле, угле, горючих сланцах и т.д.). Как известно, гумус – это природный полимер, состоящий из алифатических и ароматических фрагментов, а также функциональных групп (в основном карбоксильных и фенольных). Именно наличие этих групп и предопределяет образования прочных связей гумуса с катионами ТМ [357, 608, 702, 706].

В современных технологиях оздоровления загрязненных почв (табл. 5.3) гумусовые вещества, обычно, применяются в виде относительно чистых соединений (гуматов, гуминовых препаратов), минералов (торф), отходов агропроизводства (навоз, помет), специально приготовленных композиций (биогумус, ограно-минеральные удобрения).

Многочисленные исследования применения гуматов, как инактиваторов антропогенных ТМ в почвах, свидетельствуют о стабильных и позитивных результатах [221, 229, 410, 412, 500, 525, 678]. Положительный эффект (табл. 5.3) был получен при использовании гуминовых препаратов, которые обусловили уменьшение количества металлов до 10-15 % – в сравнении с необработанными образцами. Внесение гумата аммония в дозе 2 т/га уменьшило содержание ТМ до 30-60 %. Увеличение дозы мелиоранта до 50 т/га выявило еще большую инактивацию металлов – до 15-25 %. В то время, как применение гуматов натрия в количестве 0,3 т/га уменьшило содержание металлов лишь до 55-75 %.

Как известно, торф – это органогенная горная порода, которая образуется в результате отмирания и неполного распада растений – в условиях повышенного увлажнения и недостаточного количества кислорода. Эффективность применения торфа практически проверена в: сельском и лесном хозяйстве, озеленении городов и фиторекультивации техногенных ландшафтов. Наличие в торфе гуминовых кислот делает его перспективным и для оздоровления почв, загрязненных ТМ [370, 608, 652, 702].

Сравнительная эффективность применения гумусовых веществ для активной прямой инактивации ТМ в почвах

Мелиорант, доза, ссылка	Почва	Форма металлов, экстрагент	Содержание металлов относительно контроля, % (контроль=100 %)						
			Fe	Mn	Zn	Ni	Cu	Pb	Cd
Гумат аммония, 2-50 т/га [50]	НУ	НУ	40	–	60	55	30	–	–
	Лабор-модель.		20	–	10	10	25	–	–
Гумат натрия, 0,3 т/га [466]	Чер-обыкн.	Л-подвиж., AcNH ₄ рН 4.8	–	–	75	–	–	–	55
	Пол-мелкод.		–	–	–	–	–	–	–
Гумин. препараты, НУ [267]	НУ	НУ	10	–	75	–	15	–	–
	Лабор-модель.		–	–	–	–	–	–	–
Верховой торф, 2-100 т/га [57]	НУ	НУ	90	–	–	20	90	–	–
	Лабор-модель.		30	–	–	10	10	–	–
Навоз, 50 т/га [295, 312, 313]	Чер-обыкн.	Обмен., 1 N AcNH ₄	–	–	75	–	–	60	–
		Комплекс., 1 % EDTA в AcNH ₄ –1 N AcNH ₄	–	–	50	–	–	60	–
	Пол-мелкод.	С-сорб., 1 N HCl – 1 N AcNH ₄	–	–	40	–	–	75	–
Птичий помет, 16 т/га [583]	Чер-обыкн.	Подвиж., НУ	–	–	60	60	60	70	70
	Пол-мелкод.		–	–	60	–	–	65	50
Биогумус, 0,1 т/га [587]	Чер-обыкн.	Подвиж., AcNH ₄ рН 4.8	–	–	–	–	80	–	70
	Пол-мелкод.		–	–	–	–	–	–	–
Биогумус, 10-30 т/га [481]	Чер-обыкн.	Подвиж., AcNH ₄ рН 4.8	–	–	–	–	80	–	70
	Лабор-модель		–	–	–	–	–	–	–
ОМУ 0,15 т/га [587]	Чер-обыкн.	Подвиж., AcNH ₄ рН 4.8	–	–	70	–	–	70	50

Примечания. ОМУ – органоминеральное удобрение. Почва: чер-обыкн. – чернозем обыкновенный. Метод: лабор-модель. – лабораторно-модельный, вег-микрод. – вегетационный микроделяночный, пол-мелкод. – полевой мелкоделяночный. Формы металлов: Подвиж – подвижные, л-подвиж. – легкоподвижные, обмен. – обменные комплекс. – комплексные, спец.-сорб. – специфически сорбционные. НУ – не указано. Прочерк – отсутствие данных.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Внесение верхового торфа в минимальном количестве (2 т/га) незначительно уменьшило содержание металлов в почвах: до 90 % относительно необработанных образцов (табл. 5.3). Увеличение дозы внесения мелиоранта до 100 т/га выявило больший эффект – количество металлов уменьшилось до уровня 10-30 %.

Современное агропроизводство генерирует значительное количество органических отходов, требующих утилизации. Поэтому расширение спектра их использования весьма актуально. Полученные результаты (табл. 5.3) свидетельствуют, что внесение в черноземы обыкновенные 16 т/га птичьего помета уменьшило содержание металлов до значений 60-70 %. Применение навоза крупного рогатого скота в дозах 50 т/га уменьшило количество подвижных форм металлов в черноземах обыкновенных до 45-55 %. Специально приготовленные гумусосодержащие композиции успешно используются как органические удобрения и мелиоранты почв. Как показали исследования, эти реагенты также могут быть использованы и для инактивации почвенных загрязнителей [43, 56]. Так, внесение 0,1 т/га биогумуса способно уменьшить количество подвижных форм металлов в черноземах обыкновенных до уровня 50-65 %, относительно необработанных образцов. Применение 0,15 т/га органо-минеральных удобрений на этих же почвах снизило концентрации металлов до 50-70 %.

Фосфатные соединения в последнее время активно используются для оптимизации различных объектов окружающей среды (поверхностных и грунтовых вод, техногенных субстратов, загрязненных почв). Ибо, как известно, катионы поллютантов, взаимодействуя с анионами фосфорных кислот, образуют труднорастворимые соединения и поэтому транслокализуются в малоактивную форму [14, 652, 702]. Применение фосфатных соединений на загрязненных территориях характеризуется разновекторными результатами (табл. 5.4). Так, внесение в черноземы обыкновенные гипса – в незначительной дозе 10 т/га, обусловило уменьшение подвижных форм металлов до уровня 60-85 % относительно контроля (необработанных образцов). Одновременно для некоторых металлов в этом опыте выявлено незначительное увеличение их количества – до 110-115 %. Внесение в черноземы обыкновенные 10 т/га фосфогипса обусловило исключительно позитивные результаты: имело место только уменьшение количества металлов до 50-60 %. Увеличение дозы фосфогипса до 200 т/га не привело к сверхожидаемым результатам.

Известковые материалы успешно применяются в различных видах деятельности человека, где актуально регулирование кислотности почвенного режима почвы – с учетом потребностей культурфитоценозов (агропроизводстве, лесном хозяйстве, озеленении).

Г Л А В А 5. Оптимизация содержания ТМ в почвах Кривбасса

Таблица 5.4

Сравнительная эффективность фосфатных соединений и известковых материалов для активной прямой инaktivации ТМ в почвах

Мелиорант доза, ссылка	Почва Метод	Форма металлов, экстрагент	Содержание металлов относительно контроля, % (контроль=100 %)						
			Fe	Mn	Zn	Ni	Cu	Pb	Cd
Фосфатные соединения									
Гипс, 10 т/га [464]	Чер об-к.	Л-подвиж., AcNH ₄ pH 4.8 Обмен., 1 N HCl	10	120	115	90	100	125	80
	Вег-микрод.		60	85	115	95	85	75	95
Фосфогипс 10 т/га [583]	Чер-об-к.	Подвиж., НУ	–	–	15	50	45	60	65
	Пол-мелкод.								
Фосфат, 200 т/га [606]	НУ	НУ	–	–	70	–	–	70	55
	Лаб-модель.								
Известковые материалы									
Известь, 3.2 т/га [129]	Сер-лес.	Подвиж., 1 M AcNH ₄	130	170	40	30	125	65	65
	Лаб-модель								
Известь, 10 т/га [464]	Чер-об-к.	Л-подвиж., AcNH ₄ pH 4.8 Обмен., 1 N HCl	70	150	135	90	100	135	75
	Вег-микрод.		45	75	105	95	90	75	95
Мел, 0.15 т/га [587]	Чер-об-к.	Подвиж., AcNH ₄ pH 4.8	–	–	75	–	–	80	60
	Пол-мелкод.								
Мел, 2.3 т/га [129]	Сер-лесная	Подвиж., 1 M AcNH ₄	220	135	65	60	150	95	95
	Лаб-модель.								
Мел, 25 т/га [295, 312, 313]	Чер-об-к.	Обмен., 1 N AcNH ₄	–	–	65	–	–	50	–
		Комплекс., 1 % EDTA в AcNH ₄ – 1 N AcNH ₄	–	–	30	–	–	75	–
	Пол-мелкод.	С-сорб., 1 N HCl– 1 N AcNH ₄	–	–	35	–	–	40	–
Мел, 50 т/га [295, 312, 313]	Чер-об-к.	Обмен., 1 N AcNH ₄	–	–	55	–	–	35	–
		Комплекс., 1 % EDTA в AcNH ₄ – 1 N AcNH ₄	–	–	30	–	–	70	–
	Пол-мелкод.	С-сорб., 1 N HCl– 1 N AcNH ₄	–	–	60	–	v	40	–

Примечания. Почва: чер-об-к. – чернозем обыкновенный. Метод: лаб-модель. – лабораторно-модельный, вег-микрод. – вегетационный микроделяночный, пол-мелкод. – полевой мелкоделяночный. Формы металлов: Подвиж – подвижные, л-подвиж. – легкоподвижные, обмен. – обменные комплекс. – комплексные, с-сорб. – специфически сорбционные. НУ – не указано. Прочерк обозначает отсутствие данных.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

В последнее время известковые материалы используются и при решении природоохранных проблем: для уменьшения фитотоксичности загрязненных почв и техногенных субстратов [248, 609, 626]. Известь оказывает разнонаправленное воздействие на содержание подвижных форм ТМ (табл. 5.4). Внесение 3.2 т/га мелиоранта уменьшило концентрации цинка и никеля (до 30-40 %, в сравнении с контролем), а также свинца и кадмия (до 65 %). Одновременно, выявлено повышенное количество железа, марганца и меди (до 130-170 %). Увеличение дозы известки до 10 т/га не изменило общих закономерностей инактивации металлов.

Внесение мела в загрязненные почвы показало уменьшение количества подвижных форм ТМ. При этом, максимальная инактивация металлов (до 30-40 % относительно необработанных образцов) закономерно выявлена при значительных дозах этого мелиоранта (50 т/га). В отдельных случаях отмечается увеличение количества подвижных форм некоторых металлов.

Фосфатные соединения и известковые материалы, как неоднократно отмечалось, оказывают, исключительно, положительное влияние на плодородие почвы. В первую очередь, следует отметить благоприятное воздействие этих реагентов на показатели кислотно-щелочных режимов почвы и ее засоленность. Этот факт заслуживает внимания при выборе мелиорантов для активной прямой инактивации ТМ в почвах Кривбасса. Также необходимо отметить, что фосфатные соединения и известковые материалы, в большинстве случаев, малорастворимы в почвенных условиях. Поэтому, целесообразно осуществлять осеннее внесение этих мелиорантов.

Отходы промышленных производств, теоретически и, в первом приближении, можно рассматривать перспективными субстратами для оптимизации и оздоровления техногенных ландшафтов, девастованных земель, загрязненных территорий. Наличие значительного количества уже накопленных отходов, впечатляющие объемы их ежегодного образования, минимальная удаленность отходов от мест их возможного применения, относительная их дешевизна, а также необходимость их утилизации, весьма актуализируют научные исследования в этом перспективном направлении [15, 155, 613, 674, 685, 700].

Отходы промышленных производств оказывают разнонаправленное воздействие на содержание подвижных форм ТМ в почвах (табл. 5.5). При незначительных дозах внесения в серые лесные почвы красного шлама (2.2 т/га), флюсового известняка (3.5 т/га), цементной пыли (3.7 т/га) произошло уменьшение концентраций цинка, свинца и кадмия до уровня 33-90 % – относительно необработанных образцов.

**Сравнительная эффективность применения
отходов производства и специально синтезированных веществ
для активной прямой инактивации ТМ в почвах**

Мелиорант доза, ссылка	Почва Метод	Форма металлов, экстрагент	Содержание металлов относительно контроля, % (контроль=100 %)						
			Fe	Mn	Zn	Ni	Cu	Pb	Cd
Отходы промышленных производств									
Красный шлак, 2,2 т/га [129]	Сер–лес.	Подвиж. 1 М АсNH ₄	290	75	90	115	125	65	65
	Лаб– модель.								
Флюсовый известняк, 3,5 т/га [129]	Сер–лес.	Подвиж., 1 М АсNH ₄	180	50	75	100	125	80	33
	Лаб– модель.								
Цементная пыль, 3,7 т/га [129]	Сер–лес.	Подвиж., 1 М АсNH ₄	390	235	65	60	200	60	95
	Лаб– модель.								
Специально синтезированные вещества									
Сульфат железа, 2,4 т/га [693]	Чер–обык.	Л– подвиж., АсNH ₄ рН 4.8	–	–	60	–	60	–	65
		Обмен., 1 N HCl	–	–	75	–	70	–	60
	Пол– мелкод.	Обмен., 1 N HCl	–	–	20	–	–	35	25
Карбонат калия, НУ [375, 587]	Чер–обык.	Подвиж., АсNH ₄ рН 4.8	–	–	40	–	–	40	35
	Пол– мелкод.								
Сульфид калия, НУ [375, 587]	Чер–обык.	Подвиж., АсNH ₄ рН 4.8	–	–	40	–	–	40	35
	Пол– мелкод.								

Примечания. Почва: чер-обык. – чернозем обыкновенный. Метод: лаб-модель. – лабораторно-модельный, вег-микрод. – вегетационный микроделяночный, пол-мелкод. – полевой мелкоделяночный. Формы металлов: Подвиж – подвижные, л-подвиж. – легкоподвижные, обмен. – обменные комплекс. – комплексные, с.-сорб. – специфически сорбционные. НУ – не указано. Проверк обозначает отсутствие данных.

Одновременно, при использовании этих мелиорантов, имело место увеличение содержания других металлов: железа до 390 %, меди до 200 %. При этом для марганца и никеля, статистически достоверно, наличие двух разновекторных процессов: активации и инактивации металлов.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Механизм действия отходов производств, как инактиваторов ТМ в почвах, до сих пор остается дискуссионным. Основываясь на данных состава исследованных отходов производств, можно предположить, что процессы иммобилизации металлов в почвах осуществляются в результате: сорбции глинистыми минералами, образования труднорастворимых соединений (фосфатов карбонатов), окклюзии на поверхности оксидов алюминия [357, 596, 706, 714, 729]. Кроме того, остается нерешенным вопрос о возможных негативных последствиях для почвы после попадания в нее отходов промышленных производств. Также необходимо отметить, что отсутствуют доказанные положительные последствия для почвы применение таких «мелиорантов» (за исключением «пескования»).

Специально синтезированные вещества представляют собой условную группу реагентов, которые ранее не применялись для почвы. Однако, как показала практика, применение именно этих веществ очень эффективно для оздоровления загрязненных почв. Полагается, что основным механизмом действия таких реагентов является образование труднорастворимых соединений с участием металлов-загрязнителей. С этой целью используются в основном, сульфаты, сульфиды и карбонаты. При этом, в соединениях катион представлен биофильными элементами, обычно это калий и/или микроэлемент [12, 587, 693, 719].

Установлено, что применение специально синтезированных веществ обуславливает только инактивацию ТМ в почвах (табл. 5.5). Так, внесение сульфата железа в черноземы обыкновенные уменьшило количество металлов до уровня 25-35 %, в сравнении с необработанными образцами. Применение карбонатов и сульфатов калия в черноземах обыкновенных выявило практически одинаковый эффект инактивации – до 35-40 % относительно контроля [375, 587, 693].

Малочисленность исследований по использованию специально синтезированных веществ, в качестве мелиорантов антропогенно загрязненных территорий, не позволяет утверждать о наличии/отсутствии негативных последствий для самой почвы. Можно предположить, что такие последствия для почвенных свойств будут минимальны: анионы этих реагентов, образуя с металлами малорастворимые соединения, будут исключены из дальнейших педогеохимических превращений. Катионы реагентов, представленные биофильными элементами и/или микроэлементами, положительно повлияют на плодородие почвы.

Комбинированные мелиоранты рассматриваются, как перспективный способ оздоровления загрязненных почв. При этом, наиболее распространены двухкомпонентные комбинации мелиорантов, при обязательном участии гумусовых веществ [295, 312, 313, 464, 466, 468].

ГЛАВА 5. Оптимизация содержания ТМ в почвах Кривбасса

В комбинированных мелиорантах гумусовые реагенты последовательно компоновались с глинистыми веществами, фосфатными соединениями, известковыми материалами и специально синтезированными веществами. К слову, в проанализированных научных публикациях не выявлено комбинаций «гумусовые вещества – отходы промышленных производств». Как нами полагается, ввиду значительных финансовых и организационных затрат научных изысканий, число известных случаев исследований эффективности трехкомпонентных комбинаций мелиорантов, незначительно. Также необходимо отметить, что гумусовые вещества являются обязательными составляющими таких комбинаций (табл. 5.6).

Ранее проведенными исследованиями установлено, что совместное использование гумусовых и глиносодержащих веществ, обуславливает очень существенную инактивацию ТМ в почвах при всех вариантах опытов. При этом самым эффективным способом оздоровления выявилось применение компоста, состоящего из птичьего помета и глауконита (1:1). Использование этого мелиоранта снизило содержание подвижных форм металлов в черноземах обыкновенных до значений 20-35 %, относительно контроля (необработанных образцов почвы). Совместное внесение глауконита (25 т/га) и навоза (50 т/га) также обуславливало уменьшение концентраций металлов до уровня 30-75 %.

Применение компоста, составленного из равных частей птичьего помета и фосфогипса (комбинация гумусовые вещества + фосфатные соединения), уменьшило в черноземах обыкновенных содержание подвижных форм: цинка – до 25 %, никеля и меди – до 55 %, свинца и кадмия – до 65 %, в сравнении с контролем. Оптимальным вариантом комбинации «гумусовые вещества - известковые материалы» было совместное внесение навоза и мела (по 50 т/га) в черноземы обыкновенные. Такой мелиорант обусловил инактивацию ТМ до уровня 35-35 %, в сравнении с контролем (табл. 5.6).

Использование трехкомпонентных мелиорантов инактивации ТМ – в виду совместного присутствия и действия трех факторов, которые мобилизируют поллютанты, перспективно для оздоровления техногенно-загрязненных почв. Установлено, что внесение в черноземы обыкновенные компоста, состоящего из птичьего помета, фосфогипса и глауконита, (1:1:1) уменьшило содержание подвижных форм: цинка – до 20 %, никеля и свинца – до 30-35 %, меди и кадмия – до 40 %, относительно загрязненных образцов (табл. 5.6). Особое направление оздоровления почв составляют опыты по использованию минеральных удобрений (NPK) – в качестве фактора усиления эффекта действия мелиорантов. Также анализировался и способ внесения мелиорантов и удобрений в почву.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Таблица 5.6

Сравнительная эффективность применения комбинированных мелиорантов для активной прямой инактивации ТМ в почвах

Мелиорант доза, ссылка	Почва Метод	Форма металлов, экстра- гент	Содержание металлов относительно контроля, % (контроль=100 %)						
			Fe	Mn	Zn	Ni	Cu	Pb	Cd
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Глиносодержащие вещества + гумусовые вещества									
Глауконит, 25 т/га Навоз, 50 т/га [295, 312, 313]	Чер-обык.	Обмен., 1 N AcNH ₄	-	-	75	-	-	55	-
		Комплекс., 1 % EDTA в AcNH ₄ - 1 N AcNH ₄	-	-	40	-	-	30	-
	Пол-мелкод.	С-сорб., 1 N HCl - 1 N AcNH ₄	-	-	40	-	-	65	-
Птичий помет, глауконит (1:1), НУ [583]	Чер-обык.	Подвиж. НУ	-	-	25	30	30	35	35
	Пол-мелкод.								
Гумусовые вещества + фосфатные соединения									
Птичий помет, фосфогипс (1:1), НУ [583]	Чер-обык.	Подвиж., НУ	-	-	25	55	55	60	70
	Пол-мелкод.								
Гумусовые вещества + известковые материалы									
Мел, 25 т/га Навоз, 50 т/га [295, 312, 313]	Чер-обык.	Обмен., 1 N AcNH ₄	-	-	45	-	-	45	-
		Комплекс., 1 % EDTA в AcNH ₄ - 1 N AcNH ₄	-	-	30	-	-	25	-
	Пол-мелкод.	С-сорб., 1 N HCl - 1 N AcNH ₄	-	-	30	-	-	55	-
Мел, 50 т/га Навоз, 50 т/га [295, 312, 313]	Чер-обык.	Обмен., 1 N AcNH ₄	-	-	30	-	-	35	-
		Комплекс., 1 % EDTA в AcNH ₄ - 1 N AcNH ₄	-	-	35	-	-	5	-
	Пол-мелкод.	С-сорб., 1 N HCl - 1 N AcNH ₄	-	-	40	-	-	40	-
Гумат Na, 0,3 т/га Известь 5,0 т/га [466]	Чер-обык.	Л-подвиж., AcNH ₄ рН 4.8	-	-		-	-	-	50
	Пол-мелкод.								

Г Л А В А 5. Оптимизация содержания ТМ в почвах Кривбасса

Продолжение таблицы 5.6

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Сульфат железа, 0,5 т/га Биогумус, 2,0 т/га [19, 468]	Чер-обык.	Л-подвиж., AcNH ₄ pH 4.8	–	–	25	–	–	40	30
	Пол-мелкод.	Обмен., 1 N HCl	–	–	20	–	–	35	25
Сульфат железа, 1,0 т/га Биогумус, 6,0 т/га [19, 468]	Чер-обык.	Л-подвиж., AcNH ₄ pH 4.8	–	–	35	–	–	55	50
	Пол-мелкод.	Обмен., 1 N HCl	–	–	30	–	–	55	40
Сульфат железа, 3,0 т/га Биогумус, 6,0 т/га [19, 468]	Чер-обык.	Л-подвиж., AcNH ₄ pH 4.8	–	–	45	–	–	50	70
	Пол-мелкод.	Обмен., 1 N HCl	–	–	45	–	–	45	65
Трехкомпонентные мелиоранты									
Гумат Na, 0,3 т/га Супер-фосфат, 0,24 т/га Известь, 5,0 т/га [18, 378]	Чер-обык.	Л-подвиж., AcNH ₄ pH 4.8	–	–	–	–	–	–	55
	Пол-мелкод.								
Птичий помет, Фосфогипс, Глауконит (1:1:1), НУ [583]	Чер-обык.	Подвиж., НУ	–	–	20	30	40	35	40
	Пол-мелкод.								
Гумат Na, 0,3 т/га Супер-фосфат, 0,24 т/га Навоз, 60 т/га [466]	Чер-обык.	Л-подвиж., AcNH ₄ pH 4.8	–	–	80	–	–	–	–
	Пол-мелкод.								
Мелиоранты + NPK									
Гипс, 10 т/га NPK, 0,06 т/га [464]	Чер-обык.	Л-подвиж., AcNH ₄ pH 4.8	55	110	150	70	85	140	150
	Вег-микрод.	Обмен., 1 N HCl	40	70	115	95	80	115	110
Гипс, 10 т/га NPK, 0,06 т/га Локально [464]	Чер-обык.	Л-подвиж., AcNH ₄ pH 4.8	40	120	145	65	75	120	145
	Вег-микрод.	Обмен., 1 N HCl	50	80	110	105	85	105	110

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

завершение таблицы 5.6

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Известь, 10 т/га NPK, 0,06 т/га [464]	Чер-обык.	Л-подвиж., AcNH ₄ pH 4.8	45	115	130	60	70	125	145
	Вег-микрод.	Обмен., 1 N HCl	45	80	115	95	75	100	110
Известь, 10 т/га NPK, 0,06 т/га локально [464]	Чер-обык.	Л-подвиж., AcNH ₄ pH 4.8	50	120	160	60	80	130	145
	Вег-микрод.	Обмен., 1 N HCl	50	75	115	95	80	110	110
Цеолит хим., 10 т/га NPK, 0,06 т/га [464]	Чер-обык.	Л-подвиж., AcNH ₄ pH 4.8	50	125	140	70	75	110	135
	Вег-микрод.	Обмен., 1 N HCl	50	70	115	90	80	100	110
Цеолит хим., 10 т/га NPK, 0,06 кг/га локально [464]	Чер-обык.	Л-подвиж., AcNH ₄ pH 4.8	95	130	105	115	290	110	115
	Вег-микрод.	Обмен., 1 N HCl	85	95	95	120	95	95	110
Цеолит природ., 10 т/га NPK, 0,06 т/га [464]	Чер-обык.	Л-подвиж., AcNH ₄ pH 4.8	105	130	110	125	95	120	105
	Вег-микрод.	Обмен., 1 N HCl	90	90	95	100	100	100	110
Цеолит природ., 10 т/га NPK, 0,06 т/га локально [464]	Чер-обык.	Л-подвиж., AcNH ₄ pH 4.8	95	120	115	125	110	110	105
	Вег-микрод.	Обменные, 1 N HCl	85	95	100	100	105	110	100

Примечания. Почва: чер-обык. – чернозем обыкновенный. Метод: лаб-модель. – лабораторно-модельный, вег-микрод. – вегетационный микроделяночный, пол-мелкод. – полевой мелкоделяночный. Формы металлов: Подвиж – подвижные, л-подвиж. – легкоподвижные, обмен. – обменные комплекс. – комплексные, с.-сорб. – специфически сорбционные. НУ – не указано. Прочерк обозначает отсутствие данных.

Полученные результаты, по совместному использованию мелиорантов и минеральных удобрений, показали наличие разновекторных процессов: инактивации и активации подвижных форм ТМ в почвах (табл. 5.6). При этом необходимо отметить, что в большинстве случаев преобладает процесс активации, содержание металлов повышается до 110-130 %, в сравнении с необработанными образцами. В этой связи можно предположить, что внесение минеральных удобрений, косвенным образом, усиливает педогеохимическую активность металлов.

Г Л А В А 5. Оптимизация содержания ТМ в почвах Кривбасса

Инновационные мелиоранты – это результат поиска новых эффективных способов оздоровления почв. При этом, основу таких мелиорантов составляют известные и комбинации реагентов. Сотрудниками ННЦ «Институт почвоведения и агрохимии им. А.Н. Соколовского» предложено использование сульфата железа с азотными и фосфорными удобрениями [373, 380]. Применение мелиорантов предполагает: уменьшение содержания в почвах и растениях кадмия, цинка, меди; увеличение урожая зерновых культур; положительные изменения показателей почвенного плодородия (содержание углерода, гумуса, коллоидных фракций).

Эффективные комбинации реагентов были предложены и апробированы Н.В. Заіменко, О.М. Слісаренко и В.М. Слісаренко. Осеннее внесение инновационного мелиоранта в составе силиката калия (45-50 %), трепела (28-30 %), сапропеля (3-5 %), диатомита (15-25 %), благоприятно повлияло на инактивацию металлов и свойства почвы [371]. Так, выявлено уменьшение содержания в почве подвижных форм металлов: меди – до 5 %, железа и свинца – до 10 %, цинка и никеля – до 15 %, в сравнении с необработанными образцами. При этом отмечаются положительные изменения в содержании: гумуса, элементов минерального питания. Кроме того, оптимизировались показатели: агрофизических и микробиологических характеристик почвы, кислотности почвы. Практически, аналогичные результаты были получены при апробировании другой смеси (сапропель 50 %, анальцим 30 %, трепел 20 %) [381].

Развитие нанотехнологий позволяет, коренным образом, модернизировать известные мелиоранты [246, 534]. В этой связи предлагается использовать наноконпозиционный сорбент, который состоит из гуминового вещества и магнетита (90:10 %). При этом, в мелиоранте наночастицы магнетита были имплантированы в гуматную матрицу. Установлено, что внесение наноконпозиционного сорбента (0,05 т/га) в загрязненные ТМ образцы (влияние автотранспорта), выявило существенное уменьшение всех исследованных показателей фитотоксичности почвы [429].

Весьма оригинальный способ инактивации ТМ в почвах был разработан А.И. Фатеевым и В.Л. Самохваловой [372]. Учеными, для детоксикации металлов в системе «Почва-растения», рекомендовано одновременно воздействовать и на почву (внесение инактиваторов органической и неорганической природы), и на растения (опрыскивание растений в фазе активного роста растворами микроэлементов, обуславливающих проявление антагонизма между поллютантами). При формировании смеси для опрыскивания, рекомендуется создание строго определенных соотношений концентраций металлов. Практическое применение этой идеи показало высокий результат инактивации ТМ в почвах.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Оптимальное соотношение «затраты-эффект мелиорантов», созданных на основе гуминовых кислот, предопределило разработку значительного числа коммерческих продуктов, запатентованных, и имеющих собственную торговую марку (Чистозем, Агросорб, Жизнедар, Гумми-90, Паугумус и т.д.) [41, 167, 500]. В большинстве случаев эффективность действия таких реагентов вполне закономерна и прогнозируема, что определяется соотношением компонентов и их характеристиками. Однако, широкомасштабное применение таких реагентов неразумно в виду необоснованно возросшей коммерческой стоимости.

Завершая рассмотрение эффективности мелиорантов, перспективных для прямой активной инактивации ТМ в почвах, считаем уместным более внимательно проанализировать результаты оздоровления загрязненных земель, которые максимально аналогичны Кривбассу. В этой связи следует обратить особое внимание на работы С.М. Крамарева и Т.Ф. Яковишиной (Институт зернового хозяйства УААН) [375, 587]. Авторами, как объект исследования, были использованы черноземы обыкновенные Эрастовской опытной станции, которая расположена в 75 км от северо-восточной окраины Криворожского региона. Учеными, в качестве мелиорантов, был применен достаточно широкий спектр реагентов: гумусовых веществ (биогурус, органо-минеральное удобрение, водный раствор гуминовых кислот с низинного торфа), известковые материалы (мел), специально синтезированные вещества (карбонаты и сульфиды калия). Проведенные исследования показали положительные результаты при использовании всех мелиорантов. Однако, внесение сульфидов и карбонатов калия (в 1,5 раза больше необходимого количества для полного связывания ТМ в почве), показало максимальную эффективность инактивации металлов. Содержание в почве подвижных форм свинца, цинка и кадмия снизилось до уровня 35-40 %, в сравнении с необработанными образцами. Важно отметить, что использование всех мелиорантов оказывало только позитивное влияние на показатели плодородия черноземов обыкновенных.

Особого внимания заслуживают результаты исследований по оздоровлению, искусственно загрязненных ТМ черноземов обыкновенных, в Днепропетровской области, проведенных М.М. Харитоновым [542]. Автором, в качестве мелиорантов применялись цеолит и глауконит в дозах – 10 т/га. Исследованиями автора установлено, что внесение в почву таких глиносодержащих веществ на 70-80 % повысило количество фитомассы тест-растений. Одновременно выявлено уменьшение концентрации металлов в растениях при внесении: цеолита – до уровня 50-90 %, глауконита – до 70-95 %, относительно контроля (без мелиорантов).

Г Л А В А 5. Оптимизация содержания ТМ в почвах Кривбасса

5.2.3.4 Экстракция. Рассмотренные ранее все направления оздоровления загрязненных почв (локализация, детоксикация, инактивация), по большому счету, лишь частично решают проблему чрезмерного содержания антропогенных ТМ. Металлы фактически остаются в пределах почвенного профиля, хотя существенно и ограничивается негативный эффект их действия на почвенную биоту, биогеоценозы и биосферу.

Вот почему так актуально внедрение технологий оздоровления почв, которые изначально нацелены на полное извлечение металлов-загрязнителей с почвы. В этой связи в современной научной литературе принято использовать термины «экстракция» (название технологии) и «транслокация» (способ реализации этой технологии) [224, 707, 725, 726, 728]. При этом, после применения технологий экстракции, проблема чрезмерного содержания металлов в почвах решается окончательно: т.е., совершенно исключается образование в почвах «временной бомбы» [59, 224, 728]. Учитывая механизмы действия, экстракция ТМ может быть реализована как: акваэкстракция, электроэкстракция и биоэкстракция.

Акваэкстракция предполагает транслокацию ТМ из загрязненных слоев почвы за пределы почвенного профиля с помощью воды и/или водных растворов специальных реагентов. Предполагается, что эта технология затрагивает не только металлы, находящиеся в жидкой фазе почвы, но и адсорбированные, ионно-обменные металлы твердой фазы почвы. Поэтому, акваэкстракция, с педогеохимической точки зрения, представляет собой искусственно смоделированное выщелачивание химических элементов. Также необходимо отметить, что во время акваэкстракции вместе с металлами из почвы, вымываются биофильные элементы – важнейшие составляющие почвенного плодородия [376, 392, 481, 608, 654, 706].

Успешность акваэкстракции ТМ обуславливается свойствами почвы, которая нуждается в оздоровлении. Поэтому вполне закономерно, что почвы легкого гранулометрического состава, с незначительным содержанием гумуса и минимальным количеством обменных оснований, будут максимально эффективно оздоравливаться методом акваэкстракции.

С целью повышения эффективности акваэкстракции ТМ из почв, в водный раствор дополнительно вносят вещества, которые способны значительно усилить химическое выщелачивание. В качестве таких реагентов обычно используют растворы: сильных минеральных кислот (соляной, азотной, серной) и их солей (хлориды/нитраты натрия, калия и кальция), слабых органических кислот и их солей (татратов и оксалатов), синтетических хелатирующих агентов и их производных (наиболее распространен этилендиаминтетраацетат натрия ЭДТА / Трилон-Б / Комплексон III) [59, 224, 376, 654, 666, 677, 687, 728].

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

В последнее время перечень реагентов акваэкстракции ТМ расширился за счет применения веществ, которые одновременно выщелачивают ТМ из почвы и минимально влияют на саму почву. К их числу относят: лимонную, щавелевую, винную и уксусную кислоты. Эти соединения являются продуктами метаболизма растений, представляют собой быстро разлагающиеся органические соединения [224, 677, 728]. К числу перспективных реагентов акваэкстракции ТМ также причисляют биологические поверхностно-активные вещества [59, 665, 677]. Эти соединения синтезируются живыми клетками и, поэтому, малотоксичны для самой почвы. Они сравнительно легко и быстро разлагаются в почвенных условиях. Кроме того, биологические поверхностно-активные вещества уменьшают поверхностное натяжение используемых растворов, стабилизируют эмульсии, способствуют пенообразованию [224, 707].

Среди биологических поверхностно активных веществ, как реагентов, которые значительно усиливают эффект акваэкстракции ТМ из почв, следует особо выделить биосурфактанты. Это особые органические соединения, которые, обладая высокими металлхелатирующими способностями, значительно повышают мобильность металлов в почвах и активизируют процессы выщелачивания [232, 675, 726].

Эффективность действия биосуфрактантов происходит за счет: 1) их высокого сродства с металлами; 2) значительной миграционной подвижностью комплексов «Металл-биосуфрактант» в почве (факторы миграции: устойчивость этих комплексов к агрегатированию и низкая степень их адсорбции при прохождении через пористые среды); 3) относительно непродолжительного существования реагентов в почве; 4) нетоксичности и неопасности реагентов для почвы и биоты. Кроме того, перспективность биосуфрактантов, как усилителей акваэкстракции ТМ в почвах, обуславливается: 1) природным происхождением этих соединений; 2) возможностью их получения за счет отходов производств; 3) высокой химической активностью в широком диапазоне педогеохимических условий. Однако, масштабное применение биосуфрактантов для акваэкстракции ТМ может быть ограничено высокой их стоимостью.

Важно подчеркнуть, что фактическое внедрение акваэкстракции ТМ из загрязненных почв может быть лимитировано условиями местности, где предполагается применение этой технологии. К числу таких характеристик местности, в первую очередь, следует отнести глубину расположения грунтовых вод. При близком их размещении (ближе 2-3 м от дневной поверхности) существует высокая вероятность поступления ТМ в грунтовые воды и последующей их миграцией на значительные расстояния. Такой вариант развития событий, в принципе, неприемлем.

Г Л А В А 5. Оптимизация содержания ТМ в почвах Кривбасса

Кроме того, на территориях, где сформировался выпотной тип водного режима почвы, также возможно «возвращение» антропогенных ТМ с глубоких горизонтов почвенного профиля на дневную поверхность. Это будет происходить за счет восходящего движения влаги (вместе с поллютантами) по почвенным капиллярам. Такой вариант развития событий также неприемлем.

Положительный результат акваэкстракции ТМ из загрязненных почв определяется количеством используемой воды и оптимальными концентрациями реагентов. Эффективное промывание загрязненной почвы, возможно при суммарном использовании рабочих растворов в количестве 20-80 % от массы верхнего слоя почвы. В пересчете для слоя почвы 0-20 см это составляет 400-1600 м³/га. При этом оптимальной нормой считается 40-60 % от массы этого слоя почвы (примерно, 600-1200 м³/га) [224, 284, 675, 726, 728]. Используемая для промывания вода, должна отвечать определенным критериям качества (не привносить дополнительное загрязнение металлами и не угнетать почвенное плодородие).

Данные о концентрациях реагентов в водных растворах, используемых для акваэкстракции, очень немногочисленны и весьма противоречивы. Так, однократное внесение в почву водного раствора стереоизомера этилендиамина диацетата ([S,S]-EDDS) в количестве 10 ммоль на 1 кг сухой почвы (что приблизительно составляет 5,8 кг/га) обусловило выщелачивание: Zn – до 5,5 %; Pb – 14,2 %; Cd – 24,5 [376]. Промывание почвы сапонином чая (7 % раствор, доза не указана) извлекло из почвы: Zn – 13,07 %; Cu – 8,75 %; Pb – 6,74 % Cd – 42,38 % [728]. Применение других биосуфрактантов также показало существенный эффект оздоровления почв. В случае однократного промывания загрязненной почвы удалялось Zn от 6 % до 35 %, Cu от 15 % до 65 %. При этом использовались 0,25-4,0 % растворы реагентов в сочетании с 1 % раствором NaOH и 0,7 % раствором HCl [232, 675].

Увеличение количества процедур промывания почвы (от 5 до 10), закономерно, усилило процессы выщелачивания металлов. При этом акваэкстракции ТМ из почвы составили: Zn – до 80-100 %; Ni – 55-65 %; Cu – 65-70 %; Pb – 60 %; Cd – 85-90 %. Экспертами подчеркивается, что для повышения эффективности оздоровления почвы необходимо поддерживать значения кислотности рабочих растворов реагентов в строго определенном диапазоне [224, 232, 675, 709, 728]. Также необходимо отметить, что в большинстве доступных публикаций отсутствуют прямые данные о количестве вносимых биосуфрактантов. Однако, основываясь на определенной научной традиционности, можно предположить, что оптимальная норма внесения рабочего раствора должна составлять 500-700 м³/га.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Завершая рассмотрение акваэкстракции ТМ из почвы, как направления оздоровления почвы в полевых условиях, уделим внимание положительным и отрицательным сторонам этой технологии. Положительной стороной технологии акваэкстракции является: практически полное удаление металлов за пределы почвенного профиля (отсутствуют предпосылки формирования в почве «временной бомбы»); относительная простота реализации технологической схемы (организационная несложность, а также возможность использования уже имеющейся техники и агрегатов); малозатратность и высокая эффективность (при правильном подборе реагентов и дозе внесения рабочих растворов из почвы удаляется до 95-99 % антропогенных металлов).

К числу негативных аспектов акваэкстракции ТМ из почвы, имеет смысл отнести следующее. Как нами ранее отмечалось, возможность использования этой технологии ограничивается глубиной залегания грунтовых вод и типом водного режима почвы. Так, в случае высокого уровня залегания грунтовых вод (менее 3 м) и выпотного типа водного режима не целесообразно применение акваэкстракции ТМ (в виду высокой вероятности загрязнения грунтовых вод и поверхностных горизонтов почвы).

Важно отметить, что после проведения акваэкстракции ТМ возможны негативные явления в почвах: изменение кислотно-щелочного и окислительно-восстановительного режимов; разрушение почвенных агрегатов и почвенной структуры; вымывание тонкодисперсных компонентов почвы (минералов и органических соединений); деградация почвенного поглощательного комплекса, подавление биотической активности почвы [224, 675, 677, 707, 728]. При этом степень и направленность проявления этих процессов зависят от нормы промывания и, особенно, от химических характеристик дополнительных реагентов – усилителей выщелачивания. Однако, при разумном подборе количества и состава рабочего раствора могут быть сведены к минимуму нежелательные последствия для почвы – после внедрения технологий акваэкстракции ТМ.

Электроэкстракция предполагает изъятие антропогенных ТМ из почвы за счет действия химических реакций, которые подчиняются электрокинетическим закономерностям. Принципиально эта технология основана на направленном движении металлов при наличии внешнего электрического поля. При этом участок загрязненной почвы, подлежащий оздоровлению, находится между двумя электродами: (катодом и анодом), которые подключены к источнику постоянного тока. Перенос металлов в увлажненной почве происходит за счет реакций электромиграции, электроосмоса, электрофореза, диффузии (частично), а также осмотического и конвективного движения жидкости [58, 59, 228, 273, 598, 600, 708, 709].

Г Л А В А 5. Оптимизация содержания ТМ в почвах Кривбасса

Принципиальными изначальными условиями успешного проведения электроэкстракции являются: факт движения поллютантов в электрическом поле (для ТМ это выполнимо), возможность удаления/утилизации католита, который накапливается во внешнем контуре очистки (технологически выполнимо, но затратно) [228, 273, 683]. Эффективность электроэкстракции металлов непосредственно связана с подвижностью этих поллютантов в самой почве. Поэтому важнейшим компонентом технологии является достаточное увлажнение почвы. В ряде случаев, рекомендуется использовать специальные растворы, которые увеличивают маспоток загрязнителей во внешнем электрическом поле [273, 274].

В публикациях отмечается, что интенсивность маспотоков ТМ в электрическом поле связано с электрохимическими свойствами самой почвы, физико-химическими характеристиками металлов, химическими особенностями увлажняющего раствора [260, 683, 708, 709]. Величина маспотоков во многом детерминирована содержанием гумуса в почве, а также ее гранулометрическим и минералогическим составами. Эти показатели, совместно с другими свойствами почвы, в совокупности и определяют пористость почвы, а также характер извилистости почвенных пор. Кроме того, по мнению экспертов, одним из определяющих факторов интенсивности маспотоков ТМ, является химический состав почвы, который регулирует ее кислотно-щелочную буферность. Именно он предопределяет: возникновение кислого и щелочного фронтов в приэлектродных областях, встречное движение этих фронтов, интегральное воздействие на подвижность металлов в электрическом поле [228, 260].

В большинстве публикаций, которые касаются различных аспектов электроэкстракции ТМ из почв, рассматривается, преимущественно, использование этой технологии вне территории загрязнения (*ex situ*). Это вполне закономерно, т.к. электроэкстракция металлов из почв предполагает использование сложного технологического оборудования. Вместе с тем, отмечается вполне успешное применение такого направления оздоровления почв, непосредственно, в полевых условиях (*in situ*). Согласно данным ранее проведенных исследований, за цикл оздоровления (от 1 до 6 часов), посредством электроэкстракции, с загрязненных почв, извлекалось от 0,4 до 8,2 % предварительно внесенных металлов [228, 274].

В доступной научной литературе отсутствуют данные об отрицательном влиянии методов электроэкстракции ТМ на ведущие почвенные свойства. Но, можно предположить, что в результате использования этой технологии может произойти временное изменение на отдельных участках почвенного профиля кислотно-щелочного и окислительно-восстановительного режимов.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Однако, в течение двух-трех суток, за счет регенерационных способностей почвы, произойдет восстановление показателей этих режимов в естественные интервалы. Этот факт, по нашему мнению, является существенным положительным моментом электроэкстракции ТМ из почвы. Кроме того, эта технология – за счет использования ионоселективных мембран, весьма металлоизбирательна, что позволяет извлекать из почвы заранее определенные элементы.

Отрицательными моментами практического применения электроэкстракции ТМ из почв следует признать: относительно низкую производительность технологии, необходимость использования дорогостоящего и технологически сложного, оборудования, высокую энергозатратность. Также необходимо отметить, что электроэкстракция ТМ имеет ряд ограничений по практическому использованию. Максимальная эффективность технологии достигается только при оптимальной влажности почвы (14-18 %). Наличие в почве посторонних предметов (обладающих диэлектрическими свойствами), а также компонентов с высокой электропроводимостью (например, железистых минералов), значительно снижает эффективность технологии. В ряде случаев, как результат неконтролируемых окислительно-восстановительных реакций, могут образовываться опасные вещества (например, газообразный хлор) [228, 260, 274].

Биоэкстракция основывается на способности живых организмов в процессе их жизнедеятельности, извлекать из почвы и накапливать в своих телах ТМ. В результате, происходит процесс транслокации антропогенных металлов в направлении «почва – живые организмы».

Вполне логично (согласно существующей классификации живых существ на определенные царства) биоэкстракцию разделять на: фитоэкстракцию, зооэкстракцию, микробоэкстракцию и фунгиэкстракцию. На практике не все указанные направления могут быть эффективно реализованы. Так, зооэкстракция характеризуется минимальными значениями масспереноса химических элементов. Кроме того, животные, благодаря своей подвижности, способны мигрировать с территорий, где наблюдается интенсивное загрязнение почвы. Поэтому, на настоящий момент практическое внедрение технологий зооэкстракции ТМ из почвы мало перспективно. Исключение может быть применение дождевых червей. В доступной научной литературе публикации о фунгиэкстракции почвенных ТМ отсутствуют. Причиной этого может быть незначительное количество накапливаемой грибами биомассы, а также необходимость создания и поддержания специфических условий жизни этих организмов. Поэтому в почвоохранной практике биоэкстракция, в основном, представлена двумя направлениями: фитоэкстракцией и микробоэкстракцией.

Г Л А В А 5. Оптимизация содержания ТМ в почвах Кривбасса

Фитоэкстракция основывается на естественной способности растений поглощать из окружающей среды и накапливать в своих тканях, практически, все стабильные химические элементы, в том числе и ТМ. В результате происходит направленная транслокация металлов из почвы в надземную фитомассу, которая со временем собирается и удаляется с оздоравливаемой территории. Как итог – концентрация антропогенных металлов в загрязненной почве постепенно уменьшается до необходимого (безопасного и/или допустимого) уровня [225, 597, 625, 707, 725].

Впервые возможность использования зеленых растений для извлечения загрязнителей из почвы отмечалась в отдельных публикациях 80-х годов XX ст. [687, 668]. Хотя уже более 300 лет известна практика применения травянистых растений для оздоровления городских сточных канав и прилегающих территорий [225, 641, 728]. Также необходимо отметить, что на начальном этапе своего становления (90-ые года XX ст.) фитоэкстракция отождествлялась с фиторемедиацией загрязненных земель и грунтовых вод [641, 677, 725]. При этом, в научных работах того времени использовались ряд близких по смыслу терминов: зеленая ремедиация (green remediation), ботаническая ремедиация (botan remediation), агро-ремедиация (agroremediation), растительная ремедиация (vegetative remediation) [225, 641, 687, 707]. В дальнейшем (с начала XXI ст.), наибольшее распространение получило понятие «фиторемедиация», которая, в свою очередь, сегментировалась на фитоэкстракцию (фитоаккумуляцию), фитостабилизацию, фитофильтрацию [224, 467, 633, 641].

Способность растений избирательно и достаточно интенсивно поглощать химические элементы из почвы, является результатом эволюционной приспособленности этих организмов к экологическим, в том числе, и педогеохимическим условиям [56, 78, 178, 212, 298, 610, 635, 691]. При этом, в зависимости от особенностей реакции растений на концентрации химических элементов в почве, выделяют три условные группы: эксклюдеры, аккумуляторы, и индикаторы. Эксклюдеры (excluders, «исключатели») характеризуются незначительными и стабильными концентрациями ТМ в фитомассе, независимо от их содержания в почве. Аккумуляторы (accumulators «накопители») способны максимально накапливать металлы в фитомассе, также независимо от их количества в почве. Индикаторы (indicators «указатели») концентрируют химические элементы в фитомассе в строгой зависимости от их реального содержания в почве [224, 467, 641, 687]. Именно растения-аккумуляторы и представляют особый интерес для технологии фитоэкстракции ТМ из загрязненных почв. В этой связи в научной литературе получило широкое распространение понятие «растения-гипераккумуляторы» [225, 467, 677, 718].

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

К числу растений гипераккумуляторов относят те виды растений и/или внутривидовые таксоны – культивары (подвиды, формы, генетически модифицированные организмы), которые способны накапливать в надземной фитомассе до 1 % (от воздушно-сухой навески) металла. Обычно это в 50-500 раз выше, в сравнении с концентрациями этих элементов в обычных растениях. В общем, растения-гипераккумуляторы способны накапливать более 100 мг/кг – Cd; 1 000 мг/кг – Pb и Cu; 10 000 мг/кг – Ni, Zn, Mn и Fe [88, 225, 467, 641, 707].

Исследования последних 20-25 лет показали, что около 400 видов растений из 45 семейств, могут рассматриваться как гипераккумуляторы почвенных ТМ. Способность к чрезмерному накоплению металлов, в наибольшей степени, характерна представителям следующих семейств: крестоцветные (*Brassicaceae*), бобовые (*Fabaceae*), молочайные (*Euphorbiaceae*), астровые (*Asteraceae*), губоцветные (*Lamiaceae*), норичниковые (*Scrophulariaceae*) [225, 467, 644, 677, 707].

Однако, лишь только одной способности растений к гипераккумуляции поллютантов, явно недостаточно для широкомасштабной и успешной реализации технологии фитоэкстракции. Виды/культивары растений, которые потенциально перспективны для фитоэкстракции ТМ из почв, должны соответствовать комплексу требований: биогеохимическим, биометрическим, агротехническим и аутэкологическим.

Биогеохимические требования к потенциальным видам/культиварам-фитоэкстракторам ТМ из почв включают способность этих растений: интенсивно поглощать металл корневой системой; быстро перемещать металл из корневой системы в надземные органы; гипераккумулятировать два и более металлов [225, 377, 467, 641, 661, 725]. Биометрические требования к видам, перспективным для фитоэкстракции, представлены их свойствами: достаточно быстро сформировать мощную и глубокую корневую систему, а также производить значительное количество наземной фитомассы. Агротехнические требования к таким видам предполагают: адекватность их морфометрических характеристик к уже имеющейся сельскохозяйственной технике; наличие и/или возможность получения достаточного количества посадочного/посевого материала. Аутэкологические требования включают: устойчивость к чрезмерному содержанию поллютантов в почве; адаптированность к местным климатическим условиям; резистентность к болезням / сорнякам / вредителям; отсутствием проявлений аллелопатического почвоутомления [19, 88, 464, 555].

Ввиду наличия значительного количества предварительных условий, ни один из известных видов/культиваров – гипераккумуляторов ТМ не отвечает всем вышеперечисленным требованиям.

Г Л А В А 5. Оптимизация содержания ТМ в почвах Кривбасса

Поэтому, при практической технологии фитоэкстракции необходим поиск разумных компромиссов. Однако, еще есть надежда на возможность создания некоего «универсального фитоэкстрактора» металлов из почв – в результате успешных усилий генетики и биотехнологии.

Как первое приближение, нами была выполнена сравнительная оценка эффективности фитоэкстракции ТМ из загрязненных почв (табл. 5.7). При выборе растений предпочтение отдавалось тем видам/культурам, которые адаптированы к природно-климатическим условиям Криворожья и для которых имеются апробированные агротехнологии возделывания. Также необходимо отметить, что в научной литературе эффективность фитоэкстракции оценивается с помощью следующих показателей: концентрация металлов в растениях (преобладает), вынос металлов культурфитоценозом, степень очистки почвы. В общем, для практической реализации технологий фитоэкстракции ТМ из почв необходимо обосновать и использовать поливидовые травянистые культурфитоценозы.

На практике, технология фитоэкстракции ТМ из загрязненных почв состоит из трех последовательных этапов: 1) подготовительного, 2) агротехнического, 3) заключительного. Во время подготовительного этапа целесообразно провести: анализ содержания ТМ в почвах; агрономическую оценку почвы участка оздоровления и прилегающих территорий; обоснование видового состава культурфитоценозов; составление перечня мероприятий по оптимизации экологических условий роста и развития культурфитоценозов (гидротехническая / химическая мелиорация, внесение удобрений, защита от сорняков / вредителей/болезней); подбор реагентов, которые усиливают транслокацию металлов в наземную фитомассу [225, 464, 641, 650, 677, 725].

Реализация агротехнического этапа технологии фитоэкстракции предполагает: создание культурфитоценоза, проведение агромероприятий (полив, внесение удобрений, химическая защита); применение специальных реагентов, усиливающих транслокацию металлов. Заключительный этап технологии фитоэкстракции включает: уборку наземной фитомассы культурфитоценоза; первичную подготовку фитомассы (сушка/консервация); удаление фитомассы за пределы участка оздоровления; утилизация фитомассы. Необходимо отметить, что по завершении технологического цикла фитоэкстракции ТМ с почвы, определяют содержание загрязнителей в почве и фитомассе. На основании полученных результатов оценивают: транслокационный поток металлов в системе «Почва - наземная фитомасса фитоэкстракторов»; степень и достаточность оздоровления почвы. После чего делают вывод о прекращении или продолжении фитоэкстракции.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Таблица 5.7

Сравнительная эффективность фитоэкстракции ТМ из почв

Фитоэкстарктор, Активатор, Ссылка	Почва, Метод	Эффект	Металлы						
			Fe	Mn	Zn	Ni	Cu	Pb	Cd
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Бурачок стенной <i>Alyssum murale</i> [725]	НУ	К, мг/кг	-	-	-	5000	-	-	1000
Горчица сарептская <i>Brassica juncea</i> [413]	Ч.-В. В.М.Д	К, мг/кг	500	500	20	-	-	-	5,6
Горчица сарептская <i>Brassica juncea</i> , ЭДТА-Na 10 mmol/kg [88]	Ч.-В. В.М.Д	К, мг/кг	-	-	-	450	150	-	-
Горчица сарептская <i>Brassica juncea</i> , ЭДТА-Na 3 mmol/kg [88]	Ч.-В. В.М.Д	К, мг/кг	-	-	-	47	41	-	-
Горчица сарептская <i>Brassica juncea</i> [721]	НУ	К, мг/кг	-	-	2600	-	-	-	1500
Гречиха посевная <i>Fagopyrum esculentum</i> [200]	Ч.-В. В.М.Д	В, мг/м ² *год ⁻¹	-	-	78	-	2,9	1,1	0,5
Кормовые бобы <i>Vicia faba</i> [11, 200, 379, 381]	Ч.-В. В.М.Д	В, мг/м ² *год ⁻¹	-	-	125	-	8,9	1,5	0,4
	Ч.-В. В.М.Д	К, мг/кг	-	-	-	-	-	34	-
	Ч.-В. В.М.Д	К, мг/кг	-	-	600- 650	-	-	-	-
Кукуруза обыкновенная <i>Zea mays</i> [725]	НУ	К, мг/кг	-	-	190	-	-	2000	-
Подсолнечник однолетний, <i>Helianthus annuus</i> [725]	НУ	К, мг/кг	-	-	-	-	-	100	1500
Пшеница озимая <i>Triticum aestivum</i> [395]	НУ В.М.Д	К, мг/кг	-	-	10	-	-	-	7,8

Г Л А В А 5. Оптимизация содержания ТМ в почвах Кривбасса

завершение таблицы 5.7

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Яровой рапс <i>Brassica napus</i> [234]	Д.П., В.М.Д	О, %* год ⁻¹	–	–	3,1	–	–	0,2	2,0
Яровой ячмень <i>Hordeum sativum</i> , [480]	Т.С., В.М.Д	К, мг/кг	–	–	–	300	–	–	–
Ярутка горная <i>Thlaspi caerulescens</i> [225, 721]	НУ	К, мг/к	–	–	1500	–	–	–	1500
	НУ	К, мг/к	–	–	5000	1600	–	–	600

Примечания. Почва: Ч.В. – чернозем выщелоченный, ДП – дерново-подзолистая почва, ТС – торфосмесь. Метод: В.М.Д – вегетационный микроделяночный. Эффект: К, мг/кг – концентрация металлов в растениях; В, мг/м²*год⁻¹ – вынос металлов растениями; О, %* год⁻¹ – степень очистки почвы. НУ – не указано. Прочерк обозначает отсутствие данных.

Инновационным способом повышения эффективности фитоэкстракции ТМ из почв, является применение химических реагентов, которые значительно увеличивают поток металлов в системе «Почва - растения». Такие вещества получили название «активаторы» (activators) или «эффекторы» (effectors) фитоэкстракции металлов из почв [225, 464, 641].

Согласно общепризнанной концепции, интенсивность поступления ТМ из почвы в растения, обуславливается действием комплекса факторов. В первую очередь, поток ТМ зависит от наличия в почве самих металлов в достаточном количестве и доступной форме. Кроме того, на этот процесс влияют свойства самой почвы: кислотность, содержание гумуса, гранулометрический и минералогический составы, характеристики почвенного поглощающего комплекса. Также значимыми, для извлечения металлов из почвы, являются природно-климатические условия местности (определяющие формирование наземной фитомассы): продолжительность вегетационного периода; достаточная влажность почвы; наличие в почве фитодоступных макро- и микроэлементов (в первую очередь – N P K) [6, 56, 178, 357, 358, 596, 702].

Поэтому, принцип действия активаторов фитоэкстракции ТМ из почв направлен на формирование максимально благоприятных условий, необходимых для эффективной транслокации металлов. Механизмы действия активаторов могут реализовываться методами: прямого и опосредованного влияния. Первый предполагает: повышение мобильности металлов в почве, а также создание в почве особых соединений металлов, которые наиболее «удобны» для поглощения корневой системой. Второй направлен на активизацию поглощения металлов растениями, стимулирование формирования наземной фитомассы, повышение устойчивости растений к экологическим стресс-факторам.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Хелатирующие соединения, как активаторы фитоэкстракции ТМ, в большинстве случаев представлены «химически модернизированными» уксусными кислотами: этилендиаминтетрауксусная (ЭДТА/EDTA), дигидроксиэтилендиаминтетрауксусная (ДДТА/DDTA), диэтилен-триамин пента-уксусная (ДТПА/DTPA), этиленбис (оксиэтилентриамин) тетрауксусная (ДТПА/DTPA) и этилендиаминдигидроксифенилуксусная (ЭДФА/EDFA). Механизмы действия хелатирующих агентов обуславливаются образованием прочных водорастворимых соединений – с участием самих агентов и ионов большинства металлов. Эти соединения, так называемые, металл-хелатные комплексы, значительно повышают мобильность и растворимость ТМ в почве. Такое явление, несомненно, также существенно интенсифицирует поглощение металлов корневой системой растений [87, 88, 601, 631, 636, 697].

Некоторыми исследователями предполагается, что металл-хелатные комплексы способны поступать в корневую систему растений целиком – без предварительных химических трансформаций (через пассивный апопластический путь). В дальнейшем они, преодолевая корневой барьер, мигрируют в наземную часть растительного организма [33, 225, 641, 677]. Хотя, в некоторых публикациях отмечается малая вероятность прохождения металл-хелатных комплексов через мембрану корневой системы с заметной скоростью (ввиду больших размеров этих соединений и их полярности) [225, 677]. Практическое применение хелатирующих агентов в минимальных дозах (0,1-1,0 ммоль/кг почвы) в 3-5 раз увеличивало транслокационный поток металлов в системе «Почва - фитоэкстрактор». В общем, хелатные агенты образуют убывающий ряд их фитоэкстракционной эффективности: ЭДТА > ДДПА > ДТПА > ЭДФА [88, 601, 636, 697].

Гумусовые и органические соединения, используемые в качестве активаторов фитоэкстракции ТМ из загрязненных почв, представляют собой широкий спектр химических реагентов: фульватов щелочно-земельных металлов, низкомолекулярных органических кислот (янтарной, лимонной и уксусной), органических отходов ряда производств и специально синтезированных соединений [224, 225, 258, 686, 696, 730]. Несмотря на химическое разнообразие этих соединений, механизмы их действия на поток ТМ из почвы, однотипны. Гумусовые и органические соединения оказывают опосредованное влияние на транслокацию металлов. Эти реагенты стимулируют: рост и развитие растений, накопление биомассы фитоэкстракторов, усиление поглощения химических элементов из почвы. Хотя в ряде случаев (применение низкомолекулярных органических кислот и биосуфрактантов) имеет место и прямое воздействие активаторов – повышение растворимости ТМ в почве.

Г Л А В А 5. Оптимизация содержания ТМ в почвах Кривбасса

Применение органических кислот (янтарной и уксусной в дозах 0,001-0,1 ммоль/кг почвы) увеличивало в 2-7 раз концентрацию Zn, Ni, Cd в фитоэкстракторах [258]. Также отмечается, что внесение биосурфактанта Рамполида в дозе 0,01 ммоль/кг почвы в 2,5-3,5 раз увеличило концентрацию Cu, Pb Cd в райграсе пастбищном (*Lolium perenne*) [636].

В последнее время, эксперты среди органических соединений уделяют особое внимание биологическому углю (biochar), как очень перспективному активатору фитоэкстракции ТМ из загрязненных почв. Этот реагент представляет собой пористое, с низкой плотностью, обогащенное углеродом вещество, которое получается путем термического разложения фитомассы при недостатке кислорода [224, 225, 641, 677, 686]. Многочисленными исследованиями доказано, что внесение в почву биологического угля оптимизирует: содержание гумуса в почве, гранулометрический состав почвы, емкость катионного обмена, водно-воздушный баланс почвы [225, 641, 686]. Улучшенные почвенные свойства, совместно с прямым воздействием реагента, обуславливают увеличение наземной биомассы фитоэкстрактора и, следовательно, транслационный поток антропогенных металлов из почвы [224, 677]. Однако, некоторые авторы отмечают повышенную сорбционную способность биологического угля к ТМ, что будет существенно снижать активацию фитоэкстракции металлов из почвы [641, 686].

Использование микробиологических препаратов является общепризнанным агроприемом, который существенно и стабильно, повышает количественные характеристики урожая. Поэтому, вполне закономерно, что внесение биопрепаратов в почву и/или обработка ими семян перед посевом, будет опосредованно усиливать интенсивность траслокации ТМ из почвы. Так, обработка семян ярового ячменя (*Hordeum sativum*) сорт Зазерский 85 ризосферным штаммом *Pseudomonas aeruginosa* BS 193 обусловило увеличение количества наземной фитомассы на 20-60 %, концентрацию Ni в фитомассе в 2,5-3,5 раза [480].

Внесение в корнеобитаемую среду салата листового (*Lactuca sativa*), сорт Лола Роса суспензии цитокинин-продуцирующего штамма *Bacillus subtilis* ИБ-22 на фоне повышенного содержания Cd повысило: биометрические показатели листовой пластинки тест-растений на 15-25 %, содержание хлорофилла и каротиноидов – на 20-30 %, фитомассу растений – на 20-30 %, концентрацию металла – на 25-40 % [18]. Применение препаратов, полученных на основе *Bacillus cereus* JP 12, повышало устойчивость очитка Альфреды (*Sedum alfredii*) и овсяницы тростниковой (*Festuca arundinacea*) к действию ТМ. При этом отмечается существенное увеличение (в 2,5-3,5 раза) концентрации Zn и Cd в этих растениях [660, 664].

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Внесение в почву биогенных элементов заслуженно считается самым эффективным агрометодом оптимизации культурфитоценозов. Поэтому вполне закономерно, что этот агроприем также будет усиливать извлечение ТМ из почв. Кроме того, поступление в почву минеральных соединений интенсифицирует процессы внутрипочвенного выветривания. Это явление, повышая растворимость металлов в почве, также увеличивает транслокацию этих элементов [413, 467, 568, 641]. Установлено, что внесение в почву биогенных элементов (KCl , Na_3PO_4 , NH_4NO_3 , KNO_3 , $CO(NH_2)_2$) в 2-5 раз увеличило фитоэкстракцию Cd овсом посевным (*Avena sativa*), салатом листовым (*Lactuca sativa*), горчицей полевой (*Sinapis arvensis*) [568].

Регуляторы роста растений (фитогормоны) принимают участие непосредственное в формировании ответных реакций растений на экзогенные стресс-факторы, в том числе на поступление и токсическое действие большинства ТМ [329, 405, 411, 506, 591]. В этой связи представляется перспективным, использование фитогормонов как активаторов фитоэкстракции металлов из загрязненных почв. Однако, несмотря на значительное количество публикаций, до сих пор остается дискуссионным вопрос практического применения этих соединений в оздоровлении почв. Такая ситуация обуславливается, с одной стороны, сложностью механизмов действия фитогормонов на растения. С другой стороны, до последнего времени в исследованиях доминировало выявление протекторного эффекта этих соединений. Вместе с тем, ряд ученых полагает, что такие фитогормоны, как абсцизовая кислота, гиббереллины, ауксины, брассиностероиды, способны оказывать положительное влияние на транслокацию ТМ из почвы [405, 411, 506, 591].

По нашему мнению, стабильный успех оздоровления почв Криво-рожского региона методами фитоэкстракции возможен лишь при правильном подборе растений-фитоэкстракторов. В этой связи, для максимально эффективного оздоровления почв региона – посредством фитоэкстракции ТМ, целесообразно создание универсального культурфитоценоза (табл. 5.8), действие которого усиливается оптимально подобранными активаторами. Такой универсальный культурфитоценоз должен состоять из 3-5 видов растений, характеризующихся гипераккумулятивными способностями к металлам. Моделируемый культурфитоценоз за вегетационный сезон способен накопить от 150 до 550 ц/га наземной массы. Эти значения соответствуют среднегодовым показателям урожая кормовых трав в степной зоне Украины. В условиях Кривбасса количество накопленной наземной фитомассы культурфитоценоза будет составлять: минимально – 200 ц/га, оптимально – 300 ц/га (или $2-3 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{год}^{-1}$).

Г Л А В А 5. Оптимизация содержания ТМ в почвах Кривбасса

Таблица 5.8

Прогнозный эффект фитоэкстракции ТМ из верхнего слоя почв Кривбасса универсальным культурфитоценозом (при двукратном уровне загрязнения)

Эффект		Металлы							
		Fe	Mn	Zn	Ni	Cu	Pb	Cd	
K, мг/кг		10 000	10 000	10 000	10 000	1 000	1 000	100	
V, мг/м ² *год ⁻¹	Мин	20 000	20 000	20 000	20 000	2 000	2 000	200	
	Опт	30 000	30 000	30 000	30 000	3 000	3 000	300	
O, %*год ⁻¹	ЧО	Мин	3,59	15,2	215	172	85	212	103
		Опт	5,39	22,8	322	257	127	318	155
	ЧЮ	Мин	3,83	19,8	252	167	63	96	334
		Опт	5,75	29,7	379	251	94	145	501
	ЛЧП	Мин	2,48	21,8	58	283	120	583	106
		Опт	3,71	32,8	87	424	180	874	159

Примечания. Эффект: K, мг/кг – концентрация металлов в растениях; V, мг/м²*год⁻¹ – вынос металлов растениями; O, %* год⁻¹ – степень очитки почвы. Почвенные разности: ЧО – черноземы обыкновенные, ЧЮ – черноземы южные, ЛЧП – лугово-черноземные почвы. Уровень сформированности культурфитоценоза: Мин – минимальный (2 кг/м²); Опт – оптимальный (5 кг/м²)

Последовательно сопоставляя: 1) максимально возможный уровень гиппераккумуляции металлов в фитоэкстракторах, 2) количество накопленной наземной фитомассы и 3) содержание металлов в почвах локальных фоновых участков Криворожского региона, нами был рассчитан прогнозный эффект извлечения ТМ из загрязненных почв универсальным культурфитоценозом (табл. 5.8). В прогнозной модели анализировался только верхний слой почвы (0-20 см) – при минимальном значимом уровне загрязнения (двукратное превышение локальных фоновых величин).

В общем, прогноз свидетельствует, что универсальный культурфитоценоз за 15-20 лет не сможет полностью извлечь из почвы железо. Марганец извлекается из верхнего слоя почвы более интенсивно: полная очистка земель от этого металла может произойти за 4-7 лет. Также необходимо отметить, что универсальный культурфитоценоз будет очень эффективно экстрагировать из почвы: Zn, Ni, Cu, Pb и Cd. Так, за некоторым исключением (Zn в лугово-черноземных почвах, Cu в черноземах обыкновенных и южных), извлекаются практически все эти антропогенные металлы. При этом максимальные показатели степени очистки почвы достигают значений 500-800 %*год⁻¹.

Фитоэкстракция, как метод оздоровления загрязненных ТМ почв, характеризуется значительным числом положительных эффектов действия. В первую очередь, необходимо отметить, что эта технология решает проблему чрезмерного содержания металлов в почве полностью и окончательно (формирование «временной бомбы» невозможно, в принципе).

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

В сравнении с другими, ранее рассмотренными технологиями оздоровления загрязненной почвы, фитоэкстракция является наименее затратным методом. Универсальный культурфитоценоз с активаторами фитоэкстракции, способен за 5-7 лет оздоровить любой загрязненный участок Кривбасса. При этом в почвах региона будет фиксироваться, исключительно, положительная динамика изменения ведущих ее свойств [544].

Рассматривая технологию фитоэкстракции, как метод оздоровления загрязненных почв, необходимо отметить и ряд ее отрицательных характеристик. Так, исследования доказали, что антропогенные металлы не только накапливаются в верхних слоях почвы, но и способны мигрировать на значительную глубину (до 120-150 см) [43, 56, 164, 702]. В то время, как эффективная фитоэкстракция поллютантов возможна лишь до глубины расположения корневой системы травянистых растений-гиппераккумуляторов – до 25-30 см. Применение древесно-кустарниковых растений (с более мощной корневой системой) в качестве фитоэкстракторов, перспективно лишь при двух-трехлетнем их использовании. За такой промежуток времени корневая система этих растений будет способна охватить и очистить, только верхний слой почвы.

Еще одним аспектом, способным существенно притормозить практическое внедрение фитоэкстракции, являются токсические свойства загрязненной почвы, которые ингибируют рост и развитие растений культурфитоценоза [6, 31, 56, 596]. Поэтому необходима предварительная детоксикация, что усложняет технологию оздоровления. Кроме того, в случае близкого залегания грунтовых вод, внесенные в почвы дополнительные мелиоранты, могут попасть в грунтовые воды и существенно их загрязнить. Также возможно аналогичное загрязнение грунтовых вод при применении активаторов фитоэкстракции ТМ [225, 641, 721].

По мнению, как сторонников, так и противников фитоэкстракции, наиболее существенным недостатком этой технологии является необходимость ежегодной утилизации значительного количества наземной фитомассы. Например, при оздоровлении 100 га загрязненных территорий, за один сезон формируется до 500 т массы фитоэкстрактора. Чрезмерное содержание в фитомассе ТМ делает невозможным использование ее в качестве корма для животных, сырья для приготовления компостов.

Складирование, загрязненной металлами фитомассы, на специально созданных полигонах рассматривается большинством экспертов наиболее простым приемом ее утилизации [225, 641, 677, 725]. Однако, такой способ, наряду с затратностью, формирует новые проблемы для состояния окружающей среды промышленных регионов. Поэтому он в условиях промышленных регионов малоперспективен.

Г Л А В А 5. Оптимизация содержания ТМ в почвах Кривбасса

Также предполагается использовать накопленную массу фитоэкстрактов в качестве сырья – для получения биопродуктов (в первую очередь, биогаза) [225, 641]. Это весьма перспективно и заманчиво в современных реалиях, но очень затратно (финансово и организационно) и, посему, малопривлекательно для практического применения. Нами предполагается, что наиболее перспективным направлением утилизации биомассы фитоэкстрактов является ее использование для приготовления компостов. В дальнейшем они могут быть применены для рекультивации техногенных ландшафтов.

В глобальной перспективе возможно использование, обогащенной металлами биомассы фитоэкстрактов, в качестве фитогенного сырья для обогатительной промышленности. Этому способствует постоянное снижение количества полезного компонента в горнорудном сырье, а также все время усовершенствуемые технологии извлечения (обогащения) этого компонента [225, 641, 677, 725]. В англоязычной научной литературе, в этой связи, получили распространение технологии phyto-ore и phyto-mining [225, 641, 725]. В русском (а также в украинском) языке пока не существует адекватных аналогов этих терминов. Как наиболее удачный и уместный вариант, могут быть использованы следующие понятия: фито-горнорудное сырье (phyto-ore) и фитогорнорудное дело (phyto-mining).

Микробэкстракция, как метод *in situ* оздоровления загрязненных ТМ почв, основывается на использовании естественных способностей микроорганизмов, в качестве акцепторов металлов. При этом предполагается, что произойдет целенаправленное извлечение загрязнителей из почвы с последующим их накоплением в микроорганизмах.

Несмотря на значительные усилия, до сих пор остаются полностью не выясненными механизмы действия микроорганизмов на ТМ (механизмы взаимодействия микроорганизмов и ТМ). По мнению исследователей, микробы способны извлекать ТМ из почвы за счет реакций: адсорбции, осаждения и окисления [707]; изменения валентности металлов, внеклеточного химического осаждения, улетучивания [630]; окисления, иммобилизации и связывания [623]; связывания, изменения валентности металлов, улетучивания, внеклеточного химического осаждения и симбиоза с растениями [724].

В доступной русскоязычной литературе механизмы взаимодействия микроорганизмов и ТМ наиболее полно и удачно изложены в обобщениях Л.В. Переломова с соавторами [388, 389]. Эти исследователи считают необходимым выделять механизмы опосредованного (изменения свойств почвы, регулирующих подвижность химических элементов) и прямого влияния микробиоты на металлы в почве.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Прямое влияние обуславливается действием реакций: поглощения (биосорбции и биоаккумуляции) и трансформации (процессы окисления-восстановления и алкирования). Кроме того, микроорганизмы выделяют в почву метаболиты и органические соединения, которые взаимодействуют с металлами, повышают их доступность для самих микроорганизмов.

Примеры практической реализации технологии микробоэкстракции ТМ из почв очень немногочисленны. В большинстве случаев, лишь декларируется перспективность использования для оздоровления загрязненных почв тех или иных групп микроорганизмов [623, 630, 677, 707, 724]. При этом они представлены бактериями и являются результатом использования геной инженерии. В большей степени распространены случаи применения ризосферных микроорганизмов. Так, применения препаратов, разработанных на основе бактерий *Azotobacter* и *Bacillus*, уменьшило содержание Cd и Pb в почвах и растениях на 15-45 % [32].

Несомненно, положительными аспектами микробоэкстракции ТМ из загрязненных почв следует назвать: «мягкость» технологии по отношению к почве и окружающей среде, возможность извлекать из почвы строго и заранее определенные металлы, эффективность действия. Также нельзя не указать, и некоторые негативные стороны этой технологии. В первую очередь важно отметить, что извлекаемые из почвы металлы, хотя и находятся в организме микробов, по большому счету остаются в почве. Поэтому будет происходить закономерное формирование «временной бомбы». При этом некоторые исследователи, основываясь на коротком периоде жизни микроорганизмов, ставят под сомнение, вообще, возможность использования микроорганизмов для экстракции металлов из почв. Однако, как показано в серии публикаций [156, 623, 629, 724], микроорганизмы, составляя доли процентов от массы почвы, способны накопить до 40 % от общего количества металлов в почвах.

Таким образом, современные технологии оздоровления почв, загрязненных ТМ, характеризуются значительным разнообразием стратегий действия (*in situ*, *ex situ*) и технологических приемов. При этом возможны различные последствия для почвы и окружающей среды. Эффективность оздоровления загрязненной почвы обуславливается применением нескольких технологий. Выбор этих приемов обуславливается уровнем загрязнения почвы, характером использования территории в настоящем и будущем.

Г Л А В А 5. Оптимизация содержания ТМ в почвах Кривбасса

5.3 Система мероприятий оздоровления почв региона

По нашему мнению, система мер по оптимизации содержания ТМ в почвах Кривбасса должна включать такие мероприятия:

- 1) предотвращение поступления техногенных металлов в почвы региона,
- 2) ранжирование загрязненных металлами почв региона,
- 3) регулирование содержания металлов в почвах региона (рис 5.5).



Рис. 5.5. Концептуальная блок-схема мер и мероприятий оптимизации содержания ТМ в почвах Кривбасса

5.3.1 Предотвращение поступления техногенных ТМ в почвы. Ранее нами было неоднократно показано, что основными источниками техногенных ТМ в почвах Кривбасса являются аэротехногенные эмиссии предприятий горно-металлургического комплекса.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Вот почему мероприятия по предотвращению поступления ТМ в почвы региона должны быть, приоритетно, направлены на регулирование аэрогенной эмиссий пыли. При этом, эти мероприятия, также в первую очередь, должны быть реализованы на металлургическом и горно-обогатительных комбинатах Криворожья.

Как известно, аэротехногенные выбросы пыли современных горно-металлургических предприятий подразделяются на организованные и неорганизованные составляющие. Поэтому, планируемые мероприятия целесообразно разрабатывать отдельно для каждого сегмента выбросов. Первым шагом оптимизации пылевых выбросов горно-металлургических предприятий региона является выявление таких уровней, которые не оказывают существенного и негативного влияния на концентрации металлов в почвах. С этой целью нами были проведены соответствующие расчеты – с использованием результатов, полученных при исследовании почв территорий, прилегающих к Северному и Ингулецкому ГОКа.

В расчетах были последовательно проанализированы фактическое содержание ТМ в почвах условных фоновых территорий и предполагаемое время деятельности горно-обогатительных комбинатов. При этом учитывалось, что фактическое время производственной деятельности этих предприятий составляет 50 лет, а запасы железной руды позволяют осуществлять выпуск товарной продукции еще примерно 50 лет. Проведенные расчеты позволили выявить допустимые уровни поступления техногенных ТМ в почвы Кривбасса. Эти уровни были сопоставлены с данными фактического поступления металлов в почвы региона (табл. 5.9).

Установлено, что в черноземы обыкновенные и южные Кривбасса максимальные значения безопасного потока закономерно характерны для Fe – 2 600-2 800 мг/м² год⁻¹. Для других металлов эти показатели на один (Mn), два (Zn, Ni, Cu, Pb), и три (Cd) порядка меньше.

Сопоставление допустимых и фактических уровней аэротехногенного поступления ТМ в почвы Криворожья показало следующее. Даже при минимальном уровне антропогенного локального потока металлов, фактическое поступление Zn в 1,5 раза (черноземы южные) и 2,1 раза (черноземы обыкновенные) выше допустимых уровней. Кроме этого металла, также имеет место превышение фактического поступления металлов их экологически безопасных уровней: Cu – в 1,5 раза, Pb – в 2,2 раза.

Увеличение интенсивности антропогенного локального потока ТМ в почвы региона закономерно обуславливает тотальное доминирование фактического поступления металлов, в сравнении с их допустимыми уровнями.

Сопоставление допустимых и фактических уровней аэротехногенного поступления ТМ в почвы Кривбасса

Тяжелый металл	Допустимый уровень поступления металла в почву, мг/м ² год ⁻¹	Фактическое поступление металла в почву, мг/м ² год ⁻¹		
		I	II	III
Черноземы обыкновенные				
Железо	2 783	2 410	10 610	30 610
Марганец	660	126	181	316
Цинк	46,5	82,8	120	215
Никель	58,2	36,5	38,3	43,0
Медь	11,7	16,1	21,1	34,0
Свинец	4,72	10,1	22,6	52,6
Кадмий	0,97	0,72	0,75	0,83
Черноземы южные				
Железо	2 608	2 310	10 510	30 510
Марганец	505	91,0	146	281
Цинк	39,6	73,9	111	206
Никель	59,8	31,4	33,2	37,9
Медь	15,9	14,1	19,1	32,0
Свинец	10,4	9,60	22,1	52,1
Кадмий	0,30	0,64	0,676	0,75

Примечание. Зона антропогенного локального потока: I – минимального, II – среднего, III – максимального.

По результатам прогноза, фактическое поступление превышает безопасный уровень: Fe – в 10-11 раз, Pb – 5-11 раз, Zn – 4,6-52 раза, Cu – 2,0-2,8 раза, Cd – 2,5 раза. Также необходимо отметить, что в обозримом будущем не будет происходить загрязнение черноземов обыкновенных и южных региона – Mn и Ni, а также черноземов обыкновенных – Cd.

Также нами были сопоставлены допустимые и фактические уровни поступления ТМ в почвы региона, с одной стороны, и фактические уровни выбросов пыли Северным и Ингулецким горно-обогатительными комбинатами. Этот методический прием позволил рассчитать допустимые уровни выбросов этими предприятиями аэротехногенной пыли (табл. 5.10). Так, на Северном ГОКе снижение пылевыведения – с фактического 29,7 тыс. т в год до 16,6 тыс. т в год, будет гарантировать отсутствие безопасного накопления в черноземах обыкновенных Cu. Снижение выбросов пыли до уровня 11,5 тыс. т в год, предотвратит накопление в почвах дополнительно Zn, а Fe и Pb – до 6,2 тыс. т в год.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Согласно прогнозу, уменьшение на Ингулецком ГОКе аэральной эмиссии пыли – с 12,3 тыс. т в год до значений 10,3 тыс. т в год, будет гарантировать отсутствие чрезмерного накопления Си в черноземах южных, до 5 тыс. т в год – также Pb и Cd, а до 3 тыс. т в год – еще Fe и Zn.

Конкретные технологии уменьшения аэральных эмиссий пыли неоднократно рассматривались в многочисленных научных публикациях. Их детальное изучение выходит за рамки нашей работы. Поэтому приведем лишь перечень мероприятий, которые целесообразно реализовать на горно-металлургических предприятиях Кривбасса: 1) смачивание забурных шурфов, 2) смачивание придорожных пылящих поверхностей, 3) нанесение жидких синтетических материалов на пылящие поверхности, 4) нанесение слоя глин на пылящие поверхности (глинование), 5) создание устойчивого растительного покрова на техногенных ландшафтах (в первую очередь, на сухих пляжах хвостохранилищ), 6) создание новых и поддержание функциональности старых противодиффузионных завес на хвостохранилищах и т.д. [9, 23, 31, 45, 46, 49, 157, 323, 385, 418].

Таблица 5.10

Допустимые уровни выбросов техногенной пыли в атмосферу Северным и Ингулецким горно-обогатительными комбинатами

Тяжелый металл	Поступление металла в почву мг/м ² год ⁻¹		r ²	Выбросы пыли в атмосферу, тыс. т в год	
	ДУ	ФУ		ФУ	ДУ
Северный ГОК					
Железо	2 783,00	10 610,00	0,99	29,7	7,8
Марганец	659,29	181,00	-	29,7	-
Цинк	46,52	120,00	0,92	29,7	11,5
Никель	58,26	38,30	-0,46	29,7	-
Медь	11,79	21,10	-0,68	29,7	16,6
Свинец	4,72	22,60	0,33	29,7	6,2
Кадмий	0,97	0,75	0,97	29,7	-
Ингулецкий ГОК					
Железо	2 608,360	10510	0,73	12,3	3,1
Марганец	504,680	146	-0,88	12,3	-
Цинк	39,611	111	0,83	12,3	4,4
Никель	59,836	33,2	-	12,3	-
Медь	15,928	19,1	-0,99	12,3	10,3
Свинец	10,374	22,1	-0,99	12,3	5,8
Кадмий	0,299	0,676	0,97	12,3	5,4

Примечание. ДУ – допустимый уровень. Фу – фактический уровень. r² – коэффициент корреляции между содержанием ТМ в почве и концентрациями пыли в приземном слое атмосферы.

Г Л А В А 5. Оптимизация содержания ТМ в почвах Кривбасса

5.3.2 Ранжирование загрязненных ТМ почв региона. Ранжирование загрязненных территорий является популярным приемом оценки их состояния, а также важной составляющей для разработки природоохранных мероприятий [6, 23, 164, 514]. При этом в большинстве случаев используют критерии, отображающие содержание поллютантов в почве [58, 66, 94, 522], в то время, как остаются вне внимания показатели, которые манифестируют возможные негативные изменения.

Ранжирование техногенно-загрязненных почв Кривбасса может быть выполнено на основании принципов эколого-инвайроментальной безопасности, в зависимости от содержания и факта действия ТМ на состояние равновесия в почве. Как ранее отмечалось, аэротехногенное и гидрогенное поступление металлов, обуславливает нарушение педогеохимического равновесия в почве, которое проявляется в уменьшении числа связей между парами металлов, а также количества металлов, которые входят в состав ассоциаций [448, 452, 462].

Согласно предложенной нами критериальной шкалы ранжирования, определены три зоны эколого-инвайронментального состояния почв исследованных территорий (рис. 5.6): а) нормального состояния (3 класс опасности), б) экологического неблагополучия (2 класс опасности), в) экологического кризиса (1 класс опасности).

Зоной нормального экологического состояния считалась территория, где содержание в почве, хотя бы одного металла, не превышает в два раза значение локального фона. Нарушения педогеохимического равновесия отсутствуют. К зоне экологического неблагополучия относилась территория с двукратным превышением концентраций фона в почве — для двух и более металлов и уменьшении степени ассоциативности на 30%. Зоной экологического кризиса классифицировалась территория, где содержание в почве двух и более металлов превышали значения локального фона в четыре раза, и наблюдалось полное разрушение ассоциаций металлов.

Важно отметить, что при ранжировании территории Кривбасса к первому классу опасности, по нашему мнению, следует отнести участки, загрязнение которых может оказать максимально негативное воздействие на здоровье человека. Поэтому особого внимания заслуживают почвы детских учебных заведений: детских садов и школ. Хотя детские учреждения и строились вдали от основных источников эмиссий, их почвы, к сожалению, содержат значительное количество ТМ [93, 94, 107].

5.3.3 Регулирование содержания ТМ в почвах региона. Технологии регулирования содержания ТМ в почвах Кривбасса представлены двумя направлениями: 1) увеличение концентраций металлов-микроэлементов, 2) снижение негативных эффектов действия металлов-токсикантов.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

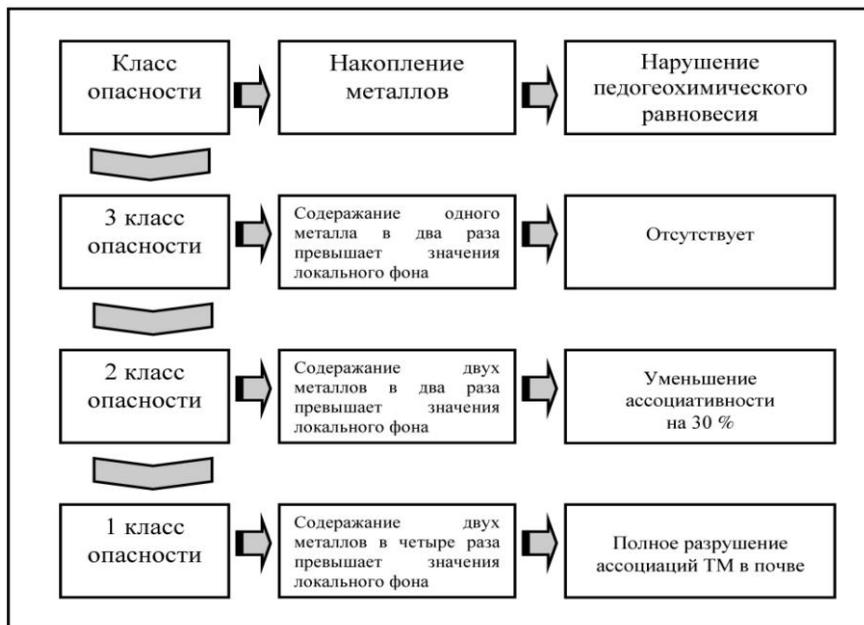


Рис. 5.6. Ранжирование эколого-инвайронментального состояния почв

Априори, эти два направления технологии регулирования содержания ТМ в почвах равнозначны для региона. Однако, признаем: первоочередность за технологиями регулирования чрезмерного содержания ТМ в почвах Криворожья.

Нами полагается, что при выборе приоритетных технологий оздоровления загрязненных ТМ почв Кривбасса, в первую очередь, необходимо учитывать характер землепользования территорий (табл. 5.11). В этом случае принимается во внимание значимость почвы как объекта производства, среды обитания человека и компонента биосферы: т.е., фактически реализуется философия концепции устойчивого развития Криворожского промышленного региона. Для каждого конкретного участка Криворожского региона целесообразно разработать свою детальную технологическую схему оздоровления. При этом необходимо учитывать: а) качественные и количественные характеристики загрязнения участка; б) природно-климатические особенности местности; в) почвенные свойства участка; г) направления дальнейшего использования земель; д) организационно-финансовые возможности.

**Рекомендуемые технологии оздоровления
загрязненных ТМ почв Кривбасса**

Характер землепользования	Технологии оздоровления
3 класс эколого-инвайронментального состояния	
Земли ПЗФ	-
Сельскохозяйственные угодья	Инактивация (опосредованная активная)
Приусадебные участки	Деконцентрирование (землевание)
Селитебные зоны	Фитолокализация (залужение, облесение)
Территории УЗ/ДДУ	Деконцентрирование (землевание) Фитолокализация (залужение)
Промплощадки	Фитолокализация (залужение/облесение)
2 класс эколого-инвайронментального состояния	
Земли ПЗФ	Инактивация (опосредованная активная)
Сельскохозяйственные угодья	Инактивация (прямая активная)
Приусадебные участки	Деконцентрирование (глубокая вспашка) Инактивация (прямая активная)
Селитебные зоны	Технолокализация (мульчирование) Фитолокализация (залужение, облесение)
Территории УЗ/ДДУ	Хемолокализация (в-п цементирование) Технолокализация (мульчирование) Фитолокализация (залужение)
Промплощадки	Фитолокализация (залужение/облесение) Хемолокализация (создание защитной пленки)
1 класс эколого-инвайронментального состояния	
Земли ПЗФ	Хемолокализация (в-п цементирование)
Сельскохозяйственные угодья	Инактивация (прямая активная) Экстракция (акваэкстракция, фитоэкстракция)
Приусадебные участки	Деконцентрирование (глубокая вспашка) Инактивация (прямая активная) Экстракция (акваэкстракция, фитоэкстракция)
Селитебные зоны	Хемолокализация (в-п цементирование) Технолокализация (мульчирование) Фитолокализация (залужение, облесение)
Территории УЗ/ДДУ	Технолокализация (мульчирование) Фитолокализация (залужение) Экскавация загрязненного слоя почвы
Промплощадки	Фитолокализация (залужение/облесение) Хемолокализация (создание защитной пленки) Технолокализация (создание технозавес)

Примечания: ПЗФ – природно-заповедный фонд. УЗ – учебные заведения, ДДУ – детские дошкольные учреждения. в-п – внутрипочвенное.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Земли Природно-заповедного фонда Кривбасса представлены природными территориями и искусственно созданными объектами, которые имеют статус общегосударственного (4 единицы) и местного (11 единиц) значения. Длительная история создания, а также размещение объектов ПЗФ в непосредственной близости от предприятий горно-металлургического комплекса, обуславливают техногенное загрязнение их почв ТМ. Стратегической задачей оздоровления этих земель является сохранение почвы как незаменимого компонента биосферы. В этой связи, нами полагается, что на землях ПЗФ, которые относятся ко 2 классу эколого-инвайронментального состояния, целесообразно использование опосредованной пассивной инактивации. В исключительных случаях (земли 3 класса эколого-инвайронментального состояния) возможно проведение хемолокализации – за счет технологий внутрипочвенного цементирования. Надо отметить, что перед оздоровлением почв земель ПЗФ, необходимо юридическое согласование планируемых мероприятий.

Сельскохозяйственные угодья Кривбасса представлены землями всех направлений современного аграрного хозяйства. Стратегической задачей оздоровления этих земель следует назвать сохранение почвы, как объекта производства. По нашему мнению, на сельскохозяйственных землях, загрязненных ТМ, необходимо внедрение классических организационных рекомендаций: соблюдение севооборота, приоритетность технических культур, контроль качества ирригационных вод. Кроме того, на сельскохозяйственных угодьях Кривбасса для оздоровления загрязненных ТМ почв актуально применение технологий: 1) активной инактивации (опосредованной и прямой), 2) экстракции (акваэкстракции и, особенно, фитоэкстракции).

Приусадебные участки в Кривбассе включают территории дачных и садоводческих товариществ, а также земли частного сектора. Для этих территорий характерно: небольшая площадь, активная и тщательная обработка земель, использование органичного набора сельскохозяйственных растений, которые активно накапливают ТМ (корнеплоды, салатная зелень). Поэтому технологии оздоровления загрязненных ТМ почв таких земель должны выполняться очень щепетильно и в полном объеме.

При этом стратегической задачей оздоровления этих земель является сохранение почвы как объекта производства, а также как компонента среды обитания человека. На приусадебных участках Кривбасса – при 3 классе эколого-инвайронментального состояния территории, нами рекомендуется технология деконцентрирования. Она предполагает проведение землевания всей территории, которая находится в активном использовании. Минимальный слой почвы должен быть не менее 10 см.

Г Л А В А 5. Оптимизация содержания ТМ в почвах Кривбасса

При 2 классе эколого-инвайронментального состояния территории, нами рекомендуется комплекс технологий: деконцентрирование (глубокая вспашка/перекопка) и инактивация (прямая активная). В случае 1 класса эколого-инвайронментального состояния территории, нами предлагается уместным более многочисленный комплекс технологий оздоровления: деконцентрирование (глубокая вспашка), инактивация (прямая активная), экстракция (акваэкстракция, фитоэкстракция).

Селитебные зоны Кривбасса условно объединяют жилые зоны многоэтажной застройки, где проживает основная часть жителей региона. В этой связи стратегической задачей оздоровления этих земель является сохранение почвы как безопасного компонента среды обитания человека. Поэтому для земель селитебной зоны Кривбасса целесообразно использование технологий локализации, как ведущего мероприятия оздоровления загрязненных ТМ почв. Перечень этих технологий включает фитолокализацию (3 класс эколого-инвайронментального состояния), фитолокализацию и технолокализацию (2 класс эколого-инвайронментального состояния), фитолокализацию, технолокализацию и хемолокализацию (1 класс эколого-инвайронментального состояния).

Территории учебных заведений и детских дошкольных учреждений Кривбасса нами рассматриваются как наиболее значимые для здоровья детей. Поэтому стратегической задачей оздоровления этих земель является сохранение почвы, исключительно, как безопасного компонента среды обитания человека. При этом приоритетными технологиями следует назвать: деконцентрирование (землевание), фитолокализацию (залужение), технолокализацию (мульчирование), а также снятие и захоронение загрязненного слоя почвы.

Промышленные площадки Кривбасса представлены территориями предприятий, которые непосредственно граничат с производственными цехами. Земли этих территорий рассматриваются как источники аэрогенного поступления ТМ в организм работников предприятий. Стратегической задачей оздоровления таких земель является сохранение почвы, как компонента среды обитания человека. Нами рекомендуются технологии локализации (фито-, хемо-, техно-).

Таким образом, планируя и реализовывая технологические схемы оздоровления почв конкретного участка Кривбасса, необходимо учитывать комплекс разнообразных факторов: от характеристики загрязнения до характера землепользования. При этом действия этих факторов имеют исключительно стохастический характер, что относит оздоровление почв в разряд искусства.

Cd	48
	$4d^{10}5s^2$
$A_r = 112,40$	
$r(III) = 0,97 \text{ \AA}$	
$\rho = 8,7 \text{ g*cm}^{-3}$	

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На начало III тысячелетия в почвах всех более или менее крупных промышленных регионов мира сформировались техногенные педогеохимические аномалии, где концентрации ТМ существенно отличаются от природных значений. При этом в большинстве случаев содержание металлов значительно превышает показатели региональных фоновых уровней. В этой связи важно отметить, что проблема запредельного накопления ТМ в почвах промышленных регионов останется актуальной даже, если все металлургические, горнорудные и другие предприятия, в силу тех или иных обстоятельств, прекратят иллюминировать металлы в окружающую среду. Во-первых, в горно-металлургических регионах продолжится поступление ТМ в почву, как результат воздействия техногенных ландшафтов, площадь которых составляет сотни тысяч гектар. Во-вторых, период полувыведения большинства ТМ измеряется сотнями и тысячами лет. Поэтому, можно утверждать о наличии в современных промышленных регионах феномена «металлизации» педосферы длительного действия.

Происходящая в настоящее время смена парадигмы философии взаимодействия Человека и Природы закономерно предполагает изменение вектора взглядов с антропоцентризма на натурацентризм. Поэтому рассмотрение проблемы ТМ в почвах промышленного региона с позиции педоцентризма является практической имплементацией этого процесса. В нашем понимании педоцентризм, как теоретический базис изучения содержания ТМ в почвах, предполагает следующее. Постулируя почву как обособленное и уникальное природно-историческое тело, следует признать необходимость применения особых и уникальных подходов к решению всех проблем почвы. Констатируя наличие у почвы сложнейшей внутренней структурно-функциональной организации (которая иерархически упорядочена), следует уделять особое внимание способностям почвы поддерживать свой педогеохимический гомеостаз. Концептуализируя почву как своеобразный природный организм (со своими параметрами жизни), следует признать наличие у почвы такого явления – как здоровье. Поэтому оздоровление почвы – это единственно возможная природоохранная технология оптимизации педогеохимических аномалий.

З а к л ю ч е н и е

Современное содержание ТМ в почвах промышленных регионов является результатом их натурагенных и антропогенных поступлений, которые формируются за счет глобальных и локальных потоков. При этом глобальные потоки характеризуются одинаковыми уровнями седиментации металлов в почвы различных регионов. В то время, как локальные потоки имеют четкие региональные количественные особенности поступления металлов в почвы.

Нами полагается, что в почвах, одновременно с их развитием, формируется особая педогеохимическая упорядоченность содержания и распределения химических элементов. При этом природные концентрации ТМ в почвах, предопределяются геохимическими характеристиками почвообразующей породы (в большей степени) и грунтовых вод (в меньшей степени), а также биогеохимическими особенностями ведущей растительной формации. Растительный опад формирует натуральный локальный поток металлов в почву и обуславливает более 99% их ежегодного поступления. Однако численные знания этого процесса ничтожно малы, в сравнении с количеством металлов в верхних слоях почвы. Поэтому время условного удвоения содержания ТМ в почвах, в результате их натурального поступления, исчисляется сотнями лет.

Особенности внутренней организации почвы (многокомпонентность, полидисперсность и гетерогенность), совместно с действием внешних факторов (климат и рельеф), формируют сложнейшую систему распределения ТМ между фазами почвы, в пределах почвенного профиля и геохимической катены. Необходимо отметить, что эта система находится в состоянии неустойчивого динамического квазиравновесия. Формально педогеохимическая упорядоченность химических элементов в почвах проявляется в наличии парных корреляционных связей между концентрациями металлов, что позволяет провести их объединение в ассоциации.

Производственная деятельность горно-металлургических предприятий Кривбасса, которая характеризуется впечатляющими и измеряемыми в десятках миллионов тонн показателями выпуска основной продукции, обуславливает интенсивные аэральные эмиссии ТМ. По результатам наших прогнозных расчетов, ежегодно в атмосферный воздух региона поступает десятки тысяч тонн – железа; сотни тонн - марганца и цинка; десятки тонн – свинца, меди и никеля, десятки килограмм кадмия. Такие значения аэральной эмиссии ТМ закономерно формируют мощнейший антропогенный локальный поток металлов в почвы региона. Однако, только ежегодная седиментация железа, цинка и свинца, и только на отдельных участках, сопоставима с их содержанием в верхних слоях почвы Криворожского региона.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

Основные особенности техногенной педогеохимической аномалии ТМ в почвах Кривбасса: 1) имеют аэрогенный и гидрогенный генезис поступления металлов в почву; 2) характеризуются педогеохимическими изменениями, практически, во всем почвенном профиле, 3) проявляются в аккумуляции и выщелачивании металлов относительно их естественных концентраций. Накопление ТМ в основном распространено в «поверхностном» гумусовом и в «глубинном» иллювиальном переходном горизонтах. В то время, как в «срединных» горизонтах (гумусовом переходном и иллювиальном) преобладает вымывание металлов. Кроме того, в почвах Криворожья выявлено нарушение природного педогеохимического равновесия содержания ТМ. Это проявляется в разрушении натурагенной ассоциации металлов в почвах, которая нами идентифицировалась по результатам парных корреляционных расчетов. В пределах педогеохимической аномалии существенно изменяется и относительное содержание ТМ. Проведенные исследования показали, что фактическая техногенная седиментация в почвы региона железа, цинка, меди, свинца и, частично, марганца, сопоставима с прогнозными значениями. Одновременно фактические техногенные потоки никеля и кадмия в 7-10 раз превышают прогноз.

Теоретической базой разработки технологий оптимизации содержания ТМ в почвах Кривбасса является концепция устойчивого развития. Однако, только обеспечив устойчивое функционирование почвы, можно гарантировать устойчивое развитие человечества. Поэтому все действия должны быть направлены на поддержание концентраций металлов в почвах, исключительно в пределах педогеохимического оптимума. При этом его центр численно равен среднему арифметическому содержанию металла в почвах локальных фоновых территорий. В то время, как границы интервала оптимума устанавливаются в зависимости от приоритетности почвы как: 1) компонента биосферы, 2) средства производства, 3) элемента среды обитания человека. В общем, оптимизация содержания конкретного металла в почвах промышленного региона может быть направлена: на устранение недостаточного его количества, или на предотвращение негативных последствий от избыточной его концентрации.

Единственно возможным способом восстановления загрязненных ТМ почв является ее оздоровление. Концептуально она предусматривает устранение и/или ограничение негативных эффектов чрезмерного содержания металлов в почвах, применяя технологии: 1) *ex situ* (вне полевых условий), 2) *in situ* (в полевых условиях). В случае оздоровления почвы методами *ex situ* вначале проводят экскавацию загрязненного слоя почвы. Затем массу почвы: или складывают на специальных полигонах, или проводят ее деметаллизацию и возвращение в практическое использование.

З а к л ю ч е н и е

Методы *ex situ* предполагают проведение локализации, деконцентрирования, инактивации и экстракции металлов в загрязненных почвах. Первые три технологии лишь временно решают проблему чрезмерного содержания металлов в почвах. Поэтому после их применения возможно проявление негативного феномена «временной бомбы». В то время, как техники экстракции практически полностью решают эту проблему.

Комплексная система мер по оптимизации содержания ТМ в почвах Кривбасса включает: 1) предотвращение поступления металлов в окружающую среду и почву; 2) ранжирование загрязненных металлами почв; 3) регулирование содержания металлов в почвах. Ранжирование загрязненных почв целесообразно проводить с учетом интенсивности накопления металлов в почвах и состояния педогеохимического равновесия. Регулирование содержания ТМ в почвах Кривбасса в основном предполагает снижение негативных эффектов влияния металлов. При разработке плана действий по оздоровлению почв конкретного участка необходимо учитывать: 1) стратегическую значимость почвы (компонента биосферы, объекта производства, элемента среды обитания человека); 2) нынешний и планируемый характер землепользования; 3) характеристики загрязнения; 4) педогеохимические и гидрологические условия.

В представленной на суд читателя монографии предпринята попытка комплексно и с позиции педоцентризма рассмотреть проблему содержания ТМ в почвах Криворожского горно-металлургического региона. Успешность и эффективность этой попытки будет оценена временем и проверена практикой. Вместе с тем, нельзя не отметить ряд актуальных для современного эколого-инвайронментального почвоведения вопросов, которые были затронуты в монографии и требуют дальнейшего рассмотрения. В работе указывалось о возможном наличии в почвах некой упорядоченности содержания ТМ. Как критерии ее выявления использовались показатели относительного содержания ТМ и наличие их ассоциации, что в свою очередь определялось по результатам парных корреляционных расчетов. В работе также рассматривались особенности распределения ТМ в пределах почвенного профиля и декларировались влияния почвенных свойств на этот процесс. Поэтому остается актуальной проблема систематизации этих почвенных свойств – в виде понятия «педогеохимические барьеры миграции металлов». В работе, рассматривая оздоровление почв, отмечалась проблема утилизации фитомассы с чрезмерным содержанием ТМ. При этом предполагалась реализация идеи фитогенных месторождений химических элементов, как аналог технологий Phyto-mining и Phyto-ore.

Cr	24
	$3d^5 4s^1$
	$A_r = 51,996$
	$r(VI) = 0,52 \text{ \AA}$
$\rho = 7,2 \text{ g*cm}^{-3}$	

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абатуров Б.Д. Углеродный баланс, жизнеспособность и зональное распределение деревьев, трав и кустарников в различных условиях увлажнения / Б.Д. Абатуров, В.П. Лопатин // *Успехи современной биологии*. – 2002. – Т. 122, № 6. – С. 527-536.
2. Аблаева Л.А. Перспективные направления использования природных глин для очистки урбанизированных территорий / Л.А. Абаева, Е.А. Борисовская // *Доповіді Національної академії наук України*. – 2011. – № 3. – С. 187-190.
3. Агафонов Е.В. Применение бентонита под кукурузу на черноземе южном / Е.В. Агафонов, П.С. Герасименко // *Агрехимия*. – 2012. – № 5. – С. 9-15.
4. Агрокологія / О.Ф. Смаглій, А.Т. Кардашов, П.В. Литвак та ін. – Київ: Вища освіта, 2006. – 671 с.
5. Александрова А.М. Методы определения подвижных форм микроэлементов в почвах (Методические рекомендации) / А.М. Александрова, Л.П. Головина, Н.М. Лисенко. – Харьков, 1978. – 44 с.
6. Алексеев Ю.В. Тяжелые металлы в почвах и растениях. / Ю.В. Алексеев. – Ленинград: Агропромиздат, 1987. – 142 с.
7. Алексеенко В.А. Экологическая геохимия / В.А. Алексеенко. – Москва: Логос, 2000. – 627 с.
8. Алексеенко В.А. Геохимические барьеры / В.А. Алексеенко, Л.В. Алексеенко. – Москва: Логос, 2003. – 144 с.
9. Анализ способов и средств сокращения выбросов и сбросов вредных веществ горных предприятий. Этап II Определение границ и степень экологического воздействия ГОКов на окружающую среду в районах их функционирования: отчет о НИР /Криворожский горнорудный институт. – Кривой Рог, 1995. – 23 с. № ГР 800175; Инв. № 55-172-95.
10. Андроникашвили Т.Г. Применение цеолитсодержащих горных пород в растениеводстве / Т.Г. Андроникашвили, Т.Ф. Урушадзе // *Агрехимия*. – 2008. – № 12. – С. 63-79.
11. Анисимов В.С. Оценка миграционной способности и фитотоксичности Zn в системе почва-растение / В.С. Анисимов, Н.И. Санжарова, Л.Н. Анисимова и др. // *Агрехимия*. – 2013. – № 1. – С. 64-74.
12. Антонова А.С. Адсорбция катионов меди (II) на почве и гетите в присутствии нитрилтриметиленфосфоновой кислоты / А.С. Антонова, Т.Н. Кропачева, Н.В. Духтанова и др. // *Вестник Удмуртского университета. Серия: Физика и химия*. – 2013. – Вып. 4. – С. 3-10.
13. Антропогенные почвы: генезис, география, рекультивация / под ред. Г.В. Добровольского. – Смоленск: Ойкумена, 2003. – 268 с.
14. Апарин Б.Ф. Почва как биогеомембрана / Б.Ф. Апарин, Е.Ю. Сухачева // XV Докучаевские молодежные чтения «Почва как природная биогеомембрана»: материалы Международной научной конференции (Санкт-Петербург, РФ, 1–3 марта 2012). – Санкт-Петербург: ВВМ, 2012. – С. 6-8.
15. Арефьев А.Н. Влияние биомелиорантов на степень загрязнения чернозема выщелоченного тяжелыми металлами и урожайность сельскохозяйственных культур / А.Н. Арефьев, Н.А. Фомин // *Нива Поволжья*. – 2008. – № 4 (9). – С. 1-7.
16. Артамонова В.С. Современные аспекты ремедиации биологических свойств городских почв / В.С. Артамонова, А.А. Танасенко, С.Б. Бортникова // *Сибирский экологический журнал*. – 2005. – № 5. – С. 855-864.

Список литературы

17. Артюх В.М. Оптимізація техногенних ландшафтів залізородних розробок Кривбасу / В.М. Артюх. – Вінниця: Вінницький державний аграрний університет, 2001. – 189 с.
18. Архипова Т.Н. Влияние цитокининпродуцирующих микроорганизмов на устойчивость растений салата к токсическому действию кадмия / Т.Н. Архипова, А.И. Мелентьев, С.Ю. Веселов и др. // *Агрехимия*. – 2004. – № 3. – С. 69-73.
19. Арышева С.П. Изучение миграционной способности Pb в системе почва-растение и его фитотоксичность в почвах разного типа / С.П. Арышева, В.С. Анисимов, Н.И. Санжарова // *Агрехимия*. – 2013. – № 1. – С. 85-94.
20. Географія ґлебаї з основами ґлебазнаўства / В.С. Аношка, Н.А. Гецьвіч, М.К. Чартко і др. – Мінск: Беларускі дзяржаўны ўніверсытэт, 2000. – 314 с.
21. Атлас почв Украинской ССР / под ред. Н.К. Крупского, Н.И. Полупана. – Киев: Урожай, 1979. – 160 с.
22. Багрий І.Д. Досвід комплексної оцінки та картографування факторів техногенного впливу на природне середовище Кривого Рогу та Дніп-родержинська / І.Д. Багрий, А.М. Бі-лоус, Ю.Г. Вікул. – Київ: Фенікс, 2000. – 108 с.
23. Багрий І.Д. Геоекологічні проблеми Криворізького басейну в умовах реструктуризації гірничодобувної галузі / І.Д. Багрий, П.В. Бінов, Н.А. Белокопитова та ін. – Київ: Фенікс, 2002. – 192 с.
24. Базилевич Н.И. Биологическая продуктивность экосистем Северной Евразии / Н.И. Базилевич. – Москва: Наука, 1993. – 293 с.
25. Бакоев С.Ю. Устойчивость почв нижнего Дона к загрязнению тяжелыми металлами / С.Ю. Бакоев, Т.М. Минкина, Л.В. Гетманцева и др. // *Научный журнал Кубанского государственного аграрного университета*. – 2011. – № 72 (08). – С. 1-10.
26. Балюк С.А. Оцінка забруднення зрошувальної води і ґрунтів важкими металами / С.А. Балюк, В.Я. Ладних, Л.І. Мошник // *Вісник аграрної науки*. – 2003. – № 1. – С. 65-68.
27. Балюк С.А. Екологічний стан ґрунтів України / С.А. Балюк, В.В. Медведєв, М.М. Мірошинченко та ін. // *Український географічний журнал*. – 2012. – № 2. – С. 38-42.
28. Балюк С.А. Почвенные ресурсы Украины и система обеспечения их охраны и повышения плодородия / С.А. Балюк, А.А. Носоненко, Д.С. Булаков // *Почвы России: современное состояние, перспективы изучения и использования: материалы докладов VI съезда Общества почвоведов им. В.В. Докучаева*. (Петрозаводск–Москва, РФ, 13–18 августа 2012). – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2012. – С. 27-28.
29. Бауэр Т.В. Аккумуляция меди и цинка в черноземе обыкновенном в форме различных соединений при техногенном загрязнении / Т.В. Бауэр, Т.М. Минкина, С.С. Манджиева и др. // *Научный журнал Кубанского государственного аграрного университета*. – 2013. – № 91. – С. 1-12.
30. Бауэр Т.В. Фоновое содержание и состав соединений цинка, меди и свинца в черноземе обыкновенном естественных ландшафтов Ростовской области / Т.В. Бауэр, Т.М. Минкина, С.С. Манджиева и др. // *Научный журнал Российского НИИ проблем мелиорации*. – 2015. – № 4 (20). – С. 186-199.
31. Башник В.Н. Биогехимия / В.Н. Башник, Н.С. Касимов. – Москва: Научный мир, 2004. – 648 с.
32. Белоголова Г.А. Влияние ризосферных бактерий на миграцию и биодоступность тяжелых металлов. мышьяка и фосфора в техногенно-загрязненных экосистемах / Г.А. Белоголова, М.Г. Соколова, О.Н. Гордеева // *Агрехимия*. – 2013. – № 6. – С. 66-97.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИББАССА

33. Белоус Н.М. Влияние удобрений на содержание азотистых веществ и тяжелых металлов в клубнях картофеля / Н.М. Белоус, В.В. Талызин, В.Ф. Шаповалов и др. // *Агрехимия*. – 2010. – № 3. – С. 22-28.
34. Белоусов В.С. Цеолитсодержащие породы Краснодарского края в качестве инактиваторов тяжелых металлов почв / В.С. Белоусов // *Агрехимия*. – 2006. – № 4. – С. 78-83.
35. Белюченко И.С. Сложный компост и детоксикация агроландшафтных систем / И.С. Белюченко // *Научный журнал Кубанского государственного аграрного университета*. – 2014. – № 97 (03). – С. 1-6.
36. Бердяева Е.В. Влияние многолетнего применения осадков сточных вод и извести на фракционный состав меди и цинка в дерново-подзолистой супесчаной почве / Е.В. Бердяева // *Вестник Московского университета. Серия 17: Почвоведение*. – 2001. – № 2. – С. 24-29.
37. Бересневич В.П. Микроклимат железорудных карьеров и нормализация их атмосферы / В.П. Бересневич, А.Л. Ткаченко. – Ленинград: Гидрометеоиздат, 1987. – 176 с.
38. Бересневич П.В. Охрана окружающей среды при эксплуатации хвостохранилищ / П.В. Бересневич, П.К. Кузменко, Н.Г. Неженцова. – Москва: Недра, 1993. – 128 с.
39. Бикеева Т.В. Влияние различных видов обработки почвы на аккумуляцию тяжелых металлов растениями сои сорта Самер 2 элита / Т.В. Бикеева, С.В. Обущенко // *Известия Самарского научного центра РАН*. – 2013. – № 3. – С. 268-271.
40. Богатырев Л.Г. Микроэлементный состав некоторых почв и почвообразующих пород Южной тайги Русской равнины / Л.Г. Богатырев, Д.В. Ладонин, О.С. Семенов // *Почвоведение*. – 2003. – № 5. – С. 568-576.
41. Бодня М.С. Применение цеолитсодержащего минерального сырья для ремедиации техногенно-загрязненных почв / М.С. Бодня // *Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского*. – 2008. – Вып. 1 (11), Т. 2. – С. 142-148.
42. Большева О.А. Поведение кадмия и свинца в почвах после прекращения регулярного использования осадка сточных вод / Т.Н. Большева, Е.А. Лопатина // *Проблемы агрохимии и экологии*. – 2011. – № 1. – С. 33-37.
43. Большаков В.А. Аэротехногенное загрязнение почвенного покрова тяжелыми металлами: источники, масштабы, рекультивация / В.А. Большаков, Н.М. Краснова, Т.И. Борисочкина и др. – Москва: Почвенный институт им. В.В. Докучаева, 1993. – 91 с.
44. Большаков В.А. Микроэлементы и тяжелые металлы в почвах / В.А. Большаков // *Почвоведение*. – 2002. – №7. – С. 844-849.
45. Большина Е.П. Экология металлургического производства / Е.П. Большина. – Новотроицк: Новотроицкий филиал Национального исследовательского технологического университета Московского института стали и сплавов, 2012. – 155 с.
46. Бондарчук О.М. Підвищення екологічної безпеки територій впливу залізрудних гірничо-збагачувальних комбінатів на основі зменшення пилосвидлення шламосховищ: авто-реф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 21.06.01 «Екологічна безпека» / О.М. Бондарчук; ДВНЗ «Національний гірничий університет». – Дніпропетровськ, 2010. – 20 с.
47. Борисочкина Т.И. Загрязнение агроландшафтов России тяжелыми металлами: источники, масштабы, прогнозы // Т.И. Борисочкина, Ю.Н. Водяницкий // *Бюллетень Почвенного института им. В.В. Докучаева*. – 2007. – № 60. – С. 82-89.

Список литературы

48. Бородина Я.В. Порівняльний аналіз екстрагентів для вилучення рухомих форм важких металів з чорноземів звичайних з метою нормування їхнього вмісту / Я.В. Бородина, А.І. Фаєсов, І.Д. Жолудєва та ін. // *Агрохімія і ґрунтознавство*. – 2011. – Вип. 74. – С. 60-65.
49. Борьба с пылью на открытых горных работах / А.И. Лобода, Б.Н. Ребристый, В.Ю. Тыщук и др. – Киев: Техника, 1989. – 152 с.
50. Будаева А.Д. Сорбция ионов тяжелых металлов гуматами аммония, натрия и калия / А.Д. Будаева, Е.В. Золтоев, Н.В. Бодоев и др. // *Фундаментальные исследования*. – 2005. – № 9. – С. 112-113.
51. Буданцев П.Б. Исследование содержания тяжелых металлов в почвах зоны техногенеза / П.Б. Буданцев, Л.А. Уваров, С.Е. Цыплаков // *Агрохимия*. – 2011. – № 4. – С. 74-81.
52. Булава Л.Н. Физико-географический очерк территории Криворожского горнопромышленного района / Л.Н. Булава. – Киев, 1990. – 125 с. – Деп. В Укр-НИИНТИ. – 2.11.90. – № 1808. – Ук 90.
53. Бурачевская М.В. Фракционный состав соединения тяжелых металлов в черноземах обыкновенных нижнего Дона: автореф. дис. на соискание ученой степени канд. биол. наук: спец. 03.00.27 «Почвоведение» / М.В. Бурачевская; Воронежский государственный университет. – Воронеж, 2015. – 25 с.
54. Буторина И.В. Основы устойчивого развития металлургической отрасли / И.В. Буторина. – Донецк: Каиштан, 2005. – 332 с.
55. Важкі метали у ґрунтах заповідних зон України / Е.Я. Жовінський, І.В. Кураєва, А.І. Самчук та ін. – Київ: Логос, 2005. – 104 с.
56. Важкі метали: надходження в ґрунти транслокація у рослинах та екологічна небезпека / В.М. Гришко, Д.В. Сициков, О.М. Піскова та ін. – Донецьк: Донбас, 2012. – 304 с.
57. Варфоломеев А.А. Изучение сорбционных свойств верхового торфа братского района по отношению к d-металлам / А.А. Варфоломеев, Н.П. Космачевская, А.Д. Синегибская и др. // *Экология и рациональное природопользование*. – 2009. – № 4. – С. 132-135.
58. Васильев А.А. Тяжелые металлы в почвах города Чусового: оценка и диагностика загрязнения / А.А. Васильев, А.Н. Чашин. – Пермь: ФГБОУ ВПО «Пермская государственная сельскохозяйственная академия имени академика Д.Н. Прянишникова», 2011. – 197 с.
59. Васильев А.Н. Современные подходы к решению проблемы загрязнения почв тяжелыми металлами (Обзор) / А.Н. Васильев, А.И. Мартиненко // *Экотехнологии и ресурсосбережение*. – 2000. – № 5. – С. 47-52.
60. Васильев А.Н. Технологии предупреждения распространения тяжелых металлов в окружающей среде / А.Н. Васильев, Н.Н. Тудель // *Экотехнологии и ресурсосбережение*. – 2000. – №2. – С. 36-44.
61. Вернадский В.И. О геохимическом анализе почв / В.И. Вернадский // *Бюллетень III Всероссийского съезда почвоведов в Москве*. – 1921. – № 3-4. – С. 1-4.
62. Вернадский В.И. Проблемы биогеохимии 1. Значение биогеохимии для познания биосферы. / В.И. Вернадский. – Ленинград: Издательство Академии наук СССР, 1934. – 48 с.
63. Вернадский В.И. Химическое строение биосферы Земли и ее окружения / В.И. Вернадский. – Москва: Наука, 1987. – 348 с.
64. Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах // А.П. Виноградов. – Москва: Издательство АН СССР, 1957. – 238 с.
65. Витковская С.Е. Оценка риска загрязнения агроэкосистем тяжелыми металлами / С.Е. Витковская // *Агрохимия*. – 2013. – № 11. – С. 78-85.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

66. *Водяницкий Ю.Н. Изучение тяжелых металлов в почвах / Ю.Н. Водяницкий. – Москва: ГНУ «Почвенный институт им. В.В. Докучаева РАСХН», 2005. – 111 с.*
67. *Водяницкий Ю.В. Соединения As, Pb и Zn в загрязненных почвах (по данным EXAFS-спектроскопии – обзор литературы) / Ю.В. Водяницкий // Почвоведение. – 2006. – № 6. – С. 681-691.*
68. *Водяницкий Ю.Н. Методы последовательной экстракции тяжелых металлов из почв – новые подходы и минералогический контроль (аналитический обзор) / Ю.Н. Водяницкий // Почвоведение. – 2006. – № 10. – С. 1190-1199.*
69. *Водяницкий Ю.Н. Сродство тяжелых металлов и металлоидов к фазам-носителям в почвах / Ю.Н. Водяницкий // Агрохимия. – 2008. – № 9. – С. 87-94.*
70. *Водяницкий Ю.Н. Гидрогенное загрязнение тяжелыми металлами аллювиальных почв г. Пермь / Ю.Н. Водяницкий А.А. Васильев, М.Н. Власов // Почвоведение. – 2008. – № 11. – С. 1399-1408.*
71. *Водяницкий Ю.Н. Тяжелые и сверхтяжелые металлы и металлоиды в загрязненных почвах / Ю.Н. Водяницкий. – Москва: ГНУ «Почвенный институт им. В.В. Докучаева РАСХН», 2009. – 96 с.*
72. *Водяницкий Ю.В. Формы цинка в загрязненных почвах (обзор литературы) / Ю.В. Водяницкий // Почвоведение. – 2010. – № 3. – С. 293-302.*
73. *Водяницкий Ю.Н. Изучение фаз – носителей Zn и Pb в почвах методами химического фракционирования и синхротронного рентгеновского анализа / Ю.Н. Водяницкий // Агрохимия. – 2010. – № 8. – С. 77-86.*
74. *Водяницкий Ю.Н. Загрязнение почв тяжелыми металлами / Ю.Н. Водяницкий, Д.В. Ладонин, А.Т. Савичев. – Москва: Издательство Московского университета, 2012. – 153 с.*
75. *Водяницкий Ю.Н. Загрязнение почв тяжелыми металлами и металлоидами и их экологическая опасность (аналитический обзор) / Ю.Н. Водяницкий // Почвоведение. – 2013. – № 7. – С. 872-881.*
76. *Водяницкий Ю.Н. Современные тенденции загрязнения почв тяжелыми металлами / Ю.Н. Водяницкий // Почвоведение. – 2013. – № 9. – С. 88-96.*
77. *Водяницкий Ю.Н. Дискуссионные вопросы интерпретации результатов химической экстракции соединений железа из почв / Ю.Н. Водяницкий, С.А. Шоба // Почвоведение. – 2014. – № 6. – С. 697-704.*
78. *Водяницкий Ю.Н. Обобщенная характеристика распределения тяжелых металлов в почвенном профиле / Ю.Н. Водяницкий // Агрохимия. – 2014. – № 6. – С. 77-83.*
79. *Войтюк Ю.Ю. Вплив діяльності підприємств чорної металургії на вміст та форми знаходження важких металів у об'єктах навколишнього середовища / Ю.Ю. Войтюк, І.В. Кураєва, А.І. Самчук та ін. // Мінералогічний журнал. – 2011. – Т. 33, № 3. – С. 77-83.*
80. *Войтюк Ю. Особливості геохімічного розподілу важких металів у зоні аерації під впливом комбінатів чорної металургії / Ю. Войтюк, І. Кураєва, А. Самчук та ін. // Геолог України. – 2012. – № 1-2. – С. 51-57.*
81. *Войтюк Ю.Ю. Геохімія важких металів в об'єктах довкілля техногенно забруднених територій України / Ю.Ю. Войтюк // Вісник Національної академії наук України. – 2015. – № 8. – С. 71-79.*
82. *Волошин Е.И. Марганец в почвах Средней Сибири / Е.И. Волошин // Агрохимия. – 2003. – № 6. – С. 5-13.*
83. *Волошинська С.С. Важкі метали в ґрунтах урбоєкосистеми м. Ковеля / С.С. Волошинська // Біологічні системи. – 2012. – Т. 4, вип. 2. – С. 145-148.*
84. *Воробьева Л.А. Химический анализ почв / Л.А. Воробьева. – Москва: Издательство Московского университета, 1998. – 272 с.*

С п и с о к л и т е р а т у р ы

85. Ворон В.П. Забруднення снігового покриву в сосняках техногенної зони Балаклійського цементного виробництва / В.П. Ворон // Вісник Харківського національного університету. Серія: Лісове господарство. – 2008. – № 4. – С. 102-105.
86. Воротынцева Л.И. Содержание тяжелых металлов в фазах и компонентах чернозема обыкновенного / Л.И. Воротынцева, В.Я. Ладных // Агрехимия і грунтознавство. – 2011. – Вып. 74. – С. 14-58.
87. Высотенко Т.Н. Кинетические основы детоксикации техногенно загрязненных почв растительностью / О.А. Высотенко, Л.В. Кононенко, Г.Н. Бондаренко // Пошукова та екологічна геохімія. – 2003. – № 2-3. – С. 62-64.
88. Галиулин Р.В. Особенности фитоэкстракции тяжелых металлов из загрязненных почв / Р.В. Галиулин, Р.А. Галиулин // Агрехимия. – 2010. – № 11. – С. 80-84.
89. Галицкая И.В. Роль органического вещества в миграции тяжелых металлов на участках складирования твердых бытовых отходов / И.В. Галицкая, В.С. Путилина, Т.И. Юганова // Геоэкология, инженерная геология. Гидрология. Геокриология. – 2005. – № 5. – С. 411-422.
90. Ганеев И.Г. Ремедиация и рекультивация техногенно деградированных земель / И.Г. Ганеев, А.А. Кулагин // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2009. – № 6 (100). – С. 554-557.
91. Гапон В.А. Особенности накопления тяжелых металлов в основных пищевых растениях крупного металлургического региона / В.А. Гапон, Н.Г. Сметана, В.Н. Савосько и др. // Гигиена, токсикология, физиология труда и профессиональная патология в промышленности: сборник научных трудов. – Кривой Рог: Криворожский НИИ гигиены труда и профзаболеваний, 1995. – С. 255-258.
92. Гапон В.А. О возможности использования карт распределения загрязнителей в приземном слое атмосферы для проведения контроля состояния окружающей среды / В.А. Гапон, В.Н. Савосько, О.А. Максимова // Охорона довкілля: екологічні, освітнянські, медичні аспекти: матеріали Всеукраїнської конференції (Кривий Ріг, Україна, 11-12 грудня 1997, Кривий Ріг). – Частина 1. – Кривий Ріг: Криворізький державний педагогічний університет, 1997. – С. 105-106.
93. Гапон В.А. Особенности загрязнения территории санитарно-защитной зоны металлургического комбината тяжелыми металлами техногенного происхождения / В.А. Гапон // Довкілля та здоров'я. – 2000. – № 3. – С. 25-27.
94. Гапон В.О. Гігієнічна діагностика впливу хімічних факторів на робітників та населення металургійного регіону: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня д-ра мед. наук: спец. 14.02.01 «Гігієна» / В.О. Гапон; Інститут медицини праці АМН України. – Київ, 2003. – 36 с.
95. Гаськова О.Л. Поведение тяжелых металлов в районе дренажной разгрузки Салагаевского хвостохранилища (г. Салаир, Кемеровская область) / О.Л. Гаськова, С.Б. Бортникова, А.А. Айриянц // Геохимия. – 2004. – № 1. – С. 70-81.
96. Гаськова О.Л. Полуэмпирическая модель описания сорбционных равновесий на поверхности глинистых минералов / О.Л. Гаськова // Геохимия. – 2009. – № 6. – С. 647-659.
97. Гедройц К.К. Избранные сочинения: в 3 т. Т. 2. Химический анализ почвы / К.К. Гедройц. – Москва: Государственное издательство сельскохозяйственной литературы, 1955. – 616 с.
98. Геохимия окружающей среды / Ю.Е. Саэт. Б.А. Ревич, Янин Е.П. и др. – Москва: Недра, 1990. – 335 с.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

99. Геохимия тяжелых металлов в природных и техногенных ландшафтах / под ред. М.А. Глазовской. – Москва: Издательство Московского университета, 1983. – 196 с.
100. Гладышева М.А. Выявление ареалов техногенно-загрязненных почв Москвы по их магнитной восприимчивости / М.А. Гладышева, А.В. Иванов, М.Н. Строгонова // Почвоведение. – 2007. – № 2. – С. 235-242.
101. Глазовская М.А. Геохимические основы типологии и методики исследований природных ландшафтов / М.А. Глазовская. – Смоленск: Ойкумена, 2002. – 287 с.
102. Глушко И.А. Применение инверсионной вольтамперометрии в анализе кислотных вытяжек из почв для определения Си, Рb и Cd / И.А. Глушко // Вестник Удмуртского Университета. Серия: Химия. – 2005. – № 8. – С. 87-98.
103. Говорина В.В. Содержание и распределение кадмия, свинца и никеля в растениях яровой пшеницы в зависимости от уровня минерального питания и загрязнения тяжелыми металлами / В.В. Говорина, Н.Г. Ракипов, К.С. Лилин др. // Агрохимия. – 2007. – № 3. – С. 61-67.
104. Голов В.И. Возможности самоочищения почв от избытка тяжелых металлов с помощью железомарганцевых конкреций / В.И. Голов, Я.О. Тимофеева // Вестник Тихоокеанского государственного экономического университета. – 2005. – № 3. – С. 100-112.
105. Голубец М.А. Актуальность питания современного грунтознания / М.А. Голубец // Грунтознание. – 2008. – Т. 9, № 1-2. – С. 9-18.
106. Гончарук Е.И. Гигиеническое нормирование химических веществ в почве / Е.И. Гончарук, Г.И. Сидоренко. – Москва: Медицина, 1986. – 320 с.
107. Горбань Т.В. Особливості розподілу важких металів в ґрунті селітебної зони м. Кривого Рогу / Т.В. Горбань, В.О. Гапон, В.М. Савосько // Проблеми екології та екологічної освіти: матеріали II Міжнародної науково-практичної конференції (Кривий Ріг, Україна, 15-16 грудня 2003). – Кривий Ріг: Видавництво ТОВ «Етюд-сервіс», 2003. – С. 194-196.
108. Горбунова Н.С. Формы соединений марганца, меди, цинка, никеля, свинца и кадмия в черноземах Центрально-черноземного региона: автореф. дис. на соискание ученой степени канд. биол. наук: спец. 03.00.27 «Почвоведение» / Н.С. Горбунова; Воронежский государственный университет. – Воронеж, 2005. – 24 с.
109. ГОСТ Р 50683-94 Почвы. Определение подвижных соединений меди и кобальта по методу Крупского и Александровой в модификации ЦИНАО. – Москва: Издательство стандартов, 1994. – 19 с.
110. ГОСТ Р 50685-94 Почвы. Определение подвижных соединений марганца по методу Крупского и Александровой в модификации ЦИНАО. – Москва: Издательство стандартов, 1994. – 12 с.
111. ГОСТ Р 50686-94 Почвы. Определение подвижных соединений цинка по методу Крупского и Александровой в модификации ЦИНАО. – Москва: Издательство стандартов, 1994. – 13 с.
112. Гришко В.М. Вміст різних за рухомістю форм важких металів в едафтонах, що зазнають техногенного впливу / В.М. Гришко, О.В. Сищикова, О.В. Данильчук // Вісник Дніпропетровського університету. Серія: Біологія Екологія. – 2001. – Вип. 10, Т 1. – С. 181-185.
113. Гришко В.М. Вміст різних за рухомістю форм цинку в ґрунтах урбанізованих територій / В.М. Гришко // Біологічні системи. – 2012. – Вип. 2, Т. 4. – С. 149-153.
114. Гришко В.Н. Функционирование глутатионзависимой антиоксидантной системы и устойчивость растений при действии тяжелых металлов / В.Н. Гришко, Д.В. Сыщиков. – Киев: Наукова думка, 2012. – 238 с.
115. Гродзинський М.Д. Ландшафтна екологія / М.Д. Гродзинський. – Київ: Знання, 2014. – 550 с.

Список литературы

116. Груздев В.С. Геохимическая трансформация городских почв в регионах с черной металлургией / В.С. Груздев, Л.П. Груздева // Землеустройство, кадастр и мониторинг земель. – 2013. – №11. – С. 61-65.
117. Груздков Д.Ю. Оценка миграции тяжелых металлов в почвах / Д.Ю. Груздков, Л.А. Ширкин, Т.А. Трифонова // Вестник Московского университета. Серия 17: Почвоведение. – 2009. – № 4. – С. 40-45.
118. Грунтознавство / Д.Г. Тихоненко, М.О. Горін, М.І. Лактіонов та ін. – Київ: Вища школа, 2005. – 703 с.
119. Губіна В.Г. Проблема залізовмісних відходів гірничо-металургійного комплексу України – системний підхід / В.Г. Губіна, Б.О. Горлицький // Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища. – 2009. – Вип. 17. – С. 79-92.
120. Губіна В.Г. Оцінка можливості використання відходів збагачення залізовмісних кварцитів в народному господарстві / В.Г. Губіна, В.М. Кадошніков, В.С. Заборовський та ін. // Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища. – 2009. – Вип. 17. – С. 156-165.
121. Губин Г.В. Горно-металлургический комплекс и экологическая безопасность в Криворожском регионе / Г.В. Губин, Н.И. Дядечкин // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. – 2007. – № 2. – С. 105-107.
122. Губін Г.Г. Ресурсно-екологічний стан Криворізького басейну / Г.Г. Губін, В.Г. Губіна // Вісник Криворізького технічного університету. – 2011. – Вип. 27. – С. 3-7.
123. Гурін А.О. Аерологія гірничих підприємств / А.О. Гурін, П.В. Бересневич, А.А. Немченко та ін. – Кривий Ріг: Видавничий центр Криворізького технічного університету, 2007. – 462 с.
124. Гурич А.А. Природоохранные технологии пылеподавления на хвостохранилищах горнометаллургического производства // А.А. Гурич, Н.В. Домничев, В.И. Ляшенко // *Экология и промышленность*. – 2010. – № 4. – С. 24-30.
125. Гурін А.О. Природоохоронні технології закріплення поверхонь хвос-тосховищ Кривбасу / А.О. Гурін, В.І. Ляшенко // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. – 2011. – № 2. – С. 120-125.
126. Дабахов М.В. Тяжелые металлы: экотоксикология и проблемы нормирования / М.В. Дабахов, Е.В. Дабахова, В.И. Титова. – Нижний Новгород: Издательство ВВАГС, 2005. – 165 с.
127. Данилов-Данильян В.И. Экологический вызов и устойчивое развитие / В.И. Данилов-Данильян, К.С. Лосев. – Москва: Прогресс-Традиция, 2000. – 416 с.
128. Демкин В.А. Палеопочвы как индикаторы эволюции биосферы / В.А. Демкин, Л.А. Гугалинская, А.О. Алексеев и др. – Москва: НИИ-Природа-фонд «Инфосфера», 2007. – 282 с.
129. Десятник К.О. Вплив кальцієвмісних меліорантів на поведінку рухомих форм важких металів та фізико-хімічні показники ясно-сірого лісового ґрунту / К.О. Десятник // *Агрохімія і ґрунтознавство*. – 2013. – Вип. 80. – С. 136-140.
130. Джувеликян Х.А. Подвижные формы тяжелых металлов в черноземах незагрязненных ландшафтов / Х.А. Джувеликян // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2005. – № 1. – С. 107-112.
131. Дідух Я.П. Геоботаничне районування України та суміжних територій / Я.П. Дідух, Ю.Р. Шеляг-Сосонко // Український ботанічний журнал. – 2003. – Т. 60, № 1. – С. 6-17.
132. Дмитраков Л.М. Микроэлементный состав природных и техногенных потоков в ландшафтах Центральной Лесостепи / Л.М. Дмитраков, Д.Л. Пинский // *Почвоведение*. – 2002. – № 12. – С. 1501-1508.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

133. Дмитраков Л.М. Рост растений овса и поступление в них свинца в опытах с моделированием состава и свойств почв / Л.М. Дмитраков, Л.К. Дмитраков, Н.А. Абакишина и др. // *Агрохимия*. – 2006. – № 9. – С. 68-74.
134. Дмитрук Ю.М. Еколого-геохімічний аналіз ґрунтового покриву агроєкосистем / Ю.М. Дмитрук. – Чернівці: Рута, 2006. – 328 с.
135. Дмитрук Ю.М. Ґрунти Траянових валів: еволюційний та еколого-генетичний аналіз / Ю.М. Дмитрук, Ж.М. Матвішина, І.І. Слюсарчук. – Чернівці: Рута, 2008. – 228 с.
136. Дмитрук Ю.М. Основи біогеохімії / Ю.Д. Дмитрук, М.А. Бербець. – Чернівці: Книги-XXI, 2009. – 288 с.
137. Добровольский В.В. География микроэлементов: глобальное рассеяние / В.В. Добровольский. – Москва: Мысль, 1983. – 271 с.
138. Добровольский В.В. Биосферные циклы тяжелых металлов и регуляторная роль почвы / В.В. Добровольский // *Почвоведение*. – 1997. – № 4. – С. 431-441.
139. Добровольский В.В. Высокодисперсные частицы почв как фактор масспереноса тяжелых металлов в биосфере / В.В. Добровольский // *Почвоведение*. – 1999. – № 7. – С. 1309-1317.
140. Добровольский В.В. Миграционные формы и миграция масс тяжелых металлов в биосфере / В.В. Добровольский // *Геохимия природных и техногенно-измененных биосистем*. – Москва: Научный мир, 2006. – С. 35-54.
141. Добровольский Г.В. Функции почв в биосфере и экосистемах (экологическое значение почв) / Г.В. Добровольский, Е.Д. Никитин. – Москва: Наука, 1990. – 261 с.
142. Добровольский Г.В. Сохранение почв как незаменимого компонента биосферы: функционально-экологический подход / Г.В. Добровольский, Е.Д. Никитин. – Москва: Наука / Интер-периодика, 2000. – 179 с.
143. Добровольский Г.В. Палеонтология и палеопочвоведение / Г.В. Добровольский, А.О. Макеев // *Доклады по экологическому почвоведению*. – 2009. – Вып. 1. – С. 95-125.
144. Добровольский Г.В. Место и роль почвы в биосфере и жизни людей / Г.В. Добровольский // *Биосфера-почвы-человечество: устойчивость и развитие: Материалы Всероссийской научной конференции, посвященной 80-летию профессора А.Н. Тюрюканова (Москва, РФ, 14-16 марта 2011)*. – Москва: Фонд «Инфосфера» – НИИ-Природа, 2011. – С. 5-14.
145. Добровольский Г.В. Педосфера – как оболочка высокой концентрации и разнообразия жизни на планете Земля / Г.В. Добровольский // *Почвы России: современное состояние, перспективы изучения и использования: материалы докладов VI съезда Общества почвоведов им. В.В. Докучаева (Петрозаводск-Москва, РФ, 13-18 августа 2012)*. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2012. – С. 36-37.
146. Добровольский И.А. Некоторые закономерности распределения железа в техногенных ландшафтах Кривбасса / И.А. Добровольский, Н.Н. Цветкова, Л.К. Баранова // *Мониторинговые исследования лесных экосистем степной зон, их охрана и рациональное использование: межвузовский сборник научных трудов*. – Днепрпетровск: Издательство Днепрпетровского государственного университета, 1988. – С. 69-72.
147. Долгова Т.І. Екологічна безпека ґрунтів у гірничодобувних регіонах / Т.І. Долгова. – Дніпропетровськ: Національний гірничий університет, 2009. – 270 с.
148. Домнічев М.В. Покращення умов праці персоналу діючих хвостосховищ шляхом скорочення виносу пилу / М.В. Домнічев, О.В. Нестеренко // *Збірник наукових праць Державного підприємства «Науково-дослідний гірничорудний інститут»*. – 2010. – № 52. – С. 142-147.

Список литературы

149. ДСТУ 4770.1-9:2007 Якість ґрунту. Визначення вмісту рухомих сполук марганцю (цинку, кадмію, заліза, міді, нікелю, свинцю) в ґрунті в буферній амонійно-ацетатній витяжці з рН 4,8 методом атомно-абсорбційної спектрофотометрії. – Київ: Держстандарт України, 2009. – 9 с.
150. Дубровская С.А. Тяжелые металлы в почвах Орсконовотроицкого промышленного узла / С.А. Дубровская // География и природные ресурсы. – 2013. № 2. – С. 44-49.
151. Дядечкин Н.И. Перспективы развития горных работ в Криворожском железорудном бассейне / Н.И. Дядечкин, Е.К. Бабец // Збірник наукових праць Державного підприємства «Науково-дослідний гірничорудний інститут». – 2010. – № 52. – С. 3-9.
152. Дядькова К.Л. Важкі метали в ґрунтах зелених зон міста Мелітополя (Запорізька область, Україна) / К.Л. Дядькова, В.І. Козловський // Ґрунтознавство. – 2012. – Т. 13, № 1–2. – С. 80-83.
153. Евсеева Н.С. Современные процессы рельефообразования юго-востока Западносибирской равнины: автореф. дис. на соискание науч. степени д-ра геог. наук: спец. 25.00.25 «Геоморфология и эволюционная география» / Н.С. Евсеева; Томский государственный университет. – Томск, 2006. – 43 с.
154. Евтушенко Э.А. Некоторые особенности накопления наземной травянистой биомассы в различных районах Кривбасса / Э.А. Евтушенко, В.Н. Савосько, А.А. Павленко // Региональные проблемы природопользования и охрана растительного и животного мира: материалы международной научной конференции студентов и молодых ученых (Кривой Рог, Украина, 14-15 квітня 2006). – Кривой Рог: Мінерал, 2006. – С. 154-155.
155. Егоров В.С. Влияние сорбентов на агрохимические и микробиологические свойства дерново-подзолистой почвы, загрязненной свинцом и поглощение его растениями / В.С. Егоров, Д.Д. Госсе, А.В. Кураков // Агрохимия. – 2005. – № 9. – С. 62-69.
156. Егорова Е.В. Эколого-биологическая оценка мелиорантов для детоксикации почв, загрязненных тяжелыми металлами / Е.В. Егорова // Проблемы агрохимии и экологии. – 2010. – №1. – С. 55-62.
157. Екологія гірничого виробництва / П.В. Бересневич, Ю.Г. Вілкул, О.М. Голишев та ін. – Кривий Ріг: Мінерал, 1998. – 152 с.
158. Елпатьевский П.В. Геохимия миграционных потоков в природных и природно-техногенных геосистемах / П.В. Елпатьевский. – Москва: Наука, 1993. – 256 с.
159. Ефремов И.В. Моделирование почвенно-растительных систем / И.В. Ефремов. – Москва: Издательство ЛКИ, 2008. – 152 с.
160. Єгорова Т.М. Еколого-геохімічна оцінка агроландшафтів України в системі раціонального природокористування / Т.М. Єгорова, П.П. Мельник // Науковий вісник Національного лісотехнічного університету України. – 2013. – Вип. 23.13. – С. 124-133.
161. Жигарева Т.Л. Влияние природных мелиорантов и тяжелых металлов на урожайность зерновых культур и микрофлору дерново-подзолистой почвы / Т.Л. Жигарева, Р.М. Алексахина, Д.Г. Свириденко и др. // Агрохимия. – 2005. – № 11. – С. 60-65.
162. Жидеева В.А. Фракционный состав соединений Pb, Cd, Ni, Zn в лугово-черноземных почвах, загрязненных выбросами аккумуляторного завода / В.А. Жидеева, И.И. Васенев, А.П. Щербаков // Почвоведение. – 2002. – № 6. – С. 725-733.
163. Жовинский Э.Я. Сорбция тяжелых металлов различными почвами Украины / Э.Я. Жовинский, И.В. Кураева, Н.А. Шурпач // Мінералогічний журнал. – 1999. – Вип. 21, № 5–6. – С. 62-67.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

164. Жовинский Э.Я. Геохимия тяжелых металлов в почвах Украины / Э.Я. Жовинский, И.В. Кураева. – Киев: Наукова думка, 2002. – 214 с.
165. Жовинський Е.Я. Особливості накопичення важких металів глинистими мінералами ґрунту / Е.Я. Жовинський, І.В. Кураєва, Н.О. Шурнач та ін. // Доповіді Національної академії наук України. – 2003. – № 11. – С. 109-112.
166. Журавель Н.Е. Техногенные ареалы в почвах и растениях в связи с фильтрацией из водоема отстойника нефтяного месторождения / Н.Е. Журавель, А.Н. Васильев, П.В. Ключок // Доповіді Національної академії наук України. – 1998. – № 3. – С. 178-181.
167. Загребин Е.М. Новые высокотехнологические сорбенты и сорбенты-биодеструкторы на основе гуминовых кислот в качестве средств ремедиации и рекультивации загрязнённых почв / Е.М. Загребин, А.В. Соснов, С.В. Садовников и др. // Теоретическая и прикладная экология. – 2012. – № 4. – С. 21-29.
168. Зайцев А.К. Экология и ресурсосбережение в черной металлургии / А.К. Зайцев, Ю.В. Похвиснев // Соровский образовательный журнал. – 2001. – Т. 7, № 3. – С. 52-58.
169. Заславский Б.Г. Управление экологическими системами / Р.А. Полуэктов. – Москва: Наука, 1988. – 296 с.
170. Золотарева Б.Н. Тяжелые металлы в почвах Верхнеокского бассейна / Б.Н. Золотарева // Почвоведение. – 2003. – № 2. – С. 173-182.
171. Зубкова Т.А. Матричная организация почв / Т.А. Зубкова, Л.О. Карпачевский. – Москва: Руска, 2001. – 296 с.
172. Зубов А.О. Екологічна небезпека території розміщення породних відвалів вугільних шахт: методи оцінки, система і алгоритм управління: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. тех. наук: спец. 21.06.01 «Екологічна безпека» / А.О. Зубов, ДВНЗ «Національний гірничий університет». – Дніпропетровськ, 2012. – 22 с.
173. Иванов Л.И. Оценка мелиорирующего эффекта сапропелевых удобрений на загрязненных кадмием дерново-подзолистых почвах / Л.И. Иванов, И.Л. Иванов, И.А. Надточий и др. // Агрехимия. – 2008. – № 2. – С. 77-85.
174. Ивашиов П.В. Биогеохимия внутрипочвенного выветривания / П.В. Ивашиов. – Москва: Наука, 1993. – 379 с.
175. Изерская Л.А. Формы соединения тяжелых металлов в аллювиальных почвах Средней Оби / Л.А. Изерская, Т.Е. Воробьева // Почвоведение. – 2000. – № 1. – С. 56-62.
176. Изучение режима грунтовых и подземных вод на территориях горнорудных предприятий Криворожско-Кременчугского и Никопольского бассейнов с целью прогноза подтопления промышленных площадок и охраны окружающей среды от загрязнения: отчет о НИР / Саксаганская гидрологическая партия. – Кривой Рог, 1991. – 140 с. – № ГР 001204; Инв. № 119692.
177. Ильин В.Б. Элементарный химический состав растений / В.Б. Ильин. – Новосибирск: Наука, 1985. – 130 с.
178. Ильин В.Б. Тяжелые металлы в системе почва-растение / В.Б. Ильин. – Новосибирск: Наука, 1991. – 150 с.
179. Ильин В.Б. Оценка буферности почв по отношению к тяжелым металлам / В.Б. Ильин // Агрехимия. – 1995. – № 10. – С. 109-111.
180. Ильин В.Б. Фоновое количество тяжелых металлов в почвах юга Западной Сибири / В.Б. Ильин, А.И. Сысо, Н.Л. Байдина и др. // Почвоведение. – 2003. – № 5. – С. 550-556.
181. Ильин Ю.П. Состояние загрязнения атмосферных осадков г. Севастополя в 1997-2006 г.г. / Ю.П. Ильин, А.И. Рябинин, Ю.А. Мальченко и др. // Навкові праці Українського науково-дослідного гідрометеорологічного інституту. – 2006. – Вип. 255. – С. 166-184.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

182. Иноземцев С.А. Верхнепермские палеопочвы: свойства, процессы, условия формирования / С.А. Иноземцев, В.О. Таргульян. – Москва: ГЕОС, 2009. – 188 с.
183. Исмаков Р.А. Анализ дефляционной устойчивости песчаных ландшафтов средней части бассейна Илека (на примере территории Соль-Илецкого района) / Р.А. Исмаков, Н.Г. Халитов // Поволжский экологический журнал. – 2003. – № 1. – С. 72-76.
184. Исследование вещественного состава и обогатимости кварцитов Ингулецкого месторождения: отчет о НИР / (Заключительный) / Институт Механобрчермет; руководитель Р.Г. Радченко. – Кривой Рог, 1983. – 75 с. – № 1063-89. – № ГР 0183и033967.
185. Кабата-Пендиас А. Микроэлементы в почвах и растениях / А. Кабата-Пендиас, Х. Пендиас. – Москва: Мир, 1989. – 439 с.
186. Кабата-Пендиас А. Проблемы современной биогеохимии микроэлементов / А. Кабата-Пендиас // Российский химический журнал. – 2005. – Т. XLIX, № 3. – С. 15-19.
187. Кавтарадзе Д.Н. Может ли быть «устойчивое развитие» беспочвенным? / Д.Н. Кавтарадзе, Е.Н. Букварева, В.Н. Сидоренко, А.В. Раппопорт // Биосфера–почвы–человечество: устойчивость и развитие: Материалы Всероссийской научной конференции, посвященной 80-летию профессора А.Н. Тюрюканова (Москва, РФ, 14-16 марта 2011). – Москва: Фонд «Инфосфера» – НИИ-Природа, 2011. – С. 146-155.
188. Казаков В.Л. Рельеф Криворіжжя / В.Л. Казаков, І.С. Паранько // Фізична географія Криворіжжя: монографічна навчальна книга. – Кривий Ріг: ТОВ «Центр-Принт», 2012. – С. 54-92.
189. Калмыков А.В. Борьба с пылью и шумом на обогатительных фабриках / А.В. Калмыков, Л.Ф. Журбицкий. – Москва: Недра, 1984. – 222 с.
190. Каннунникова Н.А. Термодинамические потенциалы и показатели буферных свойств почв / Н.А. Каннунникова. – Москва: Издательство Московского университета, 1989. – 100 с.
191. Каплина С.П. Тяжелые металлы в почвах городов Дубна и Дмитров / С.П. Каплина, И.З. Капанина, И.И. Судницын // Агрохимия. – 2012. – № 10. – С. 60-65.
192. Карпачевский Л.О. Экологическое почвоведение / Л.О. Карпачевский. – Москва: ГЕОС, 2006. – 336 с.
193. Карпачевский Л.О. Развитие идей в почвоведении / Л.О. Карпачевский // Грунтознавство. – 2006. – Т. 7, № 3-4. – С. 5-14.
194. Карпова Е.А. Роль удобрений в циклах микроэлементов в агроэкосистемах / Е.А. Карпова // Российский химический журнал. – 2005. – Т. XLIX, № 3. – С. 20-25.
195. Карпова Е.А. Эколого-агрохимические аспекты длительного применения удобрений: состояние тяжелых металлов в агроэкосистемах: автореф. дис. на соискание учен. степени д-ра. биол. наук: спец. 06.01.04 «Агрохимия» / Е.А. Карпова; Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. – Москва, 2006. – 55 с.
196. Карпова Д.В. Распределение тяжелых металлов в гранулометрических фракциях и подфракциях дробной пептизации в серых и агросерых суглинистых почвах Владимирского ополья / Д.В. Карпова, Н.П. Чижикова // Бюллетень Почвенного института им. В.В. Докучаева. – 2007. – № 59. – С. 51-68.
197. Карпухин А.И. Влияние применения удобрений на содержание тяжелых металлов в почвах длительных полевых опытов / А.И. Карпухин, Н.Н. Бацуев // Агрохимия. – 2007. – № 5. – С. 76-84.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

198. Карпухина Н.Ю. Пространственная изменчивость содержания тяжелых металлов в агросерой почве в масштабе сельскохозяйственного угодья / Н.Ю. Карпухина, М.М. Карпухин, В.П. Самсонов и др. // *Агрохимия*. – 2012. – № 8. – С. 57-65.
199. Касимов Н.С. Подвижные формы тяжелых металлов в почвах лесостепи Среднего Поволжья (опыт многофакторного регрессионного анализа) / Н.С. Касимов, Н.Е. Кошелева, О.А. Самонова // *Почвоведение*. – 1995. – № 6. – С. 705-713.
200. Кирейчева Л.В. Санация и восстановление плодородия техногенно загрязненных почв / Л.В. Кирейчева, В.М. Яшин // *Агрохимический вестник*. – 2008. – № 5. – С. 8-10.
201. Кирейчева Л.В. Детоксикация загрязненных тяжелыми металлами выщелоченных черноземных и древнеллювиальных почв с использованием сорбционных материалов / Л.В. Кирейчева, А.В. Ильинский, В.М. Яшин и др. // *Доклады Российской академии сельскохозяйственных наук*. – 2009. – № 3. – С. 41-43.
202. Кирилов М.В. Защита окружающей среды от загрязнения тяжелыми металлами с использованием природных сорбентов / М.В. Кирилов, А.М. Ассонов // *Вестник Читинского университета*. – 2010. – № 1. – С. 25-32.
203. Кирюшин В.И. В.В. Докучаев и современная парадигма природопользования / В.И. Кирюшин // *Почвоведение*. – 2006. – № 11. – С. 1285-1292.
204. Кисіль В.І. Біологічне землеробство в Україні: проблеми і перспективи / В.І. Кисіль. – Харків: Видавництво «Штрих», 2000. – 161 с.
205. Клебанович Н.В. Почвоведение и земельные ресурсы / Н.В. Клебанович. – Новополюк: Полоцкий государственный университет, 2012. – 340 с.
206. Клименко Т.К. Біоекологічні особливості розподілу важких металів в урбоекосистемах промислового Дніпродзержинська: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. біол. наук: спец. 03.00.16 «Екологія» / Т.К. Клименко; Дніпропетровський національний університет МОН України. – Дніпропетровськ, 2007. – 20 с.
207. Клос В.Р. Еколого-геохімічна оцінка забруднення ґрунтів міських агломерацій Київської області / В.Р. Клос, Е.Я. Жовинский, Н.О. Крюченко // *ScienceRise. Геолого-географічні науки*. – 2015. – № 3/1(8). – С. 34-37.
208. Ковалев А.П. Ландшафт сам по себе и для человека / А.П. Ковалев. – Харьков: «Бурун Книга», 2009. – 928 с.
209. Коваленко И.М. Наноструктурные образования в процессах образования обогащения железокислотно-карбо-натно-силикатных металлургических шламов / И.М. Коваленко, И.Г. Ковзун, З.Р. Ульберг и др. // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*. – Т. 6, № 2. – С. 443-478.
210. Ковалень Ю.М. Валовий хімічний склад ґрунтів легкого гранулометричного складу Західного Полісся України / Ю.М. Ковалень // *Ґрунтознавство*. – 2009. – Т. 10, № 1–2. – С. 104-110.
211. Ковальский В.В. Микроэлементы в почвах СССР / В.В. Ковальский, Г.А. Андрианова. – Москва: Наука, 1970. – 177 с.
212. Ковальский В.В. Геохимическая экология / В.В. Ковальский. – Москва: Наука, 1974. – 298 с.
213. Ковда В.А. Основы учения о почвах: в 2 т. Т. 2. Общая теория почвообразовательного процесса / В.А. Ковда. – Москва: Наука, 1973. – 474 с.
214. Ковда В.А. Биогеохимия почвенного покрова / В.А. Ковда. – Москва: Наука, 1985. – 262 с.
215. Козловская И.П. Почвоведение / И.П. Козловская. – Минск: Ураджай, 2000. – 143 с.
216. Колесников С.И. Экологические функции почв и влияние на них загрязнения тяжелыми металлами / С.И. Колесников, К.Ш. Казеев, В.Ф. Вальков // *Почвоведение*. – 2002. – № 12. – С. 1509-1514.

Список литературы

217. Колмаз Ю.Т. Оцінювання процесів деградації земель та опустелювання: світовий та вітчизняний досвід / Ю.Т. Колмаз, О.О. Ракоїд, Л.Д. Проценко та ін. // *Агроекологічний журнал*. – 2015. – № 1. – С. 8-21.
218. Колодницкая Н.В. Использование экологически безопасного препарата для усиления мер по восстановлению загрязненных почв / Н.В. Колодницкая // *Вестник Воронежского государственного университета*. Серия: География. Геоэкология. – 2011. – № 2. – С. 132-138.
219. Комплексная разработка рудных месторождений / под ред. А.Д. Черных. – Киев: Техніка, 2005. – 376 с.
220. *Комунальна гігієна / за ред. Є.Г. Гончарука*. – Київ: Здоров'я, 2003. – 728 с.
221. Конышева Е.Н. Эффективность использования гумата натрия и суперфосфата для детоксикации свинца при выращивании зерновых культур / Е.Н. Конышева // *Вестник Красноярского государственного аграрного университета*. – 2009. – № 12. – С. 134-139.
222. Конышева Е.Н. Влияние тяжелых металлов и их детоксикантов на содержание гумуса в черноземе выщелоченном в условиях лесостепной зоны Красноярского края / Е.Н. Конышева // *Вестник Красноярского государственного аграрного университета*. – 2011. – № 8. – С. 153-157.
223. Копцик Г.Н. Трансформация и устойчивость почв лесных экосистем под воздействием атмосферного загрязнения: автореф. дис. на соискание ученой степени д-ра биол. наук: спец. 03.02.13 «Почвоведение», 03.02.08 «Экология» / Г.Н. Копцик; Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. – Москва, 2012. – 46 с.
224. Копцик Г.Н. Современные подходы к ремедиации почв, загрязненных тяжелыми металлами (обзор литературы) / Г.Н. Копцик // *Почвоведение*. – 2014. – № 7. – С. 851-868.
225. Копцик Г.Н. Проблемы и перспективы фиторемедиации почв, загрязненных тяжелыми металлами (обзор литературы) / Г.Н. Копцик // *Почвоведение*. – 2014. – № 9. – С. 1113-1130.
226. Коріновська О.М. Функціонально-екологічні особливості мікроміцентів у техногенних едафотопях Криворіжжя: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. біол. наук: спец. 03.00.16 «Екологія» / О.М. Коріновська; Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича. – Чернівці, 2015. – 24 с.
227. Королев А.Н. Формы соединений марганца в темно-каштановой почве при моно- и полиэлементном загрязнении тяжелыми металлами / А.Н. Королев, М.С. Панин. – Омск: Издательство АНО ВПО «Омский экономический институт», 2010. – 192 с.
228. Королёв В.А. Электрохимическая очистка грунтов от экотоксикантов: итоги и перспективы / В.А. Королёв // *Вестник Московского университета*. Серия 4: Геология. – 2008. – № 1. – С. 13-20.
229. Коротченко И.С. Оценка детоксикации тяжелых металлов при выращивании моркови в полевых условиях / И.С. Коротченко // *Вестник Красноярского государственного аграрного университета*. – 2010. – № 10. – С. 128-133.
230. Корсунов В.М. Педосфера Земли / В.М. Корсунов, Е.Н. Красеха. – Улан-Удэ: Издательство Бурятского научного центра СО РАН, 2010. – 472 с.
231. Корчагина К.В. Оценка загрязнения городских почв тяжелыми металлами с учетом профильного распределения их объемных концентраций: автореф. дис. на соискание ученой степени канд. биол. наук: спец. 03.02.13 «Почвоведение» / К.В. Корчагина; Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. – Москва, 2014. – 25 с.
232. Костина Л.В. Методы очистки загрязненных тяжелыми металлами почв с использованием (био) сурфактантов (обзор) / Л.В. Костина, М.С. Куюкина, И.Б. Ившина // *Вестник Пермского университета*. – 2009. – № 10 (36). – С. 95-110.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИББАССА

233. Кошелева Н.Е. Регрессионные модели поведения тяжелых металлов в почвах Смоленско-московской возвышенности / Н.Е. Кошелева, Н.С. Касимов, О.А. Самонова // Почвоведение. – 2002. – № 8. – С. 954-956.
234. Кошкин Е.И. Оценка фитореимедиационного потенциала сортов ярового рапса (*Brassica parvis L.*) в условиях загрязнения тяжелыми металлами дерново-подзолистой почвы / Е.И. Кошкин, И.В. Андреева, С.Л. Белопухов // Агрохимия. – 2014. – № 8. – С. 79-87.
235. Крамарьов С.М. Екологічні та гігієнічні проблеми забруднення рухомими формами важких металів ґрунту промислових агломерацій Придніпров'я / С.М. Крамарьов, Е.А. Деркачев, О.А. Шевченко та ін. // Довкілля та здоров'я. – 2000. – № 1. – С. 24-27.
236. Красеха С.Н. Сучасні проблеми ґрунтознавства в Україні / Є.Н. Красеха // Біологічні системи. – 2012. – Т. 4, Вип. 1. – С. 44-48.
237. Краснощеков Г.П. Хронология (календарь) событий, связанных со становлением представлений об «Устойчивом развитии» / Г.П. Краснощеков, Г.С. Розенберг // Самарская Лука. – 2008. – Т. 17, № 2 (24). – С. 221-288.
238. Крупская Л.Т. Загрязнение почв в зоне влияния отходов переработки оловярудного сырья (Хабаровский край) / Л.Т. Крупская, А.М. Дербенцева, О.В. Нестерова и др. // Почвоведение. – 2013. – № 3. – С. 372-376.
239. Куделя И.И. Комплексное использование вторичных ресурсов горнообогатительных комбинатов УССР / И.И. Куделя. – Киев: Наукова думка, 1981. – 240 с.
240. Кудеярова А.Ю. Влияние орто- и пирофосфатов на трансформацию железогумусовых сорбентов и их способность связывать калий и цинк / А.Ю. Кудеярова // Агрохимия. – 2005. – № 6. – С. 66-75.
241. Кузьмин В.А. Геохимия почв юга Восточной Сибири / В.А. Кузьмин. — Иркутск: Издательство Института географии СО РАН, 2005. — 137 с.
242. Куликова Н.Н. Фитоиндикация содержания подвижных форм тяжелых металлов в осадках промышленно-бытовых сточных вод / Н.Н. Куликова, Л.Ф. Парадина, А.Н. Сутурин и др. // Агрохимия. – 2004. – № 11. – С. 71-79.
243. Кураева И.В. Математическое моделирование форм миграции тяжелых металлов в почвенных растворах техногенно загрязненных территорий / И.В. Кураева // Збірник наукових праць «Теоретичні та прикладні аспекти геоінформатики». – 2004. – Вип. 11. – С. 163-168.
244. Кураєва І.В. Форми знаходження важких металів у ґрунтах України / І.В. Кураєва, О.В. Яковенко, В.Ф. Філатов // Наукові праці Українського державного науково-дослідного і проектно-конструкторського інституту гірничої геології, геомеханіки і маркшейдерської справи (УкрНДМІ) НАН України. – 2013. – № 12. – С. 331-338.
245. Куриков В.И. Влияние длительного применения удобрений на содержание тяжелых металлов в выщелоченном черноземе и продукции зерносвекловичного севооборота / В.И. Куриков, О.А. Минакова, Л.В. Александрова // Агрохимия. – 2006. – № 11. – С. 59-65.
246. Курочкина Г.Н. Влияние наноадсорбционных слоев полиэлектролитов на структурно-сорбционные свойства минералов и почв / Г.Н. Курочкина, Д.Л. Пинский, М.Н. Хайнос // Агрохимия. – 2013. – № 10. – С. 46-54.
247. Кучеревський В.В. Конспект флори Правобережного степового Придніпров'я / В.В. Кучеревський. – Дніпропетровськ: Проспект, 2004. – 292 с.
248. Кучерявий В.П. Фітомеліорація / В.П. Кучерявий. – Львів: Світ, 2003. – 540 с.
249. Ладонин Д.В. Соединение тяжелых металлов в почвах – проблемы и методы изучения / Д.В. Ладонин // Почвоведение. – 2002. – № 6. – С. 682-692.
250. Ладонин Д.В. Фракционный состав соединений меди, кадмия, и свинца в некоторых типах почв при полиэлементном загрязнении / Д.В. Ладонин, О.В. Пляскина // Вестник Московского университета. Серия 17: Почвоведение. – 2003. – № 1. – С. 8-16.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

251. Ладонин Д.В. Изотопный состав свинца в почвах и уличной пыли Юго-восточного административного округа г. Москва / Д.В. Ладонин, О.В. Пляскина // Почвоведение. – 2009. – № 1. – С. 106-118.
252. Ладонин Д.В. Изучение изотопных отношений свинца в некоторых почвах Костромского Заволжья / Д.В. Ладонин, И.И. Тюлюбаев // Агрехимия. – 2010. – № 5. – С. 50-58.
253. Ладонин Д.В. Формы соединений тяжелых металлов в техногенно-загрязненных почвах: автореф. на соискание ученой степени д-ра биол. наук: спец. 03.00.13 «Почвоведение» / Д.В. Ладонин; Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. – Москва, 2016. – 42 с.
254. Лакин Г.Ф. Биометрия / Г.Ф. Лакин. – Москва: Высшая школа, 1990. – 352 с.
255. Ландшафтно-геохимические основы фонового мониторинга природной среды / под ред. М.А. Глазговской, Н.С. Касимова. – Москва: Наука, 1989. – 264 с.
256. Ларионов Г.А. Эрозия почв и дефляция: основные факторы и количественные оценки: автореф. дис. д-ра геогр. наук: спец. 11.00.04 «Геоморфология и эволюционная география» / Г.А. Ларионов; Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. – Москва, 1991. – 53 с.
257. Левченко О.А. Комплексные направления повышения качества агломерата и защиты природной среды / О.А. Левченко // Горнорудная и металлургическая промышленность. – 2006. – № 1. – С. 27-29.
258. Линдиман А.В. Применение янтарной кислоты в процессе фитоэкстракции свинца и кадмия из загрязненных почв / А.В. Линдиман, Л.В. Шведова, Н.В. Тукмуова и др. // Вестник Московского государственного университета тонких химических технологий (МИТХТ). Серия: социально-гуманитарные науки и экология. – 2010. – № 5. – С. 102-105.
259. Липатов Д.Н. Основные закономерности пространственного распределения радионуклидов и тяжелых металлов в почвах лесных биогеоценозов / Д.Н. Липатов, Д.В. Манахов, О.Б. Цветикова // Вестник Московского университета. Серия 17: Почвоведение. – 2001. – № 4. – С. 18-23.
260. Лисенко Л.Л. Інтенсифікація масопереносу при електрокінетичній очистці ґрунту: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук: спец. 21.06.01 «Екологічна безпека» / Л.Л. Лисенко; Інститут колоїдної хімії і хімії води ім. А.В. Думанського НАН України. – Київ, 2002. – 20 с.
261. Лисогор Л.П. Рослинність перелогів Правобережного степового Придніпров'я (склад, структура флори та продуктивність угруповань): автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. біол. наук: спец. 03.00.05 «Ботаніка» / Л.П. Лисогор; Національний ботанічний сад ім. М.М. Гришка НАН України. – Київ, 2015. – 24 с.
262. Литвинович А.В. Влияние различных видов фосфорных удобрений и фосфатного шлама на химический состав зеленой массы ярового рапса на кислой дерново-подзолистой почве / А.В. Литвинович, О.Ю. Павлова, Е.Н. Волкова // Агрехимия. – 2006. – № 3. – С. 34-39.
263. Лихолат Ю.В. Рівень акумуляції важких металів у рослинах *Poa angustifolia* L. в штучних біогеоценозах / Ю.В. Лихолат, Л.П. Мицик // Питання степового лісознавства та лісової рекультивациі земель. 2000. – Вип. 4. – С. 25-28.
264. Лихолат Ю.В. Металакумулююча здатність *Elytrigia repens* (L.) Nevski на території промислових підприємств в умовах зони справжнього степу / Ю.В. Лихолат // Бюллетень Никитського ботаничного сада. – 2000. – Вип. 76. – С. 66-68.
265. Лихолат Ю.В. Акумуляція важких металів дерноутворюючими злаками, що зростають в штучних фітоценозах / Ю.В. Лихолат // Питання біоіндикації та екології. – 2001. – Вип. 6, № 2. – С. 20-27.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

266. Лихолат Ю.В. Використання дерноутворюючих трав для діагностики рівня забруднення навколишнього середовища важкими металами / Ю.В. Лихолат, І.П. Григорюк // Доповіді Національної академії наук України. – 2005. – № 5. – С. 196-200.
267. Лиштва И.И. Гуминовые препараты как экологобезопасные продукты для охраны окружающей среды / И.И. Лиштва, А.М. Абрамев, Ю.Г. Янута и др. // Природопользование. – 2011. – №19. – С. 151-158.
268. Лобов А.А. Опыт внедрения экологически чистого энергокомплекса на базе коксовых батарей / А.А. Лобов, Е.А. Данилин, А.В. Свиринов и др. // Комунальне господарство міст. – 2012. – № 103. – С. 290-30.
269. Ложкин В.Н. Загрязнение атмосферы автомобильным транспортом / В.Н. Ложкин. – Санкт-Петербург: НПК «Атмосфера», 2001. – 297 с.
270. Лозовицкий П.С. Влияние горнорудного производства в Криворожском бассейне на химический состав почвенного покрова прилегающих территорий / П.С. Лозовицкий, С.М. Каленюк // Почвоведение. – 2002. – № 5. – С. 617-628.
271. Лукин С.В. Мониторинг содержания микроэлементов в пахотных черноземах юго-запада Центрально-черно-земной зоны / С.В. Лукин // Агрохимия. – 2012. – № 11. – С. 52-59.
272. Лупинович И.С. Микроэлементы в почвах БССР и эффективность микрорудобрений / И.С. Лупинович, Г.П. Дубиковский. – Минск: Издательство Белорусского государственного университета, 1970. – 224 с.
273. Лысенко Л.Л. Электрохимическая детоксикация почв и перспективы ее развития / Л.Л. Лысенко, М.И. Понамарев, Б.Ю. Корнилович и др. // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2001. – № 3. – С. 49-52.
274. Лысенко Л.Л. Усовершенствование метода электрокинетической очистки тонкодисперсных глинистых почв / Л.Л. Лысенко // Экологическая химия. – 2014. – № 23 (1). – С. 13-21.
275. Лысый А.Е. Экология Кривбасса: социально-гигиенические проблемы и перспективы оздоровления / А.Е. Лысый, В.М. Артюх, С.А. Рыженко. – Кривой Рог, Кривбассавтоматика плюс, 2002. – 225 с.
276. Лысый А.Е. Некоторые гигиенические аспекты охраны почвы Кривбасса от техногенного загрязнения тяжелыми металлами / А.Е. Лысый, И.П. Козырин, М.Г. Мельниченко и др. // Довкілля та здоров'я. – 2004. – № 2. – С. 37-40.
277. Лысый А.Е. Экологические и социальные проблемы и пути оздоровления крупного промышленного региона (на примере Криворожского железорудного бассейна) / А.Е. Лысый, С.А. Рыженко, И.П. Козырин. – Кривой Рог: Этуод Сервис, 2007. – 428 с.
278. Ляпунов А.А. О методологических вопросах математической биологии / А.А. Ляпунов, Г.П. Багриновская // Математическое моделирование в биологии: Материалы I школы по математическому моделированию сложных биологических систем (Мозжинка, РФ, март 1973). – Москва: Наука, 1975. – С. 5-18.
279. Ляшенко В.И. Природоохранные технологии и средства для пылеподавления поверхностей хвостохранилищ / В.И. Ляшенко, В.Н. Жушман, А.А. Гуринов // Цветная металлургия. – 2009. – № 12. – С. 3-13.
280. Магнетизм почв / В.Ф. Бабанин, В.И. Трутин, Л.О. Карпачевский и др. – Ярославль: Издательство Ярославского государственного университета, 1995. – 222 с.
281. Мажайский Ю.А. Особенности распределения тяжелых металлов в профилях почв Рязанской области / Ю.А. Мажайский // Агрохимия. – 2003. – № 8. – С. 74-79.
282. Мажайский Ю.А. Баланс тяжелых металлов в агроэкосистемах Межерской низменности при использовании загрязненных поливных вод / Ю.А. Мажайский, Н.Е. Кошелева, О.Е. Дорохина // Агрохимия. – 2008. – № 12. – С. 45-55.

Список литературы

283. Мазур Г.А. Основи відтворення родючості ґрунтів / Г.А. Мазур // *Агрохімія і ґрунтознавство. Спеціальний випуск до IX з'їзду Українського товариства ґрунтознавців та агрохіміків (30 червня – 4 липня 2014 року, м. Миколаїв) «Охорона ґрунтів – основа сталого розвитку України»*. Книга 1. Пленарні доповіді. – Харків: ТОВ «Смуґаста типографія», 2014. – С. 68-70.
284. Майдан Ю.А. Анализ процессов загрязнения при ведении взрывных работ на карьерах Кривбасса / Ю.А. Майдан // *Збірник наукових праць Державного підприємства «Науково-дослідний гірничорудний інститут»*. – 2010. – № 52. – С. 123-131.
285. Макаров А.Б. Техногенно-минеральные месторождения и их экологическая роль / А.Б. Макаров, А.Г. Талалай // *Литосфера*. – 2012. – № 1. – С. 172–176.
286. Макаров Д.В. Содержание Ni, Cu, Fe, Mg в поровых растворах хвостов обогащения медно-никелевых руд после их длительного хранения / Д.В. Макаров, В.Н. Макаров, С.В. Дорогобужская и др. // *Геозкология, инженерная экология. Гидрогеология. Геокриология*. – 2006. – № 2. – С. 135-142.
287. Маклюк О.І. Органічне землеробство в Україні: міжнародний досвід, проблеми і перспективи / О.І. Маклюк // *Агрохімія і ґрунтознавство. Спеціальний випуск до IX з'їзду Українського товариства ґрунтознавців та агрохіміків (30 червня – 4 липня 2014 року, м. Миколаїв) «Охорона ґрунтів – основа сталого розвитку України»*. Книга 1. Пленарні доповіді. – Харків: ТОВ «Смуґаста типографія», 2014. – С. 75-86.
288. Малахов Г.М. История горного дела в Криворожском регионе / Г.М. Малахов, А.Г. Шостак, Н.И. Стариков. – Киев: Государственное издательство технической литературы УССР, 1956. – 342 с.
289. Малахов Г.М. Исследование степени загрязнения почвы Криворожского региона вредными выбросами промышленных предприятий / Г.М. Малахов, И.Д. Маяков, В.А. Храмов и др. // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. – 1999. – № 6. – С. 97-99.
290. Малахов Г.М. Геолого-экологические исследования почв Кривбасса и прилегающих районов / Г.М. Малахов, И.Д. Маяков, В.А. Храмов и др. // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. – 2000. – № 3. – С. 101-103.
291. Малахов І.М. Техногенез у геологічному середовищі / І.М. Малахов. – Кривий Ріг: Оксан-Принт, 2003. – 252 с.
292. Малинина М.С. Изменение распределения химических элементов в профиле дерново-подзолистой почвы после длительного применения осадков сточных вод / М.С. Малинина // *Почвоведение*. – 2012. – № 12. – С. 1269-1277.
293. Малишева Л.Л. Геохімія ландшафтів / Л.Л. Малишева. – Київ: Либідь, 2000. – 472 с.
294. Манджиева С.С. Соединение тяжелых металлов в почвах Нижнего Дона как показатель их экологического состояния: автореф. дис. на соискание ученой степени канд. биол. наук: спец. 03.02.13 «Почвоведение», 03.00.16 «Экология» / С.С. Манджиева; Южный федеральный университет. – Ростов-на-Дону, 2009. – 24 с.
295. Манжиева С.С. Использование мелиорантов для предотвращения загрязнения растений цинком и свинцом / С.С. Манжиева, Т.М. Минкина, С.Н. Сушкова // *Научный журнал Российского НИИ проблем мелиорации*. – 2011. – № 3 (03). – С. 1-16.
296. Маринич О.М. Удосканалена схема фізико-географічного районування України / О.М. Маринич, Г.О. Пархоменко, О.М. Петренко та ін. // *Український географічний журнал*. – 2003. – № 1. – С. 16-21.
297. Мартынюк А.А. Экологические и технические аспекты обращения с отходами в теплоэнергетике / А.А. Мартынюк, Э.В. Янковская, В.А. Шалюк и др. // *Вестник Приазовского металлургического университета*. – 2005. – № 1. – С. 829-837.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

298. Матвеев Н.М. Экологические основы аккумуляции тяжелых металлов сельскохозяйственными растениями в лесостепном и степном Поволжье / Н.М. Матвеев, В.А. Павловский, Н.В. Прохорова. – Самара: Издательство «Самарский университет». 1997. – 215 с.
299. Медведев В.В. Мониторинг почв Украины. Кониепия. предварительные результаты, задачи / В.В. Медведев. – Харьков: Антика, 2002. – 428 с.
300. Медведев В.В. Бонитировка и качественная оценка пахотных земель Украины / В.В. Медведев, И.В. Плиско. – Харьков: Издательство «13 типография», 2006. – 386 с.
301. Медоуз Д. Пределы роста / Д. Медоуз, Й. Рендерс, Д. Медоуз и др. – Москва: Издательство Московского университета, 1999. – 120 с.
302. Мельчаков Ю.Л. Атмосферная миграция химических элементов на Урале / Ю.Л. Мельчаков. – Екатеринбург: Уральский государственный педагогический университет, 2005. – 420 с.
303. Мельчаков Ю.Л. Эвапотранспирационная миграция химических элементов в ландшафтах (на примере Урала): автореф. дис. на соискание ученой степени д-ра геогр. наук: спец. 25.00.23. «Физическая география и биогеография, география почв и геохимия ландшафтов» / Ю.Л. Мельчаков; Московский педагогический государственный университет. – Москва, 2009. – 35 с.
304. Металлы в окружающей среде. Почвы геохимических ландшафтов Ростовской области / В.А. Алексеенко, А.В. Суворина, В.Ан. Алексеенко и др. – Москва: Логос, 2002. – 312 с.
305. Методика расчета вредных выбросов (сбросов) для комплекса оборудования открытых горных работ (на основе удельных показателей). – Люберцы: Институт горного дела им. А.А. Скочинского, 1999. – 68 с.
306. Методические указания по определению тяжёлых металлов в почвах сельскохозяйственной и продукции растениеводства. – Москва: ЦИНАО, 1992. – 61 с.
307. Методы определения микроэлементов в почвах, растениях и водах / под ред. И.Г. Важенина. – Москва: Колос, 1974. – 285 с.
308. Микроэлементы в почвах СССР: подвижные формы микроэлементов в почвах европейской части СССР / под ред. Н.Г. Зырина, Г.Д. Белицкой. – Москва: Издательство Московского университета, 1981. – 252 с.
309. Минеев В.Г. Экологические проблемы агрохимии / В.Г. Минеев. – Москва: Издательство Московского университета, 1988. – 285 с.
310. Минеев В.Г. Химизация земледелия и природная среда / В.Г. Минеев. – Москва: Издательство Московского университета, 1990. – 287 с.
311. Минерально-петрографические исследования и выделение текстурно-минералогических разновидностей технологических типов железистых пород Ановского месторождения: отчет о НИР / Научно исследовательский горнорудный институт. – Кривой Рог, 1971. – 120 с.
312. Минкина Т.М. Использование химических мелиорантов на черноземе обыкновенном, загрязненном свином / Т.М. Минкина, С.В. Федосеенко, В.С. Крыщенко // Известия ВУЗов. Северо-Кавказский регион. – 2004. – №3. – С. 99-103.
313. Минкина Т.М. Влияние различных мелиорантов на подвижность цинка и свинца в загрязненном черноземе / Т.М. Минкина, С.С. Манджиева, Г.В. Мотузова и др. // Агрохимия. – 2007. – № 10. – С. 67-75.
314. Минкина Т.М. Комбинированный прием фракционирования соединений металлов в почвах / Т.М. Минкина, Г.В. Мотузова, О.Г. Назаренко и др. // Почвоведение. – 2008. – № 11. – С. 1324-1333.
315. Минкина Т.М. Формы соединений тяжелых металлов в почвах степной зоны / Т.М. Минкина, Г.В. Мотузова, О.Г. Назаренко и др. // Почвоведение. – 2008. – № 7. – С. 810-818.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

316. Минкина Т.М. Состав соединений тяжелых металлов в почвах / Т.М. Минкина, Г.В. Мотузова, О.Г. Назаренко. – Ростов-на-Дону: Издательство «Эверест», 2009. – 208 с.
317. Минкина Т.М. Фракционно-групповой состав соединений Mn, Cr, Ni и Cd в почвах техногенных ландшафтов (район Новочеркасской ГРЭС) / Т.М. Минкина, Г.В. Мотузова, С.С. Манджиева и др. // Почвоведение. – 2013. – № 4. – С. 414-425.
318. Миркин Б.М. Устойчивое развитие / Б.М. Миркин, Л.Г. Наумова. – Москва: Университетская книга, 2006. – 312 с.
319. Мирошниченко Н.Н. Показатели буферности и устойчивости в оценке барьерной функции почв / Н.Н. Мирошниченко, Я.В. Паценко, А.И. Фадеев // Почвоведение. – 2003. – № 7. – С. 808-817.
320. Мірошніченко М.М. Стійкість ґрунту як основа педоекологічного нормування забруднення: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня д-ра. біол. наук: спец. 03.00.18 «Ґрунтознавство» / М.М. Мірошніченко; Національний науковий центр «Інститут ґрунтознавства та агрохімії ім. О.Н. Соколовського» УААН. – Харків, 2005. – 35 с.
321. Мирошниченко Н.Н. Распределение микроэлементов в почвах оподзоленного ряда трансэлювиальных ландшафтов левобережной лесостепи Украины / Н.Н. Мирошниченко, А.В. Тертышина // Ґрунтознавство. – 2011. – Т. 12, № 1–2. – С. 5-11.
322. Мірошніченко М.М. Мікроелементний склад органічної речовини чорнозему типового за різних систем удобрення / М.М. Мірошніченко, О.А. Ликова // Біологічні системи. – 2012. – Т. 4, вип. 1. – С. 60-64.
323. Михайлов М.А. Охрана окружающей среды на карьерах / А.М. Михайлов. – Киев: Вища школа, 1990. – 264 с.
324. Мищенко И.М. Экологические проблемы черной металлургии Донбасса / И.М. Мищенко, А.И. Мищенко // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2003. – № 3. – С. 137-140.
325. Мищенко М.И. Возможности кардинального сокращения пылевых и газовых выбросов в агломерационном производстве / М.И. Мищенко, Н.Т. Егоров // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2005. – № 4. – С. 113-115.
326. Моисеев Н.Н. Человек и ноосфера / Н.Н. Моисеев. – Москва: Молодая гвардия, 1990. – 351 с.
327. Мониторинг и прогнозирование вещественно-динамического состояния геосистем Сибирских регионов / Е.Г. Нечаева, И.А. Белозерцева, Е.В. Напрасникова и др. – Новосибирск: Наука, 2010. – 349 с.
328. Моргун Є.М. Надходження та трансформація важких металів в екосистемах біосферного заповідника «Асканія-Нова»: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. біол. наук: спец. 03.00.16 «Екологія» / Є.М. Моргун; Інститут агроєкології та природокористування УААН. – Київ, 2007. – 21 с.
329. Моргун В.В. Проблема регуляторів росту у світі та її вирішення в Україні / В.В. Моргун, В.К. Яворська, І.В. Драгозов // Физиология и биохимия культурных растений. – 2002. – Т. 34, № 5. – С. 371-375.
330. Мотузова Г.В. Соединения микроэлементов в почвах: системная организация, экологическое значение, мониторинг / Г.В. Мотузова. – Москва: Книжный дом «Либроком», 2009. – 168 с.
331. Мотузова Г.В. Устойчивость почв к химическому загрязнению / Г.В. Мотузова. – Москва: Издательство НКАР, 2001. – 142 с.
332. Мотузова Г.В. Поглощение и миграция цинка в почвах таежной зоны по результатам лабораторных и полевых опытов / Г.В. Мотузова, Н.Ю. Барсова // Почвоведение. – 2012. – № 8. – С. 855-862.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИББАССА

333. Мусієнко М.М. Екологія. Охорона природи: Словник-довідник / М.М. Мусієнко, В.В. Серебряков, О.В. Брайон. – Київ: Товариство «Знання», 2002. – 550 с.
334. Муха В.Д. Соотношение содержания тяжелых металлов в почве и почвообразующей породе как критерий оценки загрязненности почв / В.Д. Муха, А.Ф. Сулима, Т.В. Карпинец и др. // Почвоведение. – 1998. – № 10. – С. 1265-1270.
335. Мыслыва Т.Н. Тяжелые металлы в урбаногемах парково-рекреационных ландшафтов г. Житомир / Т.Н. Мыслыва // Агрохимия. – 2011. – № 1. – С. 61-74.
336. Надточій П.П. Екологія ґрунту / П.П. Надточій, Т.М. Мислива, Ф.В. Вольвач. – Житомир: Видавництво «ПІ Рута», 2010. – 473 с.
337. Назаренко І.І. Ґрунтознавство з основами геології / І.І. Назаренко, С.М. Польчина, Ю.М. Дмитрук та ін. – Чернівці: Книги – XXI, 2006. – 504 с.
338. Наукові основи охорони та раціонального використання зрошувальних земель України. / під ред. С.А. Балюка та ін. – Київ: Аграрна наука, 2009. – 620 с.
339. Національна доповідь «Про стан родючості ґрунтів України» / С.А. Балюк, В.В. Медведєв, О.Г. Тараріко та ін. – Київ: 2010. – 113 с.
340. Національна парадигма сталого розвитку України / за заг. ред. академіка НАН України, д.т.н., проф., засл. діяча науки і техніки України Б.Є. Патона. – Київ: Державна установа «Інститут економіки природокористування та сталого розвитку Національної академії наук України», 2012. – 72 с.
341. Наше общее будущее. Доклад Международной комиссии по окружающей среде и развитию (МКОСР): пер. с англ. / под ред. С.А. Евтеева и Р.А. Перелета. – Москва: Прогресс, 1989. – 376 с.
342. Небольсин А.Н. Известкование почв, загрязненных тяжелыми металлами / А.Н. Небольсин, З.П. Небольсина, Ю.В. Алексеев и др. // Агрохимия. – 2004. – № 3. – С. 48-54.
343. Нечаева Е.Г. Ландшафтно-геохимический анализ динамики таежных геосистем / Е.Г. Нечаева. – Иркутск: институт географии Сибирское отделение РАН, 1985. – 210 с.
344. Никитин Е.Д. Шагреневая кожа Земли: биосфера–почва–человек / Е.Д. Никитин, Э.В. Гирусов. – Москва: Наука, 1993. – 110 с.
345. Никитин Е.Д. О развитии учения об экологических функциях почвенного покрова и других геосфер / Е.Д. Никитин, Е.Б. Скворцова, А.Н. Кочергин и др. // Почвоведение. – 2010. – № 7. – С. 771-778.
346. Никифорова М.В. Концентрация никеля, меди, свинца и стабильного стронция в лизиметрических водах при загрязнении ими дерново-подзолистой почвы разной степени удобренности / М.В. Никифорова, К.Ю. Ксенофонтова, Н.В. Карпова // Агрохимия. – 2006. – № 11. – С. 52-58.
347. Никифорова Е.М. Динамика загрязнения городских почв свинцом (на примере Восточного округа Москвы) / Е.М. Никифорова, Н.Е. Кошелева // Почвоведение. – 2007. – № 8. – С. 984-997.
348. Никифорова Е.М. Фракционный состав соединений свинца в почвах Москвы и Подмоскovie / Е.М. Никифорова, Н.Е. Кошелева // Почвоведение. – 2009. – № 8. – С. 940-951.
349. Обухов А.И. Теория и практика рекультивации почв, загрязненных тяжелыми металлами / А.И. Обухов // Тезисы доклада 8-го Всесоюзного съезда почвоведов (Новосибирск. РФ. 14-18 августа 1989). Книга 1. – Новосибирск, НО ВОП АН СССР, СО АН СССР, 1989. — С. 173.
350. Обухов А.И. Трансформация техногенных соединений тяжелых металлов в дерново-подзолистых почвах / А.И. Обухов, М.А. Цаплина // Вестник Московского университета. Серия 17: Почвоведение. – 1990. – № 3. – С. 39-44.

Список литературы

351. Обухов А.И. Атомно-абсорбционный анализ в почвенно-биологических исследованиях / А.И. Обухов, И.О. Плеханова. – Москва: Издательство Московского университета, 1991. – 184 с.
352. Обухов А.И. Баланс тяжелых металлов в агроценозах дерново-подзолистых почв и проблемы мониторинга / А.И. Обухов, А.А. Попова // Вестник Московского университета. Серия 17: Почвоведение. – 1993. – № 3. – С. 31-39.
353. Огородник А.М. Вітрова ерозія техногенно-порушених поверхонь південного регіону України / А.М. Огородник, Л.І. Григор'ва // Наукові праці Чорноморського державного університету ім. Петра Могили комплексу «Києво-Могилянська академія». – Серія: Техногенна безпека. – 2012. – Т. 185, Вип. 173. – С. 32-36.
354. Огородник А.М. Прогнозування перенесення полутантів на території прилеглий до хвостоховищ видобувних і переробних підприємств / А.М. Огородник // Екологія і природокористування. – 2013. – Вип. 17. – С. 213-218.
355. Олішевська С.В. Вплив іонів важких металів на мікробіоту ґрунту Криворізького регіону / С.В. Олішевська, В.О. Захарченко, Л.Т. Наконечна та ін. // Мікробіологічний журнал. – 2009. – Т. 71, № 4. – С. 50-58.
356. Оптимизация терриконовых ландшафтов / Л.Г. Зубова, А.Р. Зубов, С.Г. Воробьев и др. – Луганск: Издательство Восточнoукраинского национального университета им. В. Даля, 2010. – 208 с.
357. Орлов Д.С. Химия почв / Д.С. Орлов. – Москва: Издательство Московского университета, 1985. – 376 с.
358. Орлов Д.С. Химия почв / Д.С. Орлов. – Москва: Издательство Московского университета, 1992. – 400 с.
359. Основи стійкого розвитку / за загал. ред. Л.Г. Мельника. – Суми: ВТД «Університетська книга», 2006. – 325 с.
360. Остапенко П.Е. Теория и практика обогащения железных руд / П.Е. Остапенко. – Москва: Недра, 1985. – 270 с.
361. Охорона ґрунтів / М.К. Шкула, О.Ф. Ігнатенко, Л.П. Петренко та ін. – Київ: Знання-КОО, 2004. – 398 с.
362. Палієнко В.П. Загальне геоморфологічне районування території України / В.П. Палієнко, М.С. Барцевський, С.Ю. Бортник та ін. // Український географічний журнал. – 2004. – № 1. – С. 3-11.
363. Пампура Т.В. Экспериментальное изучение буферности чернозема при загрязнении медью и цинком / Т.В. Пампура, Д.Л. Пинский, В.Е. Остроумов // Почвоведение. – 1993. – № 2. – С. 104-110.
364. Панас Р.М. Рекультивация земель / Р.М. Панас. – Львів: Новий світ-2000, 2005. – 224 с.
365. Панас Р.М. Основи ґрунтознавства / Р.М. Панас. – Львів: Новий світ-2000, 2011. – 245 с.
366. Панин М.С. Поглощение свинца каштановыми почвами Семипалатинского Прииртышья в зависимости от величины помола внесенного целюлита / М.С. Панин, А.М. Баирова // Агрохимия. – 2005. – № 10. – С. 92-96.
367. Панин М.С. Формы соединений тяжелых металлов в темно-каштановой почве при полиэлементном загрязнении / М.С. Панин, Н.В. Калентьева // Агрохимия. – 2013. – № 5. – С. 73-80.
368. Панов Б.С. Экологическое значение селена, талия и других микроэлементов в углях Донбасса / Б.С. Панов, В.А. Корчемагин, Ю.Б. Панов и др. // Доповіді Національної академії наук України. – 2004. – № 6. – С. 193-195.
369. Паранько І.С. Геологічний нарис Криворіжжя / І.С. Паранько // Фізична географія Криворіжжя: монографічна навчальна книга. – Кривий Ріг: ТОВ «Центр-Принт», 2012. – С. 38-53.

ТЯЖЕЛЬЕ МЕТАЛЛИ В ПОЧВАХ КРИВБАСА

370. Пат. 77871 Україна, МПК (2006) С09К 17/00. Спосіб зниження вмісту рухомих форм важких металів в техногенно забрудненому ґрунті / Крамарьов С.М., Лебідь С.М., Деркачов Е.А., Шевченко О.А., Крамарьова Ю.С. (Україна); заявник та патентовласник Інститут зернового господарства Української академії аграрних наук, Дніпропетровська державна медична академія. – № а 2005 05046; заявл. 27.05.2005; опубл. 15.01.2007, Бюл. № 1, 2007 р. – 2 с.
371. Пат. 108146 Україна, МПК (2015.01) С09К 17/00. Суміш для меліорації ґрунтів / Заїменко Н.В., Слісаренко О.М., Слісаренко В.М. (Україна); заявник та патенто-власник Заїменко Н.В., Слісаренко О.М., Слісаренко В.М. – № а 2013 10635; заявл. 03.09.2013; опубл. 25.03.2015, Бюл. № 6. – 6 с.
372. Пат. 20299 Україна, МПК А01В 79/02 (2006.01). Спосіб детоксикації важких металів у системі ґрунт-рослина / Фатєєв А.І., Самохвалова В.Л. (Україна); заявник та патентовласник ННЦ «Інститут ґрунтознавства та агрохімії ім. О.Н. Соколовського». – № и 2006 08310; заявл. 24.07.2006; опубл. 15.01.2007, Бюл. № 1, 2007 р. – 5 с.
373. Пат. 38192 Україна, МПК 7 А01 В79/02, С09К17/00. Спосіб детоксикації важких металів у техногенних ґрунтах / Байрак М.В., Зуза В.О. (Україна); заявник та патентовласник Інститут ґрунтознавства та агрохімії ім. О.Н. Соколовського УААН. – № 2000 063275; заявл. 06.06.2000; опубл. 15.05.2001, Бюл. № 4, 2001 р. – 4 с.
374. Пат. 46783 Україна, МПК 6А01 В79 /00, С09К17/00. Спосіб очищення родючого шару ґрунту від токсикантів / Ковальчук Н.П., Козуб Ю.Б., Петрунів В.Я., Сеньковський А.Ю., Федоришин Ю.І. (Україна); заявник та патентовласник Мале підприємство «Гафса» у формі товариства з обмеженою відповідальністю. – № 98 020752; заявл. 13.02.1998; опубл. 17.06.2002, Бюл. № 6, 2002 р. – 3 с.
375. Пат. 55960 Україна, МПК 7С09К17 /02. Спосіб зниження вмісту рухомих форм важких металів в техногенно забрудненому ґрунті / Крамарьов С.М., Нейковський С.І., Яковичина Т.Ф. (Україна); заявник та патентовласник ДВНЗ «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури». – № 2002 086490; заявл. 05.08.2002; опубл. 15.04.2003, Бюл. №4, 2003 р. – 2 с.
376. Пат. 57324 Україна, МПК 7 Т02D3/16. Спосіб створення протифільтраційного екрана / Білоненко Г.М., Мірошніченко М.М., Фадєєв А.І. (Україна); заявник та патентовласник ННЦ «Інститут ґрунтознавства та агрохімії ім. О.Н. Соколовського». – № 2002 088741; заявл. 14.08.2002; опубл. 16.06.2003, Бюл. № 6, 2003 р. – 4 с.
377. Пат. 57758 Україна, МПК А01В 79/02 (2006.01). Мікробіологічний спосіб біоремідації чорнозему опідзоленого, забрудненого важкими металами / Малух О.І. (Україна); заявник та патентовласник ННЦ «Інститут ґрунтознавства та агрохімії ім. О.Н. Соколовського». – № и 2010 10314; заявл. 25.08.2010; опубл. 10.03.2011, Бюл. № 5, 2011 р. – 3 с.
378. Пат. 85002 Україна, МПК (2013.01) А01В 79/00 А01N 63/00 В09С 1/00 С09К 17/00 G01N 33/24 (2006.01). Спосіб ремедіації техногенно забрудненого важкими металами ґрунту / Самохвалова В.Л., Фатєєв А.І., Зуза С.Г., Зуза В.О. (Україна); заявник та патентовласник ННЦ «Інститут ґрунтознавства та агрохімії ім. О.Н. Соколовського». – № и 2013 04849; заявл. 16.04.2013; опубл. 11.11.2013, Бюл. № 21. – 7 с.
379. Пат. 85544 Україна, МПК А01В 79/00 А01N 63/00 В09С 1/00 С09К 17/00 G01N 33/24 (2006.01). Спосіб екологічної реабілітації ґрунту техногенно забрудненого переважно кадмієм, свинцем, цинком та хромом / Самохвалова В.Л., Фатєєв А.І., Зуза С.Г., Зуза В.О., Горякіна В.М. (Україна); заявник та патентовласник ННЦ «Інститут ґрунтознавства та агрохімії ім. О.Н. Соколовського». – № и 2013 05840; заявл. 07.05.2013; опубл. 25.11.2013, Бюл. № 22. – 8 с.

Список литературы

380. Пат. 92170 Україна, МПК (2014.01) A01B 79/00 B09C 1/00 C09K 17/00. Спосіб екологічної реабілітації ґрунту, техногенно забрудненого переважно кадмієм, цинком та міддю / Самохвалова В.Л. Погромська Я.А. (Україна); заявник та патентовласник ННЦ «Інститут ґрунтознавства та агрохімії ім. О.Н. Соколовського». – № и 2013 14389; заявл. 09.12.2013; опубл. 11.08.2014, Бюл. № 15. – 8 с.
381. Пат. 99424 Україна, МПК B09C 1/08 (2006.01). Суміші для рекультивації та детоксикації ґрунтів. / Заїменко Н.В., Слісаренко О.М., Слісаренко В.М. (Україна); заявник та патентовласник Заїменко Н.В., Слісаренко О.М., Слісаренко В.М. – № и 2014 10441; заявл. 24.09.2014; опубл. 10.06.2015, Бюл. № 11. – 6 с.
382. Пачепский Я.П. Математические модели физико-химических процессов в почвах / Я.П. Пачепский. – Москва: Наука, 1980. – 188 с.
383. Пашкевич М.А. Геоэкологические особенности техногенного загрязнения природных экосистем зоны воздействия Михайловского ГОКа / М.А. Пашкевич, И.К. Понурова // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2006. – Вып. 5. – С. 349-356.
384. Пашков Г.Л. Золы природных углей – нетрадиционный источник редких элементов / Г.Л. Пашков // Соровский образовательный журнал. – 2001. – Т. 7, № 11. – С. 67-72.
385. Певзнер М.Е. Экология горного производства / М.Е. Певзнер, В.П. Костовецкий. – Москва: Недра, 1990. – 265 с.
386. Пейве Я.В. Микроэлементы в сельском хозяйстве Латвийской ССР / Я.В. Пейве. – Рига: Издательство Академии наук ЛатССР, 1962. – 244 с.
387. Переломов Л.В. Иммобилизация водорастворимых солей цинка в почве / Л.В. Переломов, Д.Л. Пинский // Агрохимия. – 2005. – № 7. – С. 66-72.
388. Переломов Л.В. Молекулярные механизмы взаимодействия между микроэлементами и микроорганизмами в биокосных системах (биосорбция и биоаккумуляция) / Л.В. Переломов, И.В. Переломова, Д.Л. Пинский // Агрохимия. – 2013. – № 3. – С. 80-94.
389. Переломов Л.В. Молекулярные механизмы взаимодействия микроорганизмов и микроэлементов в окружающей среде. Прямая биологическая трансформация соединений микроэлементов / Л.В. Переломов, А.Н. Чулин // Успехи современной биологии. – 2013. – № 6. – С. 531-549.
390. Перельман А.И. Геохимия / А.И. Перельман. – Москва: Высшая школа, 1989. – 528 с.
391. Перельман А.И. Геохимия ландшафта / А.И. Перельман, Н.С. Касимов. – Москва: Астрей-2000, 1999. – 768 с.
392. Пинский Л.Л. Ионнообменные процессы в почвах / Л.Л. Пинский. – Пушкино: Отдел научно-технической информации Пушкинского научного центра РАН, 1997. – 168 с.
393. Пинский Д.Л. К вопросу о механизмах ионнообменной адсорбции тяжелых металлов почвами / Д.Л. Пинский // Почвоведение. – 1998. – № 11. – С. 1348-1355.
394. Пинский Д.Л. Поведение Са (II), Рb (II), Cd (II) в системе раствор-природные сорбенты в присутствии фульвокислот / Д.Л. Пинский, Б.Н. Золоторева // Почвоведение. – 2004. – №3. – С. 291-300.
395. Плеханова В.А. Взаимозависимая транслокация кадмия и цинка в растения озимой пшеницы в гидроронной культуре / В.А. Плеханова // Агрохимия. – 2006. – № 4. – С. 72-77.
396. Плеханова И.О. Самоочищение агродерново-подзолистых супесчаных почв восточного Подмосковья при полиэлементном загрязнении в результате применения осадков сточных вод / И.О. Плеханова // Почвоведение. – 2009. – № 6. – С. 719-725.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

397. Плеханова И.О. Экстракционные методы изучения состояния тяжелых металлов в почвах и их сравнительная оценка / И.О. Плеханова, В.А. Бамбушева // Почвоведение. – 2010. – № 9. – С. 1081-1088.
398. Плеханова И.О. Влияние условий увлажнения на фракционный состав соединений тяжелых металлов в агродерново-подзолистых почвах, загрязненных осадком сточных вод / И.О. Плеханова // Почвоведение. – 2012. – № 7. – С. 735-743.
399. Пляскина О.В. Загрязнение городских почв тяжелыми металлами / О.В. Пляскина, Д.В. Ладонин // Почвоведение. – 2009. – № 7. – С. 877-885.
400. Подоляк А.Г. Радиологическая оценка агрохимических приемов улучшения лугов, загрязненных ^{137}Cs и ^{90}Sr в результате аварии на Чернобыльской АЭС / А.Г. Подоляк, Т.В. Арастович, В.П. Жданович // Вести Национальной академии наук Беларуси. – 2005. – № 2. – С. 64-70.
401. Подоляк А.Г. Влияние органических удобрений на аккумуляцию ^{137}Cs и ^{90}Sr в травостое суходольного луга на дерново-подзолистой супесчаной почве / А.Г. Подоляк, В.П. Жданович, Л.Е. Одинцова и др. // Агрохимия. – 2005. – № 11. – С. 66-75.
402. Подоляк А.Г. Радиологическая оценка защитных мероприятий, применяемых в агропромышленном комплексе Республики Беларусь в 2000 - 2005 гг. / А.Г. Подоляк, И.М. Богдевич, В.Ю. Агеец и др. // Радиационная биология. Радиоэкология. – 2007. – Т. 47. – № 3. – С. 356-370.
403. Позняк С.П. Чинники ґрунтознавства / С.П. Позняк, Є.Н. Красєха. – Львів: Видавництво центру Львівського національного університету ім. Івана Франка, 2007. – 400 с.
404. Покаржевский А.Д. Геохимическая экология наземных животных / А.Д. Покаржевский. – Москва: Наука. 1985. – 298 с.
405. Полевой В.В. Фитогормоны / В.В. Полевой. – Ленинград: Издательство Ленинградского университета, 1982. – 249 с.
406. Польшов Б.Б. Избранные труды / Б.Б. Польшов. – Москва: Издательство АН СССР, 1956. – 751 с.
407. Понизовский А.А. Химические процессы и равновесия в почвах / А.А. Понизовский, Д.Л. Пинский, Л.А. Воробьева. – Москва: Издательство Московского университета, 1986. – 102 с.
408. Понизовский А.А. Закономерности массообмена в почвах степной и лесной зоны: автореф. дис. на соискание ученой степени д-ра. биол. наук: спец. 03.00.27 «Почвоведение» / А.А. Понизовский; Институт почвоведения и фотосинтеза РАН. – Москва, 1994. – 32 с.
409. Понизовский А.А. Механизмы поглощения свинца (II) почвами / А.А. Понизовский, Е.В. Мироненко // Почвоведение. – 2001. – № 4. – С. 418-429.
410. Понизовский А.А. Использование цеолита для детоксикации загрязненных свинцом почв / А.А. Понизовский, Д.Д. Димоянис, К.Д. Тсадилас // Почвоведение. – 2003. – № 4. – С. 487-492.
411. Пономаренко С.П. Регуляторы роста растений / С.П. Пономаренко. — Київ: Інтертехнодрук, 2003. — 319 с.
412. Портнова А.В. Имобилизация ионов меди (II) гуминовой кислотой, переведенной в малорастворимое состояние / А.В. Портнова, В.В. Вольхин // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2008. – № 4. – С. 71-75.
413. Потаена Ю.А. Влияние карбоната кадмия на урожай сельскохозяйственных культур, подвижность кадмия в почве и накопление растениями / Ю.А. Потаена, Е.Г. Прищеп, Н.К. Сидоренкова и др. // Агрохимия. – 2005. – № 8. – С. 50-57.
414. Почва, город экология / под ред. Г.В. Добровольского. – Москва: Фонд за экологическую грамотность, 1997. – 320 с.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

415. Почвоведение с основами геологии / А.И. Горбылева, Д.М. Андреева, В.Б. Воробьев и др. – Минск: Новое знание, 2002. – 480 с.
416. Практикум по агрохимии / под ред. И.Р. Вильдфлуша, С.П. Кукреша. – Минск: Ураджай, 1998. – 270 с.
417. Природа Украинской ССР. Почвы / Н.Б. Вернандер, И.Н. Гоголев, Д.В. Ковалишин и др. – Киев: Наукова думка, 1986. – 216 с.
418. Проблемы экологии массовых взрывов в карьерах / Э.И. Ефремов, П.В. Бересневич, В.Д. Петренко и др. – Днепропетровск: Січ, 1996 – 179 с.
419. Програма дій. Порядок денний на XXI століття (“Agenda 21”). – Київ: Інтелсфера, 2000. – 360 с.
420. Програма дій. Повестка дня на XXI век и другие документы конференции в Рио-де-Жанейро в популярном изложении. – Женева: Центр за наше общее будущее, 1993. – 70 с.
421. Протасова Н.А. Микроэлементы (Cr, V, Ni, Mn, Zn, Cu, Co, Ti, Zr, Ga, Be, Ba, Sr, B, I, Mo) в черноземах и серых лесных почвах Центрального Черноземья / Н.А. Протасова, А.П. Щербаков. – Воронеж: Издательство Воронежского государственного университета, 2003. – 368 с.
422. Протасова Н.А. Особенности формирования микроэлементного состава зональных почв Центрального Черноземья / Н.А. Протасова, А.П. Щербаков // Почвоведение. – 2004. – С. 50-59.
423. Протасова Н.А. Формы соединений никеля, свинца и кадмия в черноземах центрально-черноземного региона / Н.А. Протасова, Н.С. Горбунова // Агрохимия. – 2006. – № 8. – С. 68-76.
424. Протасова Н.А. Соединения цинка, никеля, свинца и кадмия в обыкновенных черноземах каменной степи при длительном применении удобрений и фосфо-гипса / Н.А. Протасова, Н.С. Горбунова // Агрохимия. – 2010. – № 7. – С. 52-61.
425. Прохорова Н.В. Тяжелые металлы в почвах и растениях в условиях техногенеза / Н.В. Прохорова, Н.М. Матвеев // Вестник Самарского государственного университета. – 1996. – Специальный выпуск. – С. 125-147.
426. Прохорова Н.В. Эколого-геохимическая роль автотранспорта в условиях городской среды / Н.В. Прохорова // Вестник Самарского государственного университета. Естественновидная серия. – 2005. – № 5 (39). – С. 188-199.
427. Прянишников Д.Н. Избранные сочинения: в 3 т. Т. 3. Агрохимия / Д.Н. Прянишников. – Москва: Наука, 1952. – 634 с.
428. Пузаченко Ю.Г. Климатическая обусловленность чистой продукции биосферы / Ю.Г. Пузаченко, А.Г. Сосновский // Известия Российской академии наук. Серия: Географическая. – 2005. – № 5. – С. 5-19.
429. Пукальчик М.А. Этокотоксикологическая оценка городских почв и детоксицирующего эффекта наноконпозиционного препарата / М.А. Пукальчик, В.А. Терехова // Вестник Московского университета. Серия 17: Почвоведение. – 2012. – № 4. – С. 26-31.
430. Пшеничный В.Г. Целесообразность строительства и разработки месторождений минерального сырья / В.Г. Пшеничный // Разработка рудных месторождений. – 2008. – Вып. 92. – С. 3-6.
431. Распопина С.П. Грунти соснових лісів в умовах промислового забруднення / С.П. Распопина, В.П. Ворон // Грунтознавство. – 2006. – Т. 7, №3-4. – С. 45-49.
432. Рей Д.Г. Мониторинговые исследования продуктивности степных фитоценозов на Присамарском стационаре / Д.Г. Рей // Биомониторинг лесных экосистем степной зоны: межвузовский сборник научных трудов. – Днепропетровск: Издательство Днепропетровского государственного университета, 1992. – С. 81-88.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

433. Реймерс Н.Ф. Природопользование: Словарь-справочник / Н.Ф. Реймерс. – Москва: Мысль, 1990. – 637 с.
434. Ринькис Г.Я. Методы ускоренного колориметрического определения микроэлементов в биологических объектах / Г.Я. Ринькис. – Рига: Издательство Академии наук Латвийской ССР, 1963. – 123 с.
435. Роде А.А. Система методов исследований в почвоведении / А.А. Роде. – Новосибирск: Наука, 1971. – 92 с.
436. Родин Л.Е. Методические указания к изучению динамики и биологического круговорота в фитоценозах / Л.Е. Родин, Н.П. Ремезов, Н.И. Базилевич. – Ленинград: Наука, 1967. – 142 с.
437. Рожков В.А. Почвенная информатика / В.А. Рожков. – Москва: Агропромиздат, 1989. – 221 с.
438. Романович А.Л. Устойчивое будущее (глобализация, безопасность, ноосферогенез) / А.Л. Романович, А.Д. Урсул. – Москва: Жизнь, 2006. – 512 с.
439. Росновский И.Н. Системный анализ и математическое моделирование в почвах / И.Н. Росновский. – Томск: Томский государственный университет, 2007. – 312 с.
440. Руководство ЕМЕП/ЕАОС по инвентаризации выбросов / Европейское агентство по окружающей среде. – Люксембург: Издания бюро Европейского Союза, 2013. – 37 с.
441. Румишинский Л.З. Математическая обработка результатов эксперимента / Л.З. Румишинский. – Москва: Наука, 1971. – 192 с.
442. Русанов А.М. Роль почвы в восстановлении степной растительности / А.М. Русанов // Почвы России: современное состояние, перспективы изучения и использования: материалы докладов VI съезда Общества почвоведов им. В.В. Докучаева (Петрозаводск–Москва, РФ, 13–18 августа 2012). – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2012. – С. 68-69.
443. Рыжова И.М. Математические модели почвенных процессов / И.М. Рыжова. – Москва: Издательство Московского университета, 1987. – 82 с.
444. Рэуце К. Борьба с загрязнением почв / К. Рэуце, С. Крыстя. – Москва: Агропромиздат, 1986. – 220 с.
445. Савенко А.В. Сорбция тяжелых металлов (Zn, Cd, Co, Ni) на CaCO₃ / А.В. Савенко // Электронный научно-информационный журнал «Вестник отделения наук о Земле РАН». – 2006. – № 1 (24). – С. 1-2.
446. Савосько В.М. До оцінки екологічної ситуації в районі розміщення Північного гірничо-збагачувального комбінату м. Кривого Рогу / В.М. Савосько, С.І. Шаповал // Екологія і освіта: проблеми теорії і практики: тези доповідей і повідомлень учасників міжнародної науково-практичної конференції (Умань, Україна, квітень 1994). Частина 2. – Умань: Уманський державний педагогічний університет, 1994. – С. 34.
447. Савосько В.Н. Некоторые особенности распределения подвижных форм тяжелых металлов в почвах горнорудного региона под различными растительными ассоциациями / В.Н. Савосько // Интродукция растений. – 2000. – № 1. – С. 161-166.
448. Савосько В.Н. Содержание подвижных форм тяжелых металлов в почвах, прилегающих к Северному горно-обогатительному комбинату (Кривбасс) / В.Н. Савосько // Вісник Дніпропетровського університету. Серія: Біологія. Екологія. – 2000. – Вып. 8, т. 2. – С. 64-69.
449. Савосько В.Н. Экологическая роль геохимических барьеров в распределении аэротехногенных тяжелых металлов в почвах Кривбасса / В.Н. Савосько // Питання біоіндикації та екології. – 2000. – Вып. 5, № 2. – С. 145-153.

Список литературы

450. Савосько В.М. Екологічна роль геохімічних бар'єрів в розподілі та міграції важких металів в ґрунтах територій, що межують з залізрудними гірничо-збагачувальними комбінатами: автореф. на здобуття наук. ступеня канд. біол. наук: спец. 03.00.16 «Екологія» / В.М. Савосько; Дніпропетровський державний університет МОН України. – Дніпропетровськ, 2001. – 20 с.
451. Савосько В.Н. Экологическое прогнозирование накопления подвижных форм тяжелых металлов в почвах горнорудного региона / В.Н. Савосько // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2001. – № 3. – С. 60-63.
452. Савосько В.Н. Гидротехногенное накопление подвижных форм тяжелых металлов в почвах Кривбасса / В.Н. Савосько // Грунтознавство. – 2003. – Т. 4, № 1-2. – С. 105-109
453. Савосько В.Н. Влияние запыления приземного слоя атмосферы на распределение подвижных форм тяжелых металлов по почвенному профилю в горнорудном регионе / В.Н. Савосько // Проблемы экологии та охорони природи техногенного регионе. – 2003. – Вып. 3. – С. 68-71.
454. Савосько В.Н. Экологическое моделирование накопления тяжелых металлов в почвах Криворожского горнорудного региона / В.Н. Савосько, В.Н. Палеха, А.В. Галкин // Проблемы экологии та екологічної освіти: матеріали II Міжнародної науково-практичної конференції (Кривий Ріг, Україна, 18-19 грудня 2003). – Кривий Ріг: Етюд-Сервіс, 2003. – С. 53-55.
455. Савосько В.Н. Методы восстановления почв загрязненных тяжелыми металлами / В.Н. Савосько // Проблемы экологии та екологічної освіти: матеріали III Міжнародної науково-практичної конференції (Кривий Ріг, Україна, 16-17 грудня 2004). – Кривий Ріг: Етюд-Сервіс, 2004. – С. 61-63.
456. Савосько В.Н. Биоремедиационные технологии в оздоровлении почв Кривбасса загрязненных тяжелыми металлами / В.М. Савосько, А.П. Ниниченко, Н.Я. Стрижеус // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2005. – № 6. – С. 113-116.
457. Савосько В.М. Особливості техногенного забруднення важкими металами ґрунтів Кривбасу / В.М. Савосько // Проблемы экологии та екологічної освіти: матеріали V Міжнародної науково-практичної конференції (Кривий Ріг, Україна, 14-15 грудня 2006). – Кривий Ріг: Видавничий Дім, 2006. – С. 30-33.
458. Савосько В.Н. Энвайронментальная модель поступления тяжелых металлов в почвы Кривбасса / В.Н. Савосько // Проблемы экологии та екологічної освіти: матеріали VI Міжнародної науково-практичної конференції (Кривий Ріг, Україна, 7-8 грудня 2007). – Кривий Ріг: Видавничий дім, 2007. – С. 96-100.
459. Савосько В.Н. Локальное фоновое содержание тяжелых металлов в почвах Криворожского железорудного региона / В.Н. Савосько // Грунтознавство. – 2009. Т. 10, № 3-4. – С. 64-73.
460. Савосько В.Н. Экологическая оценка натурагенных потоков тяжелых металлов в почвы Криворожского железорудного региона / В.Н. Савосько // Проблемы экологии та екологічної освіти: Матеріали VIII Міжнародної науково-практичної конференції (Кривий Ріг, Україна 12-13 грудня 2009). – Кривий Ріг: Видавничий дім, 2009. – С. 158-161.
461. Савосько В.Н. Генезис и морфология примитивных почв техногенных ландшафтов Кривбасса / В.Н. Савосько // Питання біоіндикації та екології. – 2010. – Вып. 15, № 2. – С. 152-162.
462. Савосько В.Н. Ассоциация тяжелых металлов в почвах Криворожского железорудного региона / В.Н. Савосько. – Грунтознавство. – 2010. – Т. 11, № 1-2. – С. 85-90.
463. Савосько В.М. Ґрунтовий покрив Криворіжжя / В.М. Савосько // Фізична географія Криворіжжя: монографічна навчальна книга. – Кривий Ріг: ТОВ «Центр-Принт», 2012. – С. 154-175.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

464. Самохвалова В.Л. Применение антидотов при загрязнении системы почва – растение тяжелыми металлами / В.Л. Самохвалова, Л.В. Сухова // *Грунтознавство*. – 2007. – Т. 8, № 3-4. – С. 19-25.
465. Самохвалова В.Л. Моніторинг забруднення снігового покриву важкими металами в зонах сталих аеротезногенних емісій забруднювачів / В.Л. Самохвалова, Ф.І. Фатєєв, В.П. Ворон та ін. // *Науковий Вісник Ужгородського університету. Серія: Біологія*. – 2009. – Вип. 26. – С. 111-122.
466. Самохвалова В.Л. Спосіб ремедіації ґрунту техногенно забрудненого важкими металами / В.Л. Самохвалова, А.І. Фатєєв, С.Г. Зуза та ін. // *Агрохімія і ґрунтознавство*. – 2013. – Вип. 80. – С. 101-110.
467. Самохвалова В.Л. Біологічні методи ремедіації ґрунтів, забруднених важкими металами / В.Л. Самохвалова // *Біологічні студії*. – 2014. – Т. 8, № 1. – С. 217-236.
468. Самохвалова В.Л. Спосіб екологічної ремедіації ґрунту, техногенно забрудненого кадмієм свинцем, цинком та хромом / В.Л. Самохвалова, А.І. Фатєєв, С.Г. Зуза та ін. // *Агрохімія та ґрунтознавство*. – 2014. – Вип. 81. – С. 51-59.
469. Самохвалова В.Л. Фіторемердіація техногенно забруднених ґрунтів / В.Л. Самохвалова, А.І. Фатєєв, С.Г. Зуза та ін. // *Агроекологічний журнал*. – 2015. – № 1. – С. 92-100.
470. Самсонова В.П. Пространственная изменчивость почвенных свойств: на примере дерново-подзолистых почв / В.П. Самсонова. – Москва: Издательство ЛКИ, 2008. – 160 с.
471. Самчук А.І. Важкі метали у ґрунтах Українського Полісся та Київського мегаполісу / А.І. Самчук, І.В. Кураєва, О.С. Єгоров. – Київ: Наукова думка, 2006. – 108 с.
472. Санжарова Н.И. Роль химии в реабилитации сельскохозяйственных угодий, подвергшихся радиоактивному загрязнению / Н.И. Санжарова, А.А. Сысоева, Н.Н. Исамов (мл.) и др. // *Российский химический журнал*. – 2005. – Т. XLIX, № 3. – С. 26-34.
473. Светличный А.А. Эрозиоведение: теоретические и прикладные аспекты / А.А. Светличный, С.Г. Черный, Г.И. Швец. – Сумы: Университетская книга, 2004. – 410 с.
474. Седых В.А. Изменение подвижности тяжелых металлов в дерново-подзолистых почвах в зависимости от степени их гумусированности и применения высоких доз органических удобрений / В.А. Седых. А.Д. Кашанский, Е.Г. Химица и др. // *Известия Тимирязевской сельскохозяйственной академии*. – 2011. – № 3. – С. 17-25.
475. Семенов М.Ю. О расчете скорости внутрипочвенного выветривания / М.Ю. Семенов, Г.П. Сандимирова, И.В. Корякова и др. // *География и природные ресурсы*. – 2003. – № 4. – С. 122-128.
476. Сердюк С.М. Екологічна оцінка забруднення важкими металами урбанізованих територій Дніпропетровсько-дніпродзержинської агломерації: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. біол. наук: спец. 03.00.16 «Екологія» / С.М. Сердюк; Дніпропетровський національний університет. – Дніпропетровськ, 2004. – 20 с.
477. Сердюк С.Н. Диагностика загрязнения тяжелыми металлами почвенного покрова индустриально-урбанизированных территорий / С.Н. Сердюк // *Экология та ноосферология*. – 2007. – Т. 18, № 3-4. – С. 133-138.
478. Силаев В.И. Джеспилиты Ингулецкого месторождения и продукты и гипергенного изменения в связи с проблемой усовершенствования технологии переработки труднообогатимых железных руд / В.И. Силаев, В.П. Лютове, А.Б. Брик и др. // *Вестник Пермского университета*. – 2014. – Вып. 1 (22). – С. 60-71.
479. Ситник К. Стан ґрунтів і майбутнє людства / К. Ситник, В. Багнюк // *Вісник Національної академії наук*. – 2008. – № 8. – С. 3-26.

Список литературы

480. Ситнова Т.В. Влияние ризосферных бактерий на аккумуляцию никеля растениями ячменя / Т.В. Сиунова, В.В. Кочетков, А.М. Боронин // *Агрoхимия*. – 2006. – № 10. – С. 80-84.
481. Сищикова О.В. Екологічні особливості видового різноманіття угруповань стрептоміцетів в техногенних едафатонах: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. біол. наук: спец. 03.00.06 «Екологія» / О.В. Сищикова; Інститут агроекології та природокористування УААН. – Київ, 2009. – 21 с.
482. Сіліч І.О. Вміст рухомих форм важких металів в едафатонах рекреаційних та промислових зон Криворіжжя / І.О. Сіліч // *Грунтознавство*. – 2014. – Т. 14, № 3-4. – С. 35-42.
483. Сіліч І.О. Буферні властивості ґрунтів як показник забруднення важкими металами едафотонів Криворізької урбоекосистеми / І.О. Сіліч // *Агроекологічний журнал*. – 2015. – № 3. – С. 65-68.
484. Сметана М.Г. До фітоценотичної активності видів в рудеральних угрупованнях / М.Г. Сметана, А.В. Блощук // *Проблеми екології та екологічної освіти: матеріали III міжнародної науково-практичної конференції (Кривий Ріг, Україна, 16-17 грудня 2004)*. – Кривий Ріг: Етюд-сервіс, 2004. – С. 153-154.
485. Сметана Н.Г. Методы оценки состояния экосистемы региона (на примере ИнГОКа) / Н.Г. Сметана, В.Н. Савосько, В.А. Гапон и др. // *Гигиена, токсикология, физиология труда и профессиональная патология в промышленности: сборник научных трудов*. – Кривой Рог: Криворожский НИИ гигиены труда и профзаболеваний, 1995. – С. 275-285.
486. Сметана О.М. Антропогенна трансформація біогеоценозів Кривбасу (біоіндикації, відновлення, управління): автореф. на здобуття наук. ступеня канд. біол. наук: спец. 03.00.16 «Екологія» / О.М. Сметана; Дніпропетровський державний університет МОН України. – Дніпропетровськ, 2003. – 20 с.
487. Сметана О.М. Біогеоценотичний покрив ландшафтно-техногенних систем Кривбасу / О.М. Сметана, В.В. Перерва. – Кривий Ріг: Видавничий дім, 2007. – 247 с.
488. Сметана С.М. Технологічні схеми формування противопохового рельєфу на поверхнях зовнішніх відвалів Кривбасу / С.М. Сметана // *Наукові праці Українського державного науково-дослідного і проектно-конструкторського інституту гірничої геології, геомеханіки і маркшейдерської справи (УкрНДМІ) НАН України*. – 2011. – № 9, час. 1. – С. 448-462.
489. Соколов М.С. Биосферология В.И. Вернадского – безальтернативная стратегия выживания человечества в XXI веке / М.С. Соколов // *Агрoхимия*. – 2012. – № 7. – С. 3-9.
490. Соколова О.Я. Влияние техногенного воздействия на содержание валовых и подвижных форм тяжелых металлов в почвах / О.Я. Соколова, А.В. Стряпкой, С.В. Сантимов и др. // *Вестник Оренбургского университета*. – 2006. № 2. – Т. 2. Естественные и технические науки. – С. 35-42.
491. Соколова Т.А. Химические основы буферности почв / Т.А. Соколова, Г.В. Мотузова, Т.Д. Обуховская. – Москва: Издательство Московского университета, 1991. – 106 с.
492. Соколова Т.А. Глинистые минералы в почвах / Т.А. Соколова, Т.Я. Дронова, И.И. Толпешта. – Тула: Гриф и К, 2005. – 336 с.
493. Соколова Т.А. Сорбционные свойства почв. Адсорбция. Катионный обмен / Т.А. Соколова, С.Я. Трофимов. – Тула: Гриф и К, 2009. – 172 с.
494. Сокурeнко А.В. «Криворожсталь» – сегодня, завтра / А.В. Сокурeнко // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. – 2005. – № 4. – С. 1-5.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

495. Сосорова С.Б. Содержание микроэлементов и железа в почвах и растениях бассейна озера Котокельское (Западное Забайкалье) / С.Б. Сосорова, А.Б. Гынинова, М.Г. Меркушева и др. // Почвоведение. – 2012. – № 4. – С. 429-438.
496. Спозито Г. Термодинамика почвенных растворов / Г. Спозито. – Ленинград: Гидрометеоздат, 1984. – 240 с.
497. Справочник агрохимика / В.В. Лыпа, И.М. Богдевич, А.Ф. Черныш и др. – Минск: Белорусская наука, 390 с.
498. Стефаненко В.А. Исследование технологических выбросов в атмосферу и разработка средств для улавливания пыли на коксохимических предприятиях: автореф. дис. на соискание ученой степени д-ра тех. наук: специальность 05.17.07 «Химия и технология топлив и специальных продуктов» / В.А. Стефаненко; ФГУП «Восточный научно-исследовательский углехимический институт» (ФГУП «ВУХИН»). – Екатеринбург, 2007. – 48 с.
499. Стеценко Д.О. Важкі метали у ґрунтах радіоактивно забруднених лісових екосистем / Д.О. Стеценко, В.В. Долін // Пошукова та екологічна геохімія. – 2009. – № 1 (9). – С. 42-47.
500. Стом Д.И. Влияние гумата «row-humus» на токсичность тяжелых металлов и ароматических углеводородов / Д.И. Стом, Д.О. Таган, Л.С. Потапов // Бюллетень Восточно-Сибирского научного центра Сибирского отделения Российской Академии медицинских наук. – 2006. – № 6 (52). – С. 170-172.
501. Структурно-функциональная роль почв и почвенной биоты в биосфере / под ред. Г.В. Добровольского. – Москва: Наука, 2003. – 360 с.
502. Судницын И.И. Закономерности распределения меди, цинка, свинца и никеля в почвах Московской области / И.И. Судницын, И.И. Сашина // Почвоведение. – 2006. – № 2. – С. 30-37.
503. Судницын И.И. Химический состав почв г. Москва и г. Дубна / И.И. Судницын, И.И. Крупенина, М.В. Фронтасьева и др. // Агрохимия. – 2009. – № 7. – С. 66-70.
504. Суслина Л.Г. Накопление Cu, Zn, Cd и Pb ячменем из дерново-подзолистой и торфяной почв при внесении калия и различном pH / Л.Г. Суслина, Л.Н. Анисимова, С.В. Круглов, В.С. Анисимов // Агрохимия. – 2006. – № 6. – С. 69-79.
505. Технологическая оценка и разработка геолого-технологической классификации железистых кварцитов Первомайского месторождения: отчет о НИР (Заключительный) / Институт Механоборчермет; руководитель Л.А. Мулява. – Кривой Рог, 1992. – 86 с. – 2.4.-Н.1141-90. – № ГР 0183и033967.
506. Титов А.Ф. Устойчивость растений и фитогормоны / А.Ф. Титов, В.В. Таланова. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2009. – 206 с.
507. Титова В.И. Использование осадков промышленно-бытовых сточных вод в почвогрунтах для зеленого строительства / В.И. Титова, Л.Д. Варламова // Агрохимия. – 2006. – № 2. – С. 44-50.
508. Тихомирова В.Я. Хозяйственный баланс микроэлементов и тяжелых металлов в льняном севообороте / В.Я. Тихомирова // Агрохимия. – 2004. – № 4. – С. 40-44.
509. Тихоненко Д.Г. Головне багатство нації – учора, сьогодні, завтра / Д.Г. Тихоненко, М.О. Горін // Вісник Харківського національного аграрного університету ім. В.В. Докучаєва. Серія: Ґрунтознавство, агрохімія, землеробство, лісове господарство, екологія ґрунтів. – 2008. – № 1. – С. 3-8.
510. Тихоненко Д.Г. Практикум з ґрунтознавства / Д.Г. Тихоненко, В.В. Дегтярьов, С.В. Крохін та ін. – Харків: Майдан, 2009. – 448 с.
511. Тихонов А.И. Особенности накопления тяжелых металлов в почвах на участках внедрения глубинных вод / А.М. Тихонов, А.В. Васильев, П.П. Павлов и др. // Геохимия. – 2005. – № 7. – С. 796-800.

Список литературы

512. Тихоступ В.В. Продуктивність мезофітних угруповань Північних Стенів / В.В. Тихоступ // Проблеми екології та екологічної освіти: матеріали IV міжнародної науково-практичної конференції (Кривий ріг, Україна, 17-18 грудня). – Кривий Ріг: Етюд-сервіс, 2005. – С. 140-141.
513. Трахтенберг И.М. Тяжелые металлы во внешней среде: современные и гигиенические и токсикологические аспекты / И.М. Трахтенберг, В.С. Колесников, В.П. Луковенко. – Минск: Наука і тэхніка, 1994. – 285 с.
514. Трифонова Т.А. Эколого-геохимический анализ загрязнения ландшафтов / Т.А. Трифонова, Л.А. Ширкин, Н.В. Селиванова. – Владимир: ООО «Владимир Полиграф», 2007. – 170 с.
515. Тыщук В.Ю. Технично-экономическая оценка эффективности способов и средств пылегазоподавления при массовых взрывах на карьерах / В.Ю. Тыщук // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2007. – № 1. – С. 98-101.
516. Тыщук В.Ю. Научно-технические подходы к выбору средств для пылеподавления при массовых взрывах в карьерах / В.Ю. Тыщук // Информационный бюллетень Украинского союза инженеров-взрывников. – 2013. – № 2. – С. 8-13.
517. Тыщук В.Ю. Исследования удельного пылегазовыделения при массовых взрывах в карьерах и способы снижения вредных выбросов / В.Ю. Тыщук // Сучасні ресурсозберігаючі технології гірничого виробництва. – 2010. – Вип. 1 (5). – С. 127-132.
518. Тютюник Ю. Геохімічний вплив коксохімічного виробництва на навколишнє середовище / Ю. Тютюник, Н. Ткаченко // Ойкумена. – 1993. – № 1. – С. 77-83.
519. Тютюник Ю. Геохімічний вплив гірничо-збагачувальних комбінатів Кривбасу на навколишнє середовище / Ю. Тютюник, Н. Ткаченко // Ойкумена. – 1994. – № 1. – С. 133-139.
520. Тютюник Ю.Г. Факторный анализ геохимических особенностей почв городов Украины / Ю.Г. Тютюник, Б.А. Горлицкий // Почвоведение. – 1998. – № 1. – С. 100-109.
521. Тютюник Ю.Г. Техногенне забруднення міських ґрунтів України (феноменологічний аналіз) / Ю.Г. Тютюник, Б.А. Горлицкий // Доповіді Національної академії наук України. – 2000. – № 6. – С. 208-211.
522. Тютюник Ю.Г. Екогеохімія ландшафтів у зонах техногенезу: автореф. дис. на здобуття наук ступеню д-ра геогр. наук: спец. 11.00.01 «Фізична географія, геофізика і геохімія ландшафтів» / Ю.Г. Тютюник; Інститут географії НАН України. – Київ, 2002. – 42 с.
523. Тяжелые металлы в системе почва-растение-удобрение / под ред. М.М. Овчаренко. – Москва: Пролетарский светоч, 1997. – 290 с.
524. Удачин В.Н. Экогеохимия горнопромышленного техногенеза Южного Урала: автореф. дис. на соискание науч. степени д-ра геол.-минерал. наук: спец. 25.00.09 «Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых» / В.Н. Удачин; ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет». – Томск, 2012. – 51 с.
525. Ульяненко Л.Н. Влияние гумата натрия на развитие растений салата и накопление тяжелых металлов в урожае / Л.Н. Ульяненко, С.В. Круглов, А.С. Филипас и др. // Агрехимия. – 2004. – № 4. – С. 58-64.
526. Усманов Р.З. Экологическая оценка и научные основы восстановления природного потенциала деградированных почв Северо-Западного Прикаспия: автореф. дис. на соискание науч. степени д-ра биол. наук: спец. 06.00.16 «Экология» / Р.З. Усманов; Дагестанский государственный университет. – Махачкала, 2009. – 48 с.
527. Устойчивость растений к тяжелым металлам / А.Ф. Титов, В.В. Таланова, Н.М. Казнина, Г.Ф. Лайдинен. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2007. – 172 с.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

528. Уткин А.А. Агромелиоративное действие удобрений на торфяную низинную почву и переход свинца в растения / А.А. Уткин // *Нива Поволжья*. – 2010. – № 3 (16). – С. 41-46.
529. Уткин А.А. Влияние цеолитсодержащего препарата на физико-химические свойства торфяной низинной почвы и аккумуляцию свинца растениями / А.А. Уткин // *Агрохимия*. – 2010. – № 4. – С. 62-68.
530. Учатов В.П. Геохимический поток микроэлементов в ландшафтах Русской равнины // *Биогеохимический круговорот веществ в биосфере*. – Москва: Наука, 1987. – С. 116-124.
531. Ушаков К.З. Аэрология карьеров / К.З. Ушаков, В.А. Михайлов. – Москва: Недра, 1985. – 272 с.
532. Фатєєв А.І. Оцінка придатності ґрунтів України для органічного землеробства за вмістом мікроелементів / А.І. Фатєєв, К.Б. Смірнова, Д.О. Семенов та ін. // *Вісник аграрної науки*. – 2014. – № 4. – С. 5-9.
533. Фатєєв А.І. Вплив систем удобрення на рухомість кадмію в темно-сірому опідзоленому ґрунті західного лісостепу України / А.І. Фатєєв, В.І. Лопушняк // *Агрохімія і ґрунтознавство*. – 2015. – Вип. 82. – С. 33-36.
534. Федотов Г.Н. Основы наноструктурной организации почв / Г.Н. Федотов, В.С. Шалаев. – Москва: ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет леса», 2012. – 520 с.
535. Фоновий вміст мікроелементів у ґрунтах України / А.І. Фатєєв, Я.В. Пащенко, С.А. Балюк та ін. / за ред. А. І. Фатєєва. – Харків: Фенікс, 2003. – 120 с.
536. Філіна Т.В. Еколого-біохімічні особливості забруднених важкими металами урбоедафотопів в межах м. Дніпропетровська: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. біол. наук: спец. 03.00.16 «Екологія» / Т.В. Філіна; Дніпропетровський національний університет МОН України. – Дніпропетровськ, 2006. – 20 с.
537. Фрид А.С. Анализ процессов сорбции и миграции вещества в почве с помощью математических моделей / А.С. Фрид // *Почвоведение*. 2012. – № 9. – С. 953-961.
538. Фурдичко О.І. Наукові засади розвитку органічного виробництва в спеціальних сировинних зонах України / О.І. Фурдичко, М.І. Майстренко // *Агроекологічний журнал*. – 2013. – № 2. – С. 7-12.
539. Фурдичко О.І. Агроекологія — фундаментальна основа формування збалансованої агросфери / О.І. Фурдичко, О.С. Дем'янюк // *Агроекологічний журнал*. – 2015. – № 3. – С. 7-13.
540. Харахулах В.С. Состояние и перспективы развития сталеплавильного производства ГМК Украины до 2012-2015 гг. / В.С. Харахулах, В.В. Лесовой, В.В. Мельник // *Металл и литье Украины*. – 2009. – № 1-2. – С. 5-9.
541. Харитонов М.М. Вплив рельєфу на концентрацію хімічних елементів у ґрунтах і сільськогосподарських культурах / М.М. Харитонов // *Вісник Дніпропетровського державного аграрного університету*. – 2003. – № 2. – С. 25-30.
542. Харитонов М.М. Ефективність детоксикації забруднених важкими металами ґрунтів за допомогою мінералів / М.М. Харитонов // *Вісник Дніпропетровського державного аграрного університету*. – 2004. – № 2. – С. 28-32.
543. Харитонов М.М. Екологічна оцінка аеротехногенного забруднення довкілля у Дніпропетровському індустріальному регіоні / М.М. Харитонов, А.М. Бенселзуб, Л.В. Шупранова та ін. // *Науковий вісник Національного університету біоресурсів та природокористування України. Серія: біологія, біотехнологія, екологія*. – 2014. – Вип. 204. – С. 65-73.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

544. Хасанова Р.Ф. Сравнительная оценка фитомелиоративной эффективности многолетних трав на черноземах Зауралья республики Башкортостан / Р.Ф. Хасанова, Я.Т. Суюндуков, М.Б. Суюндукова // Почвоведение. – 2010. – № 1. – С. 116-122.
545. Химическое загрязнение почв и их охрана: словарь-справочник / Д.С. Орлов, М.С. Малинина, Г.В. Мотузова и др. – Москва: Агропромиздат. 1991. – 303 с.
546. Химия тяжелых металлов. мышьяка и молибдена в почвах / под ред. Н.Г. Зырина, Л.К. Садовниковой. – Москва: Издательство Московского университета, 1985. – 208 с.
547. Хмелев В.Н. Ультразвуковая коагуляция аэрозолей / В.Н. Хмелев, А.В. Шадунов, К.В. Шалунов и др. – Бийск: Издательство Алтайского государственного технического университета, 2010. – 241 с.
548. Цветкова Н.Н. Накопление в искусственном лесной биогеоценозе степи химических ингредиентов промышленного загрязнения атмосферного воздуха / Н.Н. Цветкова, И.А. Добровольский // Мониторинг лесных экосистем степной зоны: межвузовский сборник научных трудов. – Днепропетровск: Издательство Днепропетровского государственного университета, 1992. – С. 20-27.
549. Цветкова Н.Н. Особенности миграции органо-минеральных веществ и микроэлементов в лесных биоценозах степной Украины / Н.Н. Цветкова. – Днепропетровск: Издательство Днепропетровского государственного университета, 1992. – 238 с.
550. Цветкова Н.М. Техногенні аномалії важких металів у ґрунтах урболандшафтів Степового Придніпров'я / Н.М. Цветкова, Т.К. Клименко // Ґрунтознавство. – 2005. – Т. 6, № 1-2. – С. 45-52.
551. Чабан В.І. Порівняльна оцінка екстрагентів для вилучення мікроелементів з чорноземів степу / В.І. Чабан, Л.М. Скрипник, О.Ю. Подобед // Агрохімія і ґрунтознавство. – 2012. – Вип. 77. – С. 56-60.
552. Чернова О.В. Изменение валового содержания микроэлементов в почвах Европейской территории России в зависимости от их гранулометрического состава / О.В. Чернова, Д.Ю. Грудков // Доклады по экологическому почвоведению. – 2006. – № 1, вып. 1. – С. 132-150.
553. Черноземы ССР (Украина) / под ред. В.М. Фридланда. – Москва: Колос, 1981. – 256 с.
554. Черных Н.А. Влияние атмосферных осадков на содержание тяжелых металлов в дерново-подзолистой почве / Н.А. Черных // Агро XXI. – 1998. – № 5. – С. 3-5.
555. Черных Н.А. Реабилитация загрязненных свином почв / Н.А. Черных, Ю.И. Черных // Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Экология и безопасность жизнедеятельности. – 2003. – № 8. – С. 140-147.
556. Черных Н.А. Экотоксикологические аспекты загрязнения почв тяжелыми металлами / Н.А. Черных, Н.З. Милешенко, В.Ф. Ладонин. – Пушкино: Всероссийский институт удобрений и агропочвоведения им. Д.Н. Прянишникова, 2001. – 148 с.
557. Чертко Н.К. Геохимия и экология химических элементов: справочное пособие / Н.К. Чертко, Э.Н. Чертко. – Минск: Издательский центр Белорусского государственного университета, 2008. – 140 с.
558. Чибрик Т.С. Биологическая рекультивация / Т.С. Чибрик. – Екатеринбург: Уральский университет, 2002. – 172 с.
559. Чимитдоржиева Г.Д. Тяжелые металлы (медь, свинец, никель, кадмий) в органической части серых лесных почв Бурятии / Г.Д. Чимитдоржиева, А.З. Нимбуева, Е.А. Бодеева // Почвоведение. – 2012. – № 2. – С. 166-172.
560. Чмиленко Ф.А. Использование ультразвука при определении валового содержания тяжелых металлов в черноземах / Ф.А. Чмиленко, Н.М. Смитюк // Почвоведение. – 2004. – № 6. – С. 685-690.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

561. Чмиленко Ф.А. Ультразвуковая интенсификация пробоподготовки различных генетических типов почв при определении подвижных и валовых форм химических соединений / Ф.А. Чмиленко, Н.М. Смитюк, А.Н. Бакланов // *Грунтознавство*. – 2005. – Т. 6, № 1–2. – С. 99–107.
562. Чмиленко Ф.А. Ускоренное определение подвижных форм тяжелых металлов в почвах различных типов / Ф.А. Чмиленко, Н.М. Смитюк, Т.С. Чмиленко // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2009. – № 3. – С. 131–136.
563. Чмиленко Ф.А. Ускоренная методика хроматографического определения тяжелых металлов в почвах / Ф.А. Чмиленко, Н.П. Минаева, А.В. Сандомирский и др. // *Грунтознавство*. – 2010. – Т. 11, № 1–2. – С. 97–101.
564. Чумаков А.В. Выделение растворимых и сорбированных форм меди методом электро-ультрафильтрации / А.В. Чумаков, К. Грнчиарова // *Почвоведение*. – 2004. – № 8. – С. 931–933.
565. Шанда В.І. Теоретичні проблеми екології та біогеоценології / В.І. Шанда. – Кривий Ріг: Видавець Р.А. Козлов, 2013. – 247 с.
566. Шатоха В.И. Охрана окружающей среды в доменном производстве / В.И. Шатоха. – Днепропетровск: Пороги, 1996. – 87 с.
567. Швевс Г.И. Теоретические основы эрозиоведения / Г.И. Швевс. – Киев-Одесса: Вища школа, 1981. – 223 с.
568. Шведова Л.В. Влияние биогенных элементов на фитоэкстракцию кадмия из загрязненной почвы / Л.В. Шведова, Т.А. Чеснокова, С.А. Буймова и др. // *Вестник Московского государственного университета тонких химических технологий (МИТХТ)*. Серия: социально-гуманитарные науки и экология. – 2013. – № 1. – С. 106–111.
569. Швидкий Н.И. Пути снижения газообразных выбросов в атмосферу Кривбасса посредством оптимизации технологического процесса агломерации / Н.И. Швидкий, И.И. Афанасьев, О.Н. Швидкий // *Разработка рудных месторождений*. – 2003. – № 82. – 386 с.
570. Шевченко О.А. Особливості техногенного забруднення ґрунтів антропогенних ландшафтів кадмієм і свинцем / О.А. Шевченко, А.Е. Деркачов, Л.В. Гизигенко та ін. // *Довкілля та здоров'я*. – 2011. – № 4. – С. 19–22.
571. Шильцова Г.В. Тяжелые металлы и сера в почвах Валаамского архипелага / Г.В. Шильцова, Р.М. Морозова, П.Ю. Литинский. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2008. – 109 с.
572. Шипунова В.О. Клімат Криворіжжя / В.О. Шипунова, І.С. Паранько // *Фізична географія Криворіжжя: монографічна навчальна книга*. – Кривий Ріг: ТОВ «Центр-Принт», 2012. – С. 53–117.
573. Школьник М.М. Микроэлементы в жизни растений / М.М. Школьник. – Москва: Наука, 1974. – 321 с.
574. Шоба В.Н. Физико-химическое моделирование в почвоведении / В.Н. Шоба, И.К. Карпов. – Новосибирск: РПО СО РАНХН, 2004. – 180 с.
575. Шоба С.А. Горизонты почвоведения: итоги и перспективы / С.А. Шоба // *Почвоведение*. – 2009. – №5. – С. 515–520.
576. Штокаленко М.Б. Зависимость стандартного отклонения содержания компонента в геохимически пробах от его фоновой концентрации / М.Б. Штокаленко, С.А. Вешев, С.Г. Алексеев и др. // *Геохимия*. – 2004. – № 9. – С. 1017–1024.
577. Шубин Ю.П. Полезные элементы-примеси в углях Донбасса разных марок / Ю.П. Шубин // *Наукова праці Українського державного науково-дослідного і проектно-конструкторського інституту гірничої геології, геомеханіки і маркшейдерської справи (УкрНДМІ) НАН України*. – 2008. – № 2. – С. 192–198.
578. Щеглов Д.И. Микроэлементы в почвах сопряженных ландшафтов Каменной степи различной степени гидроморфизма / Д.И. Щеглов, Н.С. Горбунова, Л.А. Сеиенова и др. // *Почвоведение*. – 2013. – № 3. – С. 282–290.

Список литературы

579. Эйнштейн А. Эволюция физики / А. Эйнштейн, Л. Инфельд. – Москва: Наука, 1965. – 328 с.
580. Экогеохимия городских ландшафтов / под ред. Н.С. Казимова. – Москва: Издательство Московского университета, 1995. – 336 с.
581. Экологические основы природопользования / Н.П. Грицан, Н.В. Шпак, Г.Г. Шматков и др. – Днепропетровск: Институт проблем природопользования и экологии НАН Украины, 1998. – 409 с.
582. Юдович Я.Э. Токсические элементы-примеси в ископаемых углях / Я.Э. Юдович, М.П. Кетрис. – Екатеринбург: Уральское отделение РАН, 2005. – 656 с.
583. Юркова Р.Е. Приемы инактивации тяжелых металлов и восстановления почвенного плодородия орошаемых земель / Р.Е. Юркова // Научный журнал Российского НИИ проблем мелиорации. – 2012. – № 1 (05). – С. 1-12.
584. Юрченко А.А. Підвищення екологічної безпеки масових вибухів в залізорудних кар'єрах за пиловим чинником: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. тех. наук: спец. 21.06.01 «Екологічна безпека» / А.А. Юрченко; ДВНЗ «Національний гірничий університет». – Дніпропетровськ, 2012. – 20 с.
585. Язвиська М.В. Екологічний моніторинг заповідних ділянок степової зони України / М.В. Язвиська, О.А. Жук // Пошукова та екологічна геохімія. – 2009. – № 1 (9). – С. 56-68.
586. Яковенко О.В. Особливості забруднення ґрунтів кадмієм та іншими важкими металами підприємствами кольорової металургії / О.В. Яковенко, Л.І. Самчук, І.В. Кураєва та ін. // Мінералогічний журнал. – 2011. – Т. 33, № 2. – С. 96-99.
587. Яковішина Т.Ф. Екологічна оцінка впливу сорбент-меліорантів на агрохімічні показники родючості детоксикації важких металів в ґрунті / Т.Ф. Яковішина // Екологія і природокористування. – 2008. – № 11. – С. 153-158.
588. Якушевская И.В. Микроэлементы в природных ландшафтах / И.В. Якушевская. – Москва: Издательство Московского университета, 1973. – 100 с.
589. Ярков С.В. Рослинний покрив Криворіжжя / С.В. Ярков // Фізична географія Криворіжжя: монографічна навчальна книга. – Кривий Ріг: ТОВ «Центр-Принт», 2012. – С. 176-194.
590. Ярошевский А.А. Распространенность химических элементов в земной коре / А.А. Ярошевский // Геохимия. – 2006. – № 1. – С. 54-62.
591. Яхин О.И. Влияние регуляторов роста на накопление тяжелых металлов и проявление их токсического действия у высших растений / О.И. Яхин, А.А. Лубянов, И.В. Серезин и др. // Агрохимия. – 2014. – № 12. – С. 61-78.
592. Яхнин Э.Я. Сравнительный анализ данных о составе атмосферных осадков и снежного покрова на территории Ленинградской области и юго-восточной Финляндии и уточнение параметров атмосферного выпадения тяжелых металлов / Э.Я. Яхнин, О.В. Томила, В.А. Чекушин и др. // Экологическая химия. – 2003. – № 12 (1). – С. 1-12.
593. Яцук І.П. Особливості забезпечення мікроелементами ґрунтів України / І.П. Яцук, В.М. Панасенко, А.С. Науменко та ін. // Агроекологічний журнал. – 2015. – № 4. – С. 63-69.
594. Abollino O. Heavy metals in agricultural soils from Piedmont. Italy. Distribution. Speciation and chemometric data treatment / O. Abollino, M. Aceto, M. Malandrino et al. // Chemosphere. – 2002. – № 49. – P. 545-557.
595. Andriano E.D.C. Biogeochemistry of trace elements / E.D.C. Andriano. – London, Tokyo: Lewis Publishers, Boca Raton, Ann Arbo, 1992. – 513 pp.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИББАССА

596. Adriano D.C. *Trace Elements in the Terrestrial Environments. Biogeochemistry. Bioavailability and Risks of Metals. 2nd Edition* / D.C. Adriano. – New York: Springer-Verlag, 2001. – 867 pp.
597. Agbontalor E.A. *Phytoremediation: an environmentally sound technology for pollution prevention, control and remediation in developing countries (Review)* / E.A. Agbontalor // *Educational Research and Review*. – 2007. – Vol. 2 (7). – P. 151-156.
598. Al-Hamdan A.Z. *Transient behavior of heavy metals in soils during electrokinetic remediation* / A.Z. Al-Hamdan, K.R. Reddy // *Chemosphere*. – 2008. – № 71. – P. 860–871.
599. Alloway B.J. *Heavy metal in soil* / B.J. Alloway. – London: Blackie Academic & Professional, 1994. – 348 pp.
600. Alshawabken A.N. *Heavy metals extraction by electric fields* / A.N. Alshawabken, R.M. Bricka // *Environmental restoration of metal-contaminated soils*. Eds. by I.K. Iskandar. – Boca Raton: Lewis publishers, 2000. – P. 167-168.
601. An L. *Heavy metal absorption status of five plant species in monoculture and intercropping* / L. An, Y. Pan, Z. Wang, C. Zhu // *Plant and Soil*. – 2011. – Vol. 345, Is. 1-2. – P. 237-245.
602. Antisari L. *Assessment of pollutants in wet and dry depositions in a suburban area around a Waste-to-Energy Plant (WEP) in Northern Italy* / L. Antisari, F. Ventura, A. Simoni et al. // *Journal of Environmental Protection*. – 2013. – № 4. – P. 16-25.
603. Arizona H.T. *Influence on ecological Stalinization of irrigated soils at the delta rivers Zeravshan and Kashkadarya in Uzbekistan* / H.T. Artikova, R.Y. Yunusov, S.K. Narziyeva et al. // *Book of proceedings of the 9th International Soil Science Congress on "The Soul of Soil and Civilization" (14-16 October, 2014 Side, Antalya/Turkey)* [Edit. R. Kızılkaya, C. Gülse]. – Samsun: Soil Science Society of Turkey, 2014. – P. 844-848.
604. *Atmospheric deposition of selected heavy metals and POPs to the maritime area (1990–2005)*. – London: OSPAR Commission, 2008. – 99 pp.
605. Azim S. *Decrease of atmospheric deposition of heavy metals in an urban area from 1994 to 2002 (Paris, France)* / S. Azimi, V. Rocher, S. Garnaud et al. // *Chemosphere*. – 2005. – № 6. – P. 645-651.
606. Basta N.T. *Remediation of heavy metal contaminated soil using rock phosphate* / N.T. Basta, R. Gradwohl // *Better Crops*. – 1998. – Vol. 82, № 4. – P. 29-31.
607. Berti W.R. *Phytostabilization of metals* / W.R. Berti, S.D. Cunningham // *In Phytoremediation of Toxic Metals: using Plants to Clean up the Environment*. Eds. I. Raskin, B.D. Ensley. – New York: John Wiley & Sons, Inc., 2000. – P. 71–88.
608. Bohn H.L. *Soil chemistry [3rd Edition]* / H.L. Bohn, R.A. Myer, G.A. O'Connor. – New York: John Wiley & Sons, 2001. – 320 pp.
609. Bolan N. *Solute interactions in soils in relation to the bioavailability and environmental remediation of heavy metals and metalloids* / N. Bolan, R. Naidu, G. Choppala et al. // *Pedologist*. – 2010. – № 1. – P. 1-18.
610. Bonanomi G. *Decomposition and nutrient dynamics in mixed litter of Mediterranean species* / G. Bonanomi, G. Incerti, V. Antignani et al. // *Plant Soil*. – 2010. – № 331. – P. 481–496.
611. Bowen H.J.M. *Trace elements in biogeochemistry* / H.J.M. Bowen. – New York: Academic Press, 1966. – 241 pp.
612. Bowen H.J.M. *Environmental chemistry of the elements* / H.J.M. Bowen. – New York: Academic Press, 1979. – 333 pp.
613. Brennan A. *Effects of biochar amendment on root traits and contaminant availability of maize plants in a copper and arsenic impacted soil* / A. Brennan, E.M. Jiménez, M. Puschenreiter et al. // *Plant and Soil*. – 2014. – Vol. 379, Is. 1-2. – P. 351-360.
614. Brown L.R. *Eco-economy. Building an economy for the earth*. Earth policy institute / L.R. Brown. – New-York - London: Norton&Company, 2001. – 224 pp.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

615. Brown L.R. *World on the edge: how to prevent environmental and economic collapse* / L.R. Brown. – New York: W.W. Norton & Company, 2011. – 327 pp.
616. *Caring for the Earth: a strategy for sustainable living*. – Gland: UNEP, IUCN, WWF, 1991. – 227 pp.
617. Christophe M. *Measurement of trace metal wet, dry and total atmospheric fluxes over the Ligurian Sea* / M. Christophe, J. Blandine, N. Emmanuel // *Atmospheric Environment*. – 1997. – № 6. – P. 889–896.
618. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* / Ed. by David R. Lide // Internet Version 2005 // <<http://www.hbcpnetbase.com>>, CRC Press, Boca Raton, FL, 2005 – 2660 pp.
619. Danesino C. *Environmental indicators for heavy metals pollution: soils and higher plants* / C. Danesino // *Scientifica Acta*. – 2009. – № 3 (2). – P. 23–26.
620. Deka J. *Heavy metal contamination in soil in an industrial zone and its relation with some soil properties* / J. Deka, H.P. Sarma // *Archives of Applied Science Research*. – 2012. – № 4 (2). – P. 831–836.
621. Dimitriu D. *Restoration of heavy metals polluted soils case study – Camelina* / D. Dimitriu // *AgroLife Scientific Journal*. – 2014. – Vol. 3, № 2. – P. 29–38.
622. Dinev N. *Remediation strategies for acid and contaminated soils* / N. Dinev, I. Nikova, R. Sechkova et al. // *General and Applied Plant Physiology*. – 2008. – Spec. Is. 34 (3-4). – P. 397–404.
623. Dixit R. *Bioremediation of heavy metals from soil and aquatic environment: an overview of principles and criteria of fundamental processes (Review)* / R. Dixit, W. Wasiullah, D. Malaviya et al. // *Sustainability*. – 2015. – № 7. – P. 2189–2212.
624. Dube A. *Adsorption and Migration of Heavy Metals in Soil* / A. Dube, R. Zbyniewski, T. Kowalkowski et al. // *Polish Journal of Environmental Studies*. – 2001. – Vol. 10, № 1. – P. 1–10.
625. Facelli J.M. *Plant litter: its dynamics and effects on plant community structure* / J.M. Facelli, S.T.A. Pickett // *Botanical Review*. – 1991. – № 57. – P. 1–32.
626. Feng R. *Field evaluation of in situ remediation of Cd-contaminated soil using four additives, two foliar fertilisers and two varieties of pakchoi* / R. Feng, W. Qiu, F. Lian et al. // *Journal of Environmental Management*. – 2013. – № 124. – P. 17–24.
627. Fijałkowski K. *The influence of selected soil parameters on the mobility of heavy metals in soils* / K. Fijałkowski, M. Kacprzak, A. Grobelak et al. // *Inżynieria i Ochrona Środowiska*. – 2012. – T. 15, № 1. – P. 81–92.
628. Florek M. *The Slovak Heavy Metals Survey By Means The Bryophyte Technique* / M. Florek, B. Maňkova, J. Oszlanyi et al. // *Ekologia (Bratislava)*. – 2007. – Vol. 26, № 1. – P. 99–114.
629. Garbisu C. *Bioremediation: Principles and future* / C. Garbisu, I. Alkorta // *Journal of Clean Technology, Environmental Toxicology & Occupational Medicine*. – 1997. – № 6. – P. 351–366.
630. Garbisu C. *Basic concepts on heavy metal soil bioremediation: Review* / C. Garbisu, I. Alkorta // *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*. – 2003. – Vol. 3, № 1. – P. 58–66.
631. Geebelen W. *Selected bioavailability assays to test the efficacy of amendment-induced immobilization of lead in soils* / W. Geebelen, D.C. Adriano, M. Mench // *Plant and Soil*. – 2003. – P. 217–228.
632. Gholami A. *Scrutinizing of quality indicators of industrial waste gas compressor station Bengestan for irrigation of green spaces* / A. Gholami // *Book of proceedings of the 9th International Soil Science Congress on “The Soul of Soil and Civilization” (14-16 October, 2014 Side, Antalya/Turkey)* [Edit. R. Kızılkaya, C. Gülse]. – Samsun: Soil Science Society of Turkey, 2014. – P. 30–39.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

633. *Gonneau C. Variation of trace metal accumulation, major nutrient uptake and growth parameters and their correlations in 22 populations of Noccaea caerulea-cens / C. Gonneau, N. Genevois, H. Frérot et al. // Plant and Soil. – 2014. – Vol. 384, Is. 1-2. – P. 271-287.*
634. *Granina N. The manifestation of the land degradation in the Irkutsk region at conditions of the anthropogenesis / N. Granina // Book of proceedings of the 9th International Soil Science Congress on “The Soul of Soil and Civilization” (14-16 October, 2014 Side, Antalya/Turkey) [Edit. R. Kızılkaya, C. Gülse]. – Samsun: Soil Science Society of Turkey, 2014. – P. 703-707.*
635. *Gualab S.D. The dynamics of heavy metals in plant–soil interactions / S.D. Gualab, F.A. Vegaa, E.F. Coveloaa // Ecological Modeling. – 2010. – № 221. – P. 1148–1152.*
636. *Gunawardana B. Amendments and their combined application for enhanced copper, cadmium, lead uptake by Lolium perenne / B. Gunawardana, N. Singhal, A. Johnson // Plant and Soil. – 2010. – Vol. 329, Is. 1-2. – P. 283-294.*
637. *Gunawardana J. Atmospheric deposition as a source of heavy metals in urban stormwater / J. Gunawardana, P. Egodawatta, G.A. Ayoko et al. // Atmospheric Environment. – 2013. – Vol. 68. – P. 235-242.*
638. *Hanauer T. In situ stabilization of metals (Cu, Cd, and Zn) in contaminated soils in the region of Bolnisi, Georgia / T. Hanauer, P. Felix-Henningsen, D. Steffens et al. // Plant and Soil. – 2011. – Vol. 341, Is. 1-2. – P. 193-208.*
639. *Hančulák J. Deposition of heavy metals from dust fallout in selected areas of Eastern Slovakia / J. Hančulák, M. Bobro, J. Brehuv et al. // Acta Montanistica Slovaca. – 2005. – № 10. – P. 246-253.*
640. *Hančulák J. Influence of iron ore works in Nižna Slana on the atmospheric deposition of heavy metals / J. Hančulák, E. Fedorova, O. Šestinova et al. // Acta Montanistica Slovaca Ročník. – 2011. – № 16 (3). – P. 220-228.*
641. *Heavy metals in the environment / Edited by H.B. Bradl // Interface science and technology. – Vol. 6. – Amsterdam - Boston - Heidelberg: Elsevier Academic Press, 2005. – 269 pp.*
642. *Heavy metals release in soils / ed. by H.M. Selim, D.L. Sparks. – Boca Raton: Lewis Publishers, 2001. – 265 pp.*
643. *Hernandez L. Heavy metal distribution in some French forest soils: evidence for atmospheric contamination / L. Hernandez, A. Probst, J.L. Probst et al. // Science of The Total Environment. – 2003. – Vol. 312, Is. 1-3. – P. 195-219.*
644. *Hseu Z.Y. Remediation techniques and heavy metal uptake by different rice varieties in metal-contaminated soils of Taiwan: new aspects for food safety regulation and sustainable agriculture (review) / Z.Y. Hseu, S.W. Su, H.Y. Lai // Soil Science and Plant Nutrition. – 2010. – № 56. – P. 31–52.*
645. *Hu H. A study of heavy metal pollution in China: current status, pollution-control policies and countermeasures / H. Hu, Q. Jin, Ph. Kavan // Sustainability. – 2014. – № 6. – P. 5820-5838.*
646. *Ibrayeva M. Migration of organic substances in rice-swamp soils and scientific bases of stabilizing their humus status / M. Ibrayeva, A. Otarov, A. Saparov // Book of proceedings of the 9th International Soil Science Congress on “The Soul of Soil and Civilization” (14-16 October, 2014 Side, Antalya/Turkey) [Edit. R. Kızılkaya, C. Gules]. – Samson: Soil Science Society of Turkey, 2014. – P. 569-576.*
647. *Indicators of Sustainable Development: Framework and Methodology. – New-York: United Nations, 1996. – 428 pp.*
648. *Inuk J. Atmospheric concentrations and deposition of heavy metals over the North Sea / J. Inuk, R. Van. Green // Journal of Atmospheric Chemistry. – 1995. – № 20. – P. 179-212.*

С п и с о к л и т е р а т у р ы

649. Inuk J. Deposition of atmospheric trace elements into the North Sea: Coastal, ship, platform measurements and model predictions / J. Inuk, R. Van Green, G. De Lieu // *Atmospheric Environment*. – 1998. – № 32. – P. 3011-3025.
650. Jensen J.K. The potential of willow for remediation of heavy metal polluted calcareous urban soils / J.K. Jensen, P.E. Holm, J. Nehru et al. // *Environmental Pollution*. – 2009. – № 157. – P. 931–937.
651. Kabata-Pendias A. Trace elements in soil and plants / A. Kabata-Pendias, H. Pendias. – Roca Raton: CRC Press, 2001. – 432 pp.
652. Kabata-Pendias A. Trace elements in soils and plants [4th ed.] / A. Kabata-Pendias. – Roca Raton: Taylor and Francis Group, 2011. – 540 pp.
653. Knox A.S. Remediation of metal- and radionuclides-contaminated soils by in situ stabilization techniques / A.S. Knox, J.C. Seaman, M.J. Mench et al. // *In Environmental restoration of metal-contaminated soils*. Eds. by I.K. Iskandar. – Boca Raton: Lewis publishers, 2000. – P. 21-60.
654. Kos B. Soil washing of Pb, Zn and Cd using biodegradable chelator and permeable barriers and induced phytoextraction by *Cannabis sativa* / B. Kos, D. Leštan // *Plant and Soil*. – Vol. 263, Is. 1. – P. 43–51.
655. Kozybaeva F.E. Recultivation of technologically disturbed lands – One of the methods of carbon sequestration / F.E. Kozybaeva, G.B. Beiseyeva // *Book of proceedings of the 9th International Soil Science Congress on “The Soul of Soil and Civilization” (14-16 October, 2014 Side, Antalya/Turkey)* [Edit. R. Kızılkaya, C. Gülse]. – Samsun: Soil Science Society of Turkey, 2014. – P. 298-302.
656. Kretzschmar R. Modeling competitive sorption and release of heavy metals in soils / R. Kretzschmar, A. Voegelin // *Heavy Metals Release in Soils*. Ed. by H.M. Selim and D.L. Sparks. – Boca Raton: Lewis Publishers, 2001. – P. 55-88.
657. Krolak E. Heavy metals in falling dust in eastern Mazowieckie province / E. Krolak // *Polish Journal of Environmental Studies*. – 2000. – Vol. 9, № 6. – P. 517-522.
658. Kucharski R. The use of indigenous plant species and calcium phosphate for the stabilization of highly metal-polluted sites in southern Poland / R. Kucharski, A. Sas-Nowosielska, E. Malkowski et al. // *Plant and Soil*. – 2005. – Vol. 273, Is 1. – P. 291-305.
659. Kvietkus K. Trends of atmospheric heavy metal deposition in Lithuania / K. Kvietkus, J. Šakalyš, D. Valiulis // *Lithuanian Journal of Physics*. – 2011. – Vol. 51, № 4. – P. 359-369.
660. Li W.C. Metal mobilization and production of short-chain organic acids by rhizosphere bacteria associated with a Cd/Zn hyperaccumulating plant, *Sedum alfredii* / W.C. Li, Z.H. Ye, M.H. Wong // *Plant and Soil*. – 2010. – Vol. 326, Is. 1-2. – P. 453-467.
661. Li Z. Dynamics of plant metal uptake and metal changes in whole soil and soil particle fractions during repeated phytoextraction / Z. Li, L. Wu, Y. Luo et al. // *Plant and Soil*. – 2014. – Vol. 374, Is. 1-2. – P. 857-869.
662. Lisiewicz M. Load of Pb, Cd, Hg, Be and Cu with Sedimenting Dusts in the City of Karlsruhe in Winter 1992/93-Autumn 1993 Period. / M. Lisiewicz, J. Golimowski, P. Kraub et al // *A Spatial and Temporal Variation Study. Chemical analysis*. – 1998. – № 43. – P. 881.
663. Lorenz K. Litter decomposition and humus characteristics in Canadian and German spruce ecosystems: information from tannin analysis and ¹³C CPMAS NMR / K. Lorenz, C.M. Preston, S. Raspe et al. // *Soil Biology & Biochemistry*. – 2000. – № 32. – P. 779-792.
664. Lu M. Phytoremediation of soil co-contaminated with heavy metals and deca-BDE by co-planting of *Sedum alfredii* with tall fescue associated with *Bacillus cereus* / M. Lu, Z.-Z. Zhang // *Plant and Soil*. – 2014. – Vol. 382, Is. 1-2. – P. 89-102.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИББАССА

665. Makino T. Remediation of cadmium contamination in paddy soils by washing with chemicals: Selection of washing chemicals / T. Makino, K. Sugahara, Y. Sakurai et al. // *Environmental Pollution*. – 2006. – № 144. – P. 2-10.
666. Makino T. Remediation of cadmium-contaminated paddy soils by washing with calcium chloride – Verification of on-site washing / T. Makino, T. Kamiya, H. Takano // *Environmental Pollution*. – 2006. – № 147. – P. 112-119.
667. Maneux E. Temporal patterns of the wet deposition of Zn, Cu, Ni, Cd and Pb: The Arcachon Lagoon (France) / E. Maneux, F.E. Grousset, P. Bautmenard et al. // *Water, Air, and Soil Pollution*. – 1999. – Vol. 114, Is. 1-2. – P. 95-120.
668. Marques A. Remediation of heavy metal contaminated soils: phytoremediation as a potentially promising clean-up technology / A. Marques, A. Rangel, P. Castro // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. – 2009. – № 39. – P. 622-654.
669. Matos A. Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils / A. de Matos, M. Fontes, L. da Costa et al. // *Environmental Pollution*. – 2001. – № 111. – P. 429-435.
670. Meadows D.H. The limits to growth / D.H. Meadows, D.L. Meadows, J. Renders, W.W. Behrens III. – New York: Universe Books, 1972. – 205 pp.
671. Munch M. Progress in remediation and renegotiation of the barren Jules gold mine spoil after in situ treatments / M. Munch, S. Busier, J. Bison et al. // *Plant and Soil*. – 2003. – Vol. 249, Is. 1. – P. 187-202.
672. Mendez M.O. Phytostabilization of mine tailings in arid and semiarid environments: an emerging remediation technology / R.M. Mendez, R.M. Maier // *Environmental Health Perspectives*. – 2008. – № 116 (3). – P. 278-283.
673. Mesarović M. Mankind at the Turning / M. Mesarović, E. Pestel. – New-York: Dutton reader's digest press, 1974. – 256 pp.
674. Montinaro S. Remediation of heavy metals contaminated soils by ball milling / S. Montinaro, A. Concas, M. Pisu et al. // *Chemical engineering transactions*. – 2012. – Vol. 28. – P. 187-192.
675. Mulligan C.N. Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review / C.N. Mulligan, R.N. Yong, B.F. Gibbs // *Engineering Geology*. – 2001. – № 60. – P. 371-380.
676. Munshower F.F. Practical handbook of disturbed land revegetation / F.F. Munshower. – Boca Raton: Lewis Publishers, 1994. – 288 pp.
677. Nanda S. Remediation of heavy metal contaminated soil: Review / S. Nanda, J. Abraham // *African Journal of Biotechnology*. – 2013. – Vol. 12(21). – P. 3099-3109.
678. Ngorwe E.N. Use of low cost soil amendments reduces uptake of cadmium and lead by tobacco (*Nicotiana tabacum*) Grown in Medially Polluted Soils / E.N. Ngorwe, H.N. Nyambaka, J.I. Morongo // *Journal of Environment and Human*. – 2014. – Vol. 1, № 2. – P. 104-112.
679. Nicholson F.A. An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales / F.A. Nicholson, S.R. Smith, B.J. Alloway et al. // *The science of the Total Environment*. – 2003. – № 311. – P. 205-219.
680. Nwoko C.O. Remediation of trace metal contaminated auto-mechanic soils with mineral supplemented organic amendments / C.O. Nwoko, C. Peter-Onoh, G.O. Onoh // *Universal Journal of Environmental Research and Technology*. – 2012. – Vol. 2, Is. 6. – P. 489-499.
681. Ogundele F.O. Effect of soil properties derived from different parent rocks on teak biomass characteristics in Southwest Nigeria / F.O. Ogundele, A.I. Iwara // *Book of proceedings of the 9th International Soil Science Congress on "The Soul of Soil and Civilization"* (14-16 October, 2014 Side, Antalya/Turkey) [Edit. R. Kızılkaya, C. Gülse]. – Samsun: Soil Science Society of Turkey, 2014. – P. 303-309.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

682. Olajire A.A. Study of atmospheric pollution levels by trace elements analysis of tree bark and leaves / A.A. Olajire, E.T. Ayodele // *Chemical Society of Ethiopia*. – 2003. – 17(1). – P. 11-17.
683. Ottosen L.M. Electrodialytic remediation of heavy metal polluted soil: treatment of water saturated or suspended soil / L.M. Ottosen, P.E. Jensen, G.M. Kirkelund Cadies-Ferreira et al. // *Chemical Engineering Transactions*. – 2012. – Vol. 28. – P. 103-108.
684. Pandey A. Dust load and heavy metals deposition in a seasonally dry tropical urban environment in Varanasi / A. Pandey, K. Tiwari, J. Pandey // *Current World Environment*. – 2008. – Vol. 3(1). – P. 45-54.
685. Park J.H. Biochar reduces the bioavailability and phytotoxicity of heavy metals / J.H. Park, G.K. Choppala, N.S. Bolan et al. // *Plant and Soil*. – 2011. – Vol. 348, Is. 1-2. – P. 439-451.
686. Paz-Ferreiro J. Use of phytoremediation and biochar to remediate heavy metal polluted soils: a review / J. Paz-Ferreiro, H. Lu, S. Ful et al. // *Solid Earth*. – 2014. – № 5. – P. 65-75.
687. Peng J. The remediation of heavy metals contaminated sediment: review / J. Peng, Y. Song, P. Yuan et al. // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – № 161. – P. 633-640.
688. Pilgrim W. Lead, cadmium, arsenic and zinc in the ecosystem surrounding a lead smelter / W. Pilgrim, R.N. Hughes // *Environmental Monitoring and Assessment* – 1994. – № 32. – P. 1-20.
689. Praškova L. The control and extraneous matter monitoring in the farmlands and soil inputs. Annual report 2005 / L. Praškova, L. Kubik, S. Maly // *Central Institute for Supervising and Testing in Agriculture in Brno*. http://www.zeus.cz/publikace/pudy/AE_MADzprava.pdf, pp.13, 2006.
690. Puschenreiter M. Low-cost agricultural measures to reduce heavy metal transfer into the food chain – a review / M. Puschenreiter, O. Horak, W. Fries et al. // *Plant, Soil and Environment*. – 2005. – № 51. – P. 1-11.
691. Rankin M.O. Is there a close association between 'soils' and 'vegetation'? A case study from central western New South Wales / M.O. Rankin, W.S. Semple, B.W. Murphy1 et al. // *Cunninghamia*. – 2007. – № 10 (2). – P. 199-213.
692. Sally L. Using municipal biosolids in combination with other residuals to restore metal-contaminated mining areas / L. Sally, A. Brown, L. Charles // *Plant and Soil*. – 2003. – №3 1. – P. 203-215.
693. Samokhvalova V.L. Environmental remediation of soils polluted mainly cadmium zinc and copper /V.L. Samokhvalova, Y.A. Pogromskaya, A.I. Fateev // *Gruntovnavstvo*. – 2014. – Vol. 15. – № 1-2. – P. 41-52.
694. Scanferla P. Remediation of a heavy metals contaminated site with a botanical garden: monitoring results of the application of an advanced S/S technique / P. Scanferla, A. Marcomini, R. Pellay // *Chemical engineering transactions*. – 2012. – Vol. 28. – P. 235-240.
695. Selim H.M. Sorption and release of heavy metals in soils: nonlinear kinetics / H.M. Selim, M.C. Amacher // *Heavy Metals Release in Soils*. Ed. by H.M. Selim and D.L. Sparks. – Boca Raton: Lewis Publishers, 2001. – P. 1-30.
696. Senthilkumar P.P. Remediation of cadmium contaminated vertisol mediated by Prosopis charcoal and coir pith / P.P. Senthilkumar, D. Prabha, S. Sivakumar et al. // *Eurasian Journal of Soil Science*. – 2015. – № 4. – P. 44-53.
697. Shakoор M.B. Heavy metal pollution, a global problem and its remediation by chemically enhanced phytoremediation: a Review / M.B. Shakoор, S. Ali, M. Farid et al. // *Journal of Biodiversity and Environmental Sciences*. – 2013. – Vol. 3, №. 3. – P. 12-20.
698. Sheoran V. Soil reclamation of abandoned mine land by revegetation: review / V. Sheoran, A.S. Sheoran, P. Poonia // *International Journal of Soil, Sediment and Water*. – 2010. – Vol. 3, Is. 2. – P. 1-13.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

699. Sheoran V. *Phytomining: a review* / V. Sheoran, A.S. Sheoran, P. Poonia // *Minerals Engineering*. – 2009. – № 22(12). – P. 1007-1019.
700. Sitarz-Palczak E. *Study of remediation of soil contaminated with heavy metals by coal fly ash* / E. Sitarz-Palczak, J. Kalembkiewicz // *Journal of Environmental Protection*. – 2012. – № 3. – P. 1373-1383.
701. Sparks D.L. *Elucidating the fundamental chemistry of soil: past and recent achievement and future frontiers* / D.L. Sparks // *Geoderma*. – 2001. – № 100. – P. 303-319.
702. Sparks D.L. *Environmental soil chemistry – Second Edition* / D.L. Sparks. – San Diego: Elsevier Science, 2003. – 368 pp.
703. Spiegel H. *Atmospheric deposition of trace metals onto arable land in Austria* / H. Spiegel, K.E. Bohm, K. Roth // *Book of proceedings of the 7th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements (15-19 June, 2003, Uppsala, Sweden)* [Edit. G. Gobran and N. Lepp]. – Uppsala: SLU service Repro, 2003. – P. 90-99.
704. Sposito G. *Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solid phases* / G. Sposito, L. Lund, A. Chang // *Soil Science Society of America Journal*. – 1982. – № 46. – P. 260–264.
705. Sposito G. *Chemical Equilibria and kinetics in soils* / G. Sposito. – New York: Oxford University Press, 1994. – 264 pp.
706. Sposito G. *The Chemistry of Soils. Second Edition* / G. Sposito. – New York: Oxford University Press, 2008. – 342 pp.
707. Su C. *A review on heavy metal contamination in the soil worldwide: Situation, impact and remediation techniques* / C. Su, L.Q. Jiang, W.J. Zhang // *Environmental Skeptics and Critics*. – 2014. – № 3(2). – P. 24-38.
708. Suer P. *Mercury transport and speciation during electrokinetic soil remediation* / P. Suer, B. Allard // *Sweden*. – 2003. – № 143. – P. 99-108.
709. Sun T.R. *Electrodialytic remediation of suspended soil – Comparison of two different soil fractions* / T.R. Sun, L.M. Ottosen, P.E. Jensen, G.M. Kirkland // *Journal of Hazardous Materials*. – 2012. – T. 203-204. – P. 229-235.
710. *Sustainable Development: Concepts, Rationalities and Strategies*. – Amsterdam: Lower Academic Publishers, 1998. – 336 pp.
711. Sweet C.W. *Atmospheric deposition of trace metals in three sites near the Great Lakes* / C.W. Sweet, A. Weiss, S.J. Vermette // *Water, Air, and Soil Pollution*. – 1998. – № 103. – P. 423-439.
712. Tan K.H. *Principles of soil chemistry [Third edition, Revised and Expanded]* / K.H. Tan. – New York: Marcel Dekker Inc, 1982. – 267 pp.
713. Tessier A. *Sequential extraction procedure for the Speciation of particulate trace metals* / A. Tessier, P.G.C. Campbell, M. Bisson // *Analytical Chemistry*. – 1979. – Vol. 51. – P. 844–851.
714. Ulmanu M. *The remedial treatment of soil polluted with heavy metals using fly ash* / M. Ulmanu, T. Matsi, I. Anger // *University Politehnica of Bucharest Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science*. – 2007. – Vol. 69, №. 2. – P. 109-116.
715. Ure A.M. *Speciation of heavy metal in soils and sediments. An account of the improvement and harmonisation of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities* / A.M. Ure, Ph. Quevauviller, H. Muntau, B. Griepink // *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. – 1993. – № 51. – P. 135-151.
716. Ursiniova M. *Monitoring of dust fallout and its constituents in the external environment in the Slovakia* / M. Ursiniova, R. Vaňova, O. Paľušova // *Acta Hygienica et Epidemiologica et Microbiologica*. – 1992. – № 21/2. – P. 1-8.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

717. USEPA Recent developments for in situ treatment of metal contaminated soils, Tech. Rep. EPA-542-R-97-004, USEPA, Washington, DC, USA, 1997.
718. USEPA Treatment technologies for site cleanup: annual status report (12-th Edition), Tech. Rep. EPA-542-R-07-012, Solid Waste and Emergency Response (5203P), Washington, DC, USA, 2007.
719. Usman A.R.A. Remediation of a soil contaminated with heavy metals by immobilizing compounds / A.R.A. Us-man, Y. Kuzyakov, K. Lorenz et al. // *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*. – 2006. – № 169. – P. 205-212.
720. Violante A. Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in soil environments / A. Violante, V. Cozzolino, L. Perelomov et al. // *Journal Soil Science Plant nutrition*. – 2010. – № 10 (3). – P. 268- 292.
721. Williford C.W. Physical separation of metal-contaminated soil / C.W. Williford, R.M. Bricka // *In Environmental restoration of metal-contaminated soils*. Eds. by I.K. Iskandar. – Boca Raton: Lewis publishers, 2000. – P. 121-163.
722. Wong C.S.C. Atmospheric deposition of heavy metals in the Pearl River Delta. China / C.S.C. Wong, X.D. Li1, G. Zhang // *Atmospheric Environment*. – 2003. – № 37. – P. 767-776.
723. Wong M.H. Ecological restoration of mine degraded soils, with emphasis on metal contaminated soils / M.H. Wong // *Chemosphere*. – 2003. – № 50. – P. 775-780.
724. Wua G. A critical review on the bioremoval of hazardous heavy metals from contaminated soils: progress, eco-environmental concerns and opportunities (Review) / G. Wua, H. Kanga, X. Zhang // *Journal of Hazardous Materials*. – 2010. – № 174. – P. 1-8.
725. Wuana R.A. Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation / R.A. Wuana, F.E. Okiei-men // *International Scholarly Research Network ISRN Ecology*. – 2011. – Article ID 402647, 20 pp.
726. Wuana R.A. Removal of heavy metals from a contaminated soil using organic chelating acids / R.A. Wuana, F.E. Okieimen, J.A. Imborvungu // *International Journal of Environmental Science and Technology*. – 2010. – № 7 (3). – P. 485-496.
727. Yang Y.S. Litterfall nutrient return and leaf-litter decomposition in four plantations compared with a natural forest in subtropical China / Y. S. Yang, J.F. Guo, G.S. Chen et al. // *Annual Forestry Sciences*. – 2004. – № 61. – P. 465-476.
728. Yao Z. Review on remediation technologies of soil contaminated by heavy metals / Z. Yao, J. Li, H. Xie, C. Yu // *Procedia Environmental Sciences*. – 2012. – № 16. – P. 722-729.
729. Yousfi I. Physical-chemical approach to assess the effectiveness of several amendment used in situ remediation of trace metals-contaminated soils by adding solid phases // *In Environmental restoration of metal-contaminated soils*. Eds. by I.K. Iskandar. – Boca Raton: Lewis publishers, 2000. – P. 3-20.
730. Zhang X.Y. Identification of soil heavy metal sources from anthropogenic activities and pollution assessment of Fuyang County, China / X.Y. Zhang, F.F. Lin, M.T.F. Wong et al // *Environmental Monitoring and Assessment*. – 2009. – № 154. – P. 439-449.

Mo	42 <i>4d⁵5s¹</i>
	<i>A_r = 95,94</i> <i>r (IV) = 0,66 Å</i> <i>ρ = 10,2 g*cm⁻³</i>

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 6

Глава 1.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ КАК КОМПОНЕНТЫ И ЗАГРЯЗНИТЕЛИ ПОЧВ

1.1	Феномен ТМ	10
1.2	ТМ как натурагенные компоненты почв	13
1.2.1	Поступление натурагенных ТМ в почвы	14
1.2.2	Распределение натурагенных ТМ в почве	16
1.2.3	Факторы мобильности натурагенных ТМ в почвах	22
1.2.4	Формы содержания натурагенных ТМ в почвах	24
1.3	ТМ как антропогенные загрязнители почв	31
1.3.1	Поступление антропогенных ТМ в почвы	31
1.3.2	Накопление антропогенных ТМ в почвах	36
1.3.3	Распределение антропогенных ТМ в почвах	42

Глава 2.

НАТУРАГЕННЫЕ ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

2.1	Природно-климатическая характеристика региона	52
2.2	Почвенный покров региона	55
2.3	ТМ в почвах локальных фоновых участках	57
2.3.1	ТМ в черноземах обыкновенных	58
2.3.2	ТМ в черноземах южных	61
2.3.3	ТМ в лугово-черноземных почвах	63
2.4	Натурагенное поступление ТМ в почвы	64
2.4.1	Глобальные потоки	65
2.4.2	Локальные потоки	66
2.5	Натурагенные ТМ в системе «Почва-поток-круговорот»	69
2.5.1	ТМ в подсистеме «Почва»	69
2.5.2	ТМ в подсистеме «Поток-почва»	71
2.5.3	ТМ в подсистеме «Поток-круговорот»	73

О г л а в л е н и е

Глава 3.

ПОСТУПЛЕНИЕ АНТРОПОГЕННЫХ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВЫ КРИВБАССА

3.1 Глобальные потоки	76
3.2 Локальные потоки	83
3.2.1 Методология расчетов	84
3.2.2 Аэральная эмиссия ТМ горно-обогатительными комбинатами	85
3.2.3 Аэральная эмиссия ТМ металлургическим комбинатом	93
3.3 Антропогенные ТМ в системе «Поток-почва-круговорот»	102
3.3.1 ТМ в подсистеме «Поток»	102
3.3.2 ТМ в подсистеме «Поток-почва»	110
3.3.3 ТМ в подсистеме «Поток-круговорот»	113

Глава 4.

ТЕХНОГЕННЫЕ ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

4.1 Направления и достижения предшествующих исследований	120
4.2 Аэротехногенные ТМ в почвах	125
4.2.1 ТМ в черноземах обыкновенных	126
4.2.2 ТМ в черноземах южных	132
4.3 Гидротехногенные ТМ в почвах	137
4.3.1 ТМ в черноземах обыкновенных	138
4.3.2 ТМ в черноземах южных	139
4.3.3 ТМ в лугово-черноземных почвах	141
4.4 Ассоциации техногенных ТМ в почвах	144
4.5 Техногенные ТМ в системе «Поток-почва-прогноз»	149
4.5.1 ТМ в подсистеме «Почва»	149
4.5.2 ТМ в подсистеме «Поток-почва»	152
4.5.3 ТМ в подсистеме «Поток-прогноз»	155

Глава 5.

ОПТИМИЗАЦИЯ СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ КРИВБАССА

5.1 Устойчивое развитие, как философия оптимизации	168
5.2 Технологии оздоровления почв, загрязненных ТМ	172
5.2.1 Типология технологий оздоровления почв	172
5.2.2 Оздоровление почв <i>ex situ</i>	176
5.2.3 Оздоровление почв <i>in situ</i>	176
5.3 Система мероприятий оздоровления почв региона	227
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	236
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	240

Hg	80
	$5d^{10}6s^2$
$A_r = 200,59$	
$r(III) = 1,10 \text{ \AA}$	
$\rho = 13,5 \text{ g}^*cm^{-3}$	

CONTENTS

INTRODUCTION 6

Chapter 1.

HEAVY METALS

AS COMPONENTS AND POLLUTERS OF SOILS

1.1 The Phenomenon of HM 10

1.2 HM as a Natural Soil Components 13

 1.2.1 Input of Natural HM in Soil 14

 1.2.2 Distribution of Natural HM in Soil 16

 1.2.3 Mobility Factors of Natural HM in Soil 22

 1.2.4 Forms of Contents of Natural HM in Soil 24

1.3 HM as Anthropogenic Soil Pollutants 31

 1.3.1 Input of Anthropogenic HM in Soil 31

 1.3.2 Accumulation of Anthropogenic HM in Soil 36

 1.3.3 Distribution of Anthropogenic HM in Soil 42

Chapter 2.

NATURAL HEAVY METALS

IN SOILS AT KRYVBAS

2.1 Natural and Climatic Characteristics of the Region 52

2.2 The soil Cover of the Region 55

2.3 HM in the Soil of Local Background Sites 57

 2.3.1 HM in Ordinary Chernozems 58

 2.3.2 HM in Southern Chernozems 61

 2.3.3 HM in Grass Chernozems 63

2.4 Natural Input of HM in Soil 64

 2.4.1 Global Fluxes 65

 2.4.2 Local Fluxes 66

2.5 Natural HM in the System «Soil-Flux-Cycling» 69

 2.5.1 HM in Subsystem «Soil» 69

 2.5.2 HM in Subsystem «Flux-Soil» 71

 2.5.3 HM in Subsystem «Flux-Cycling» 73

Contents

Chapter 3.

INPUT OF ANTHROPOGENIC HEAVY METALS IN SOILS AT KRYVBAS

3.1 Global Fluxes	76
3.2 Local Fluxes	83
3.2.1 Calculation Methodology	84
3.2.2 Aeral emissions of HM from Ore Mining and Dressing Plants	85
3.2.3 Aeral emissions of HM from the Metallurgical Plant	93
3.3 Anthropogenic HM in the System «Soil-Flux-Cycling»	102
3.3.1 HM in Subsystem «Fluxe»	102
3.3.2 HM in Subsystem «Flux-Soil»	110
3.3.3 HM in Subsystem «Flux-Cycling»	113

Chapter 4.

TECHNOGENIC HEAVY METALS IN SOILS AT KRYVBAS

4.1 Trends and Results of Previous Research	120
4.2 Aerotechnogenic HM in a soils	125
4.2.1 HM in Ordinary Chernozems	126
4.2.2 HM in Southern Chernozems	132
4.3 Hydrotechnogenic HM in a soils	137
4.3.1 HM in Ordinary Chernozems	138
4.3.2 HM in Southern Chernozems	139
4.3.3 HM in Grass Chernozems	141
4.4 Associations of technogenic HM in soil	144
4.5 Technogenic HM in the system «Flux-soil-forecast»	149
4.5.1 HM in Subsystem «Soil»	149
4.5.2 HM in Subsystem «Flux-soil»	152
4.5.3 HM in Subsystem «Flux-forecast»	155

Chapter 5.

OPTIMIZATION OF HEAVY METALS CONTENT IN SOILS AT KRYVBAS

5.1 Sustainable Development as Optimization Philosophy	168
5.2 Healing Technologies of Soil Contaminated by HM	172
5.2.1 Systematics of Technologies for Soil Healing	172
5.2.2 <i>Ex situ</i> Soil Healing	176
5.2.3 <i>In situ</i> SoilHealing	176
5.3 Activities System for Soil Healing at region	227
CONCLUSION	236
REFERENCES	240

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

САВОСЬКО Василь Миколайович

ВАЖКИ МЕТАЛИ У ГРУНТАХ КРИВБАСУ

Монографія

Російською мовою

Видавництво «Діонат» ФОП Чернявський Д.О.

Директор Чернявський Д.О.

Підписано до друку 01.07.2016 р.

Формат 60×84/16, папір офсетний 80 г/м²

Друк ротатійний трафаретний

Об'єм 18 ум. друкованих аркушів.

Наклад 300 екз. Зам. 05-08/16-27

Видавництво «Діонат» (ФОП Чернявський Д.О.)

пр. 200-річчя Кривому Рогу, 17, (зуп. «Спаська»),

тел.: (056) 440-21-63; 404-05-92; 442-71-11; 442-71-12

Свідоцтво ДК 3449 від 02.04.2009 р.



Савосько Василий Николаевич

кандидат биологических наук
доцент кафедры ботаники и экологии
Криворожского государственного
педагогического университета

В 1992 году окончил с отличием Белорусскую государственную сельскохозяйственную академию по специальности «Агрохимия и почвоведение» (дипломировался на кафедре почвоведения).

Работал технологом тепличного комплекса (Яворовское ПО «Сера»), научным сотрудником (Криворожский ботанический сад НАН Украины, Украинский НИИ промышленной медицины).

С 2003 года, как ведущий преподаватель, читает курсы: «Почвоведение», «Основы почвоведения», «Компьютерное моделирование в биологии».

Научные интересы: педогеохимия, эколого-инвайронментальная биогеохимия культурфитоценозов.

Опубликовал более 100 научных и научно-методических трудов.

**Всегда открыт
для конструктивного сотрудничества
savosko@list.ru**