

## *Формирование химического состава и загрязнение почв*

### План

1. Почва как природная среда
2. Факторы почвообразования
3. Свойства почвы
4. Химический состав почв
5. Процессы выветривания в литосфере
6. Загрязнение почв химическими веществами.
7. «Сухое» поглощение соединений S и N подстилающих почв.
8. Гигиеническое регламентирование химических веществ в почве.
9. Техногенные потоки веществ и миграция химических элементов в почвенном профиле.

#### *1). Почва как природная среда*

Почвенный покров земли - главный компонент биосферы, определяющий ее оптимальную жизнедеятельность. Ему присуща универсальность, проявляющаяся в способности производить биомассу, участвовать в аккумуляции солнечной энергии, выполнять биологические разрушения вредных веществ и т.д., обладая комплексом экологических функций в биосфере и экосистемах, почва выступает их физическим звеном.

Почва – незаменимое национальное богатство, основное средство и единственный источник обеспечения людей пищей и сырьем. На ней размещаются все отрасли народного хозяйства. Ей присущи высокая пространственно-временная изменчивость и чуткая реакция на сельскохозяйственные воздействия.

Особое средство почвенного покрова – его плодородие, под которой понимается совокупность свойств почвы, обеспечивающих урожай с/х культур. Естественное плодородие связано с запасом питательных веществ в ней и ее водным, воздушным и тепловым режимами. Почва обеспечивает потребность растений в водном и азотном питании, являясь важнейшим агентом их фотосинтетической деятельности. Плодородие почвы зависит также от величины аккумулированной солнечной энергии. Растительность аккумулирует солнечную энергию в ходе фотосинтеза и создания биомассы, трансформируясь в органические свойства. Большая часть синтезированного органического вещества вследствие его разложения возвращается в почву и воду.

Почвенный покров принадлежит к саморегулирующейся биологической системе, являющейся важнейшей частью биосферы в целом. Продуктивность наземных экосистем зависит от теплового и водного балансов земной поверхности, которой определяет многообразие форм

обмена энергией и веществом в пределах географической оболочки планеты. S земных ресурсов мира составляет 129 млн. км<sup>2</sup> или 86,5% площади суши. Пашня и многолетние насаждения в составе с/х угодий занимает 10%, сенокосы и пастбища 25%. В.В. Докучаев – основоположник научного почвоведения-считал, что почва – это вполне самостоятельная естественноисторическое тело, которого является продуктом совокупной деятельности грунта, климата, растений и животных, рельефа местности.

## 2). Факторы почвообразования

Учение В.В. Докучаева о факторах почвообразования вошло в мировую литературу и получило всеобщее признание. К факторам почвообразования относятся: почвообразующие породы, растительные и животные организмы, климат, рельеф, вода (почвенная и грунт) и хозяйственная деятельность человека.

**Почвообразующие породы** – субстрат, на которых образовавшейся почвы; они состоят из различных минеральных компонентов, участвующих в почвообразовании. От характера материнских пород зависят физические свойства почвы (вода – воздухопроницаемость, водоудерживания поверхность и другие свойства). Они определяют водный и тепловой режим почвы, Q передвижных веществ в почве, минералогический и химический состав почвы. От характера материнских пород зависит тип почв.

**Растительность** является единственным создателем первичных органических веществ. Наибольшее количество органических веществ дают лесные сообщества в условиях влажных тропиков, меньшую в условиях пустынь, болот, тундры. В процессе отмирания как целых растений так и их частей (корни, листья) органические вещества поступают в почву. На поверхности почвы органическое вещество под воздействием животных, бактерий и грибов, физических и химических агентов разлагаются с образованием гумуса. Зольные элементы образуют минеральную часть почвы. В почвообразовании принимает участие почвенные и наземные животные. Огромная роль отводится микроорганизмам.

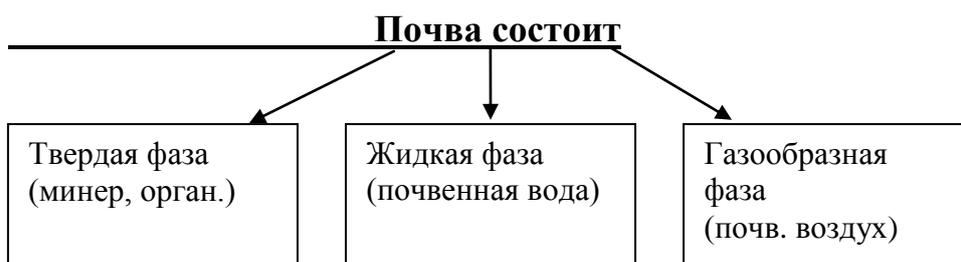
**Климат** – важнейший фактор почвообразования. С ним связаны тепловой и водный режим почвы, от которой зависят биологические, физические и химические почвенные процессы. Тепловой режим обуславливает процессы переноса и аккумуляции тепла в почве. Водный режим определяется атмосферными осадками и испаряемостью, распределением осадков по сезонам, их интенсивностью.

**Рельеф** - определяет распределение тепла и воды по земной поверхности. С изменением высоты меняется тепловой и водный режим почвы.

**Время** - необходимое условие любого природного процесса.

**Хозяйственная деятельность человека**- т.к. вносит и извлекает из почвы различные вещества (органические и неорганические).

### 3). Свойства почв



Их соотношения неодинаково характерно уменьшению органической фазы и живых организмов от верхних горизонтов почвы к нижним. Наибольшее значение имеет верхний горизонт, содержащий гумус (A)–пахотный слой. B – подпахотный –плотный, обогащенный коллоидными минералами, гумуса небольшое соединение. Горизонт C– измененная почвообразовательным процессом материальная порода. Гор. D- исходная горная порода, не затронутая почвообразованием.

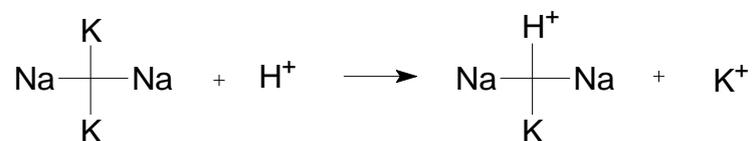
**Твердая фаза** состоит из минеральных и органических веществ. По степени дисперсности минерального вещества варьируют: грубодисперсность ( $d > 0,001$  мм) и мелкодисперсность ( $< 0,001$  мм). Дисперсность частиц обуславливает рыхлость почвы. Промежутки между частицами твердой фазы называется порами. Суммарный объем пор почвы называется пористостью почвы. Поры при нормальных условиях заполнены **раствором**, воздухом и микроорганизмами.

С дисперсностью почвы связана поглощительная способность почвы – свойство удерживать, поглощать твердые, жидкие и газообразные вещества. В состав твердой фазы входит и органическое вещество, большая часть приходится на гумус.

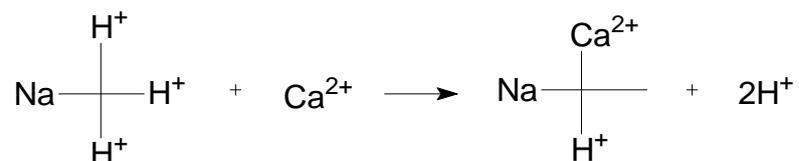
**Чем больше глиниста почва и чем больше в ней гумуса, тем выше ее поглощительная способность.**

Поглощительная способность бывает: механическая, молекулярно-сорбционная, ионно- сорбционная, биологическая.

Обменная поглощительная способность



Благодаря обменной поглощительной способности почва обладает буферными свойствами



**Жидкая фаза**- Различают почвенную влагу доступную и недоступную растениям. Вода доступная растениям находится в почвенных капиллярах,

полостях, пустотах. Молекулы недост. влаги прочно удерживается частицами почвы (гигроскопическая влага).

В практических целях часто рассчитывают запас влаги доступной растениям, для этого необходимо знать общую и гигроскопическую влажность почвы.

Доступная влага (%) = общая влажность(%) – 2 \*гигроскоп.влажность(%)

$$X_{\text{об.}} = \frac{m_2 - m_3}{m_3 - m_1} \cdot 100\%$$

Где  $m_1$  – пустой стакан

$m_2$  – с почвой до сушки

$m_3$  – с почвой после сушки

**Газовая фаза** - представлена почвенным воздухом, который заполняет поры. Почвенный воздух значительно отличается от атмосферного, состав определяется химическим, биохимическим и биологическими почвенными процессами ( корни поглощают кислород и выделяют углекислый газ, его больше чем в воздухе, состав меняется в течение года и суток).

|                 | Атм. воздух | почвенный воздух(15-30см) |
|-----------------|-------------|---------------------------|
| N <sub>2</sub>  | 78 %        | 78 – 86 %                 |
| O <sub>2</sub>  | 21 %        | 11- 21 %                  |
| CO <sub>2</sub> | 0,03 %      | 0,3- 8,0 %                |

С глубиной содержание CO<sub>2</sub> увеличивается, а O<sub>2</sub> –уменьшается

#### 4). *Химический состав почвы*

Соединение органических материалов в почве колеблется от менее 2% до 20% в болотных почвах. Органические материалы подразделяются на несуминовые вещества и гумус (гумины).

**Несуминовые вещества** включают не полностью разложившиеся остатки растений и животных, жиры и дубилонные вещества, пнктины, сахара, полисахара, легко разлагаемые.

**Гумус** по Бреди определяется как комплексная устойчивая смесь коричневых или темно- коричневых аморфных коллоидных материалов которых образуется из тканей отмерших организмов растений животных микроорганизмов. Одновременно с расщеплением крупных молекул происходит синтез новых, сложных соединений. В гумусе сконцентрирован основной резерв элементов минерального питания растений (S, N, K, P, Ca и др. ).Высокомолекулярные гумусовые соединения недоступны для растений, но в результате микробиологической деятельности они разрушаются и образуются такие которые могут усваиваться растениями. Гумус повышает катионообменную емкость, воздухопроницаемость, фильтруемость, влагоемкость почвы и препятствует ее эрозии.

По своей способности к растворению и выпадению в осадок гуминовые вещества можно разделить на три группы:

1. **Гуминовые кислоты** - растворимые в растворах щелочей и обратно осаждаемые кислотами; они образуют соединения с 2х зар. катионами.

2. **Фульвакислоты** – растворимые в растворах щелочей и остающиеся в растворе после подкисления. Они активно действуют на многие минералы, разрушая их и образуя устойчивые комплексные соединения с катионами. Соли – фульваты не легко вымываются из почвы.

3. **Гумин**, нерастворимый в щелочах и кислотах и образующий комплексы неорганических фракций почвы. Они с трудом вымываются и накапливаются в почве в виде коллоидных сгустков, склеивающих мелкие минеральные частицы.

Большое количество фульвокислот способствуют повышению кислотности почвенных вод рН уменьшается с увеличением гуматов в составе гумуса.

Гуминовые вещества на 35- 92 % состоят из ароматических соединений, остальное- алифатические органические вещества. Среди ароматических – фенолы, хиноны, бензойные кислоты и азотсодержащие гетероциклы; алифатические – полиэферы.

Неорганические компоненты почвы могут существенно различаться по элементарному и минералогическому составу. Хотя кварц (песок), глина и известняк представляют собой основные минеральные составляющие почвы, а количество и вид кристаллических, вторичных, глинистых материалов в значительной мере определяют ее характеристики, только взаимодействие твердых минералов, воды и газов важно для почвенных организмов и процессов переноса минеральных веществ.

Оценивать влияние биологического круговорота на формирование химического состава почвы можно путем определения коэффициента биологического поглощения, рассчитанного на основе кларков земной коры среднего соединения элементов в наземной растительности, чем больше коэффициент биологического поглощения, тем сильнее накапливается этот элемент в почве.

Энергичное поглощение живым веществом химических в-в сказывается на повышенном содержании их в верхней части почвы.

В результате совместного воздействия биологического круговорота и водной миграции элементов постепенно формируется химический состав почв в которой протекают процессы обеспечивающие обмен веществ между земной корой, водной и газовой оболочкой земли.

### *5). Процессы выветривания в литосфере*

Поверхность континента коры подвержена действию атмосферы, что делает ее восприимчивой к физическим и химическим процессам.

**Физическое выветривание** - является механическим процессом, в результате которых порода размельчается до частиц меньшего размера без существенных изменений в химическом составе (трещины, оползни, ледники)



### *б). Загрязнение почв химическими веществами.*

Изучение процессов загрязнения почв должно осуществляться с применением мониторинга за состоянием растительной почвы и других компонентов экосистем.

Большая часть пылегазовых выбросов непосредственно из воздуха, с растительности и окружающих предметов попадают на землю: газы преимущественно в виде осадков или непосредственно самих газов, пыль под действием силы тяжести и с осадками. В почве они не остаются бездейственными. В зависимости от количества длительности взаимодействий и вида загрязнений, а также свойств почвы – это приводит к различным последствиям.

Устойчивость почвы к химическим загрязнениям определяется свойствами почвы, такими как содержание гумуса, механический состав (соединение глинистых частиц) карбонатность, реакция среды, водный режим. Выбросы в атмосферу вредных веществ локализованы в основном в приземном слое и оказывают непосредственное воздействие на почву. В первую очередь измерения затрагивают ее биологические свойства: снижается общая численность почвенных микроорганизмов, видовое разнообразие, интенсивность микробиологических процессов, активность почвенных ферментов. Кроме того, токсичные выбросы способны изменять и более консервативные признаки почв: рН среды. Все это ведет к частичной, а в некотором случае, к полной утрате плодородия почв. Учитывая то, что почва является экологическим узлом биосферы, нарушение процессов в почве неизбежно отражается на функционирование экосистемы в целом.

### *7). Сухое поглощение соединений серы и азота подстилающей поверхностью*

При контакте с подстилающей поверхностью молекулы газов и частиц могут поглощаться и, следовательно, выводиться из атмосферы. При описании этого процесса в литературе часто используют термин «сухое оседание», однако для молекул газа и мелких частиц собственно оседания, то есть перемещение относительно окружающего воздуха, не происходит. Седиментационное оседание характерно лишь для достаточно крупных частиц и учитывать его имеет смысл лишь для крупных частиц диаметром более 10 мкм.

Серная и азотная кислоты, образовавшихся в результате газофазных реакций окисления, представлены весьма мелкими частицами ( $0,1 < d < 1,0$  мкм). Гетерогенное окисление также приводит к образованию серной и азотной кислот в основном на мелких частицах ( $d < 1$  мкм), поскольку скорость гетерогенных процессов пропорциональна площади контакта между газообразной и твердой фазами. Отсюда следует, что для интересующих нас кислот и солей термин «оседание» вообще не имеет смысла, поэтому для описания процесса выведения соединений серы и азота в «сухих» условиях

мы будем использовать термин «сухое поглощение», понимая под этим необратимый захват молекул и частиц подстилающей поверхностью.

Поскольку при захвате непосредственно на поверхности раздела фаз происходит адсорбция, скорость процесса во многом будет определяться как физико-химическими свойствами поглощающей поверхности, так и свойствами поглощения газов и частиц. Химически активная природа интересующих нас оксидов серы и азота делает сухое поглощение важным механизмом выделения соединений серы и азота из атмосферы. Исключение здесь составляет оксид азота (IV), который практически не поглощается природными поверхностями.

При описании процесса поглощения газа или мелких частиц наиболее часто используется следующее предположение: скорость поглощения единицей площади  $U$  пропорциональна концентрации газа или частиц над поглощающей поверхностью. В первой фазе вещество перемещается из любой точки свободной атмосферы к границе тонкого слоя воздуха над поверхностью, где перемещение воздуха носит ламинарный характер. Перенос в свободной атмосфере осуществляется турбулентной диффузией, скорость которой на несколько порядков превышает скорость молекулярной диффузии, так что последней в свободной атмосфере можно пренебречь. Во второй фазе вещество перемещается в пределах тонкого (около 1 мм) слоя воздуха, контактирующего с поверхностью. В этом слое перемещения воздуха носит ламинарный характер и линии тока воздуха практически параллельны поверхности.

При непосредственном контакте молекул и частиц с поверхностью возможен либо их захват, либо возврат в атмосферу.

В свободной атмосфере турбулентное перемещение газов и частиц происходит с совершенно одинаковой скоростью, которая определяется в основном скоростью ветра, макромасштабной неровностью подстилающей поверхности, температурным градиентом в нижнем слое атмосферы. Измерения показывают, что влияние неровности поверхности в условиях лесного массива приводит к турбулентному возмущению ветрового потока до высоты около 250 м при скорости ветра примерно 10 м/с.

Механизмы переноса через приповерхностный ламинарный слой для молекул и частиц резко отличаются друг от друга. Частицы могут преодолевать этот слой за счет броуновской диффузии, однако скорости перемещения становятся сколь – либо заметными лишь для очень мелких частиц ( $d < 0.1$  мкм). Другим механизмом переноса частиц через ламинарный слой может служить инерционный пролет и соударение с поверхностью. Однако этот механизм становится заметным лишь для достаточно крупных частиц, обладающих большой массой, при высоких скоростях переноса за пределом ламинарного слоя и при малой толщине последнего.

Интересующее нас серо – и азотсодержащие частицы слишком велики для переноса за счет броуновской диффузии и слишком малы для инерционного пролета, поэтому сопротивление ламинарного слоя будет определять для них общую скорость сухого приповерхностного поглощения.

Механизм «прилипания» частицы к поверхности выяснен не до конца. Можно лишь уверенно сказать что, если частица не растворяется в веществе подстилающей поверхности, если на поверхности частицы не возникает сильных электростатических зарядов, имеется достаточно высокая вероятность возвращение частицы в атмосферу. Для молекул газов определяющей становится возможность проникновения внутрь вещества подстилающей поверхности и возникновения химических реакций, приводящих необратимому поглощению. Из всех видов подстилающей поверхности наибольшим сопротивлением поглощению обладает сухой снег, для которого поверхностное сопротивление превышает сопротивление для водной поверхности на 2-3 порядка. При прочих равных условиях для рассматриваемых кислых газов сопротивление поглощению кислых почв выше, чем щелочных.

В природе такие однородные поверхности как снег, вода, голая почва, встречаются редко. Как правило, поглощение осуществляется поверхностями, покрытыми растительностью. Наличие растительности может резко менять скорость поглощения. Наименьшим сопротивлением обладает влажная листва в период выпадения дождя или сразу после него. При открытых устьицах листьев сопротивление поглощению в 2 -3 раза снижается по сравнению с тем состоянием, когда устьица закрыты.

В реальных условиях крупного региона характер подстилающей поверхности весьма изменчив как в пространстве, так и во времени. Изменения во времени могут носить сезонный характер, при этом поглощающая способность подстилающей поверхности меняется в широких пределах, водоемы замерзают, растительность теряет листву, почва покрывается снегом.

#### *8). Гигиеническое регламентирование химических веществ в почве*

Почва представляет собой сложную малодинамичную систему, меняющуюся на небольших климато-ландшафтных территориях. Основные положения теории и практики гигиенического нормирования содержания вредных веществ в почве заключаются в следующем.

1. Не всякое поступление экзогенных химических веществ в почву следует рассматривать как опасное для здоровья человека и окружающей среды.

2. Безопасность поступление химических веществ в почву определяется недопустимостью превышения адаптационной возможности самых чувствительных групп или порога экологической (самоочищающей) способности почвы

3. Установление норматива основывается на данных, полученных в экстремальных условиях (максимальная миграция вещества в контактирующие с почвой среды) с учетом влияния на процессы самоочищения и микробиоценоза.

4. Гигиенические нормативы устанавливаются с учетом лимитирующего показателя вредности: общесанитарного самоочищения, Миграционного водного, воздушного (переход из почвы в воду или воздух),

органолептического, фитоаккумуляционного (переход и накопление в растениях) и санитарно-токсикологического (воздействие на организм). Последний учитывает возможность поступления веществ, содержащихся в почве, в организм человека одновременно несколькими путями: с пылью, вдыхаемым атмосферным воздухом, питьевой водой, продуктами питания и др.

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

Принципиальная схема гигиенического нормирования предусматривается по шести показателям вредности:

1. Органолептическому (изменение запаха, привкуса, пищевой ценности фитотест-растений, а также запаха атмосферного воздуха, вкуса, цвета и запаха воды)
2. Общесанитарному (влияние на процессы самоочищения почвы)
3. Фитоаккумуляционному (транслокационному)
4. Водно–миграционному
5. Санитарно–токсикологическому
6. Воздушно-миграционному

#### *9). Миграция химических элементов в почвенном профиле*

Почва - открытая подсистема в геохимическом ландшафте, потоки вещества и энергии в которой связаны с приземной атмосферой, растительностью, с поверхностными и почвенно-грунтовыми водами. Почвы регулируют процессы миграции веществ благодаря буферности в отношении загрязняющих веществ. Кислые почвы могут нейтрализовать щелочные соединения, карбонатные - нейтрализовать кислые выпадения.

Значительная часть элементов, поступающая на поверхность почв с техногенными потоками, задерживается в верхнем горизонте почвы. Состав и количество удерживаемых элементов зависят от содержания и состава гумуса, кислотности–основности и окислительно–восстановительных условий, сорбционной способности, интенсивности биологического поглощения. Остальные элементы проникают внутрь почвенной толщи при нисходящем токе почвенной влаги, а также механическим путем за счет деятельности почвенной фауны.

В пределах почвенного профиля техногенный поток веществ встречает ряд почвенно–геохимических барьеров. К ним относятся карбонатные, гипсовые, солонцовые, глеевые, горизонты железисто-гумусовые. Наличие барьерных функций в горизонтах подтверждается накоплением различных микроэлементов в условиях нормального геохимического фонда в загрязненных ландшафтах.

Часть высокотоксичных элементов может переходить в труднодоступные для других растений соединения, другие элементы, мобильные в данной почвенно–геохимической обстановке, могут мигрировать в почвенной толще, представляя потенциальную опасность для биоты. Часть элементов может выноситься за пределы почвенного профиля, хотя в почвах с водозастойным режимом такие биогеохимически активные, легко доступные вещества могут представлять наибольшую опасность.

Подвижность элементов в значительной степени зависит от кислотно–основных и окислительно–восстановительных условий в почвах. В кислых почвах с преимущественно окислительными условиями, такие элементы, как Hg и Cd образуют легкоподвижные соединения, но большая группа элементов в этих условиях слабоподвижна (Pb, As, Se). В почвах подвижность большинства элементов уменьшается. Если в составе загрязняющих веществ присутствуют соединения серы, то малоподвижные сульфиды могут образовываться в восстановительных условиях.

В нейтральных почвах подвижны соединения цинка, ванадия, мышьяка, селена, которые могут выщелачиваться при сезонном промывании почв. Накоплению ряда элементов в неподвижных и слабо-подвижных соединениях способствуют процессы изоморфного замещения в кристаллических решетках, сорбция, соосаждение с полуторными оксидами, образование слаборастворимых органоминеральных комплексов. Присутствие в составе илистой фракции оксидов гуминовых кислот усиливает сорбционные барьеры.

Накопление подвижных, особо опасных для биоты соединений элементов зависит от водного и воздушного режимов почв: аккумуляция их, наименьшая в водопроницаемых почвах промывного режима, увеличивается в почвах с непромывным режимом и максимальна в почвах с выпотным режимом. При щелочной реакции могут накапливаться селен, мышьяк, ванадий в легкодоступной форме, а в условиях восстановительной среды – ртуть в виде метилированных соединений.

В слабокислых и нейтральных глеевых почвах (дерново-глеевых и перегнойно-глеевых южной части таежной зоны и зоны широколиственных лесов) значительная часть микроэлементов образует слабоподвижные соединения (As, Se, Cr). Свинец в этих условиях менее опасен, так как малоподвижен и практически недоступен растениям и другим живым организмам. Накопление слабоподвижных соединений элементов, присутствующих в малых количествах, свойственно нейтральным почвам с высоким содержанием гумуса, черноземам и лугово-черноземным почвам. Этому накоплению способствуют процессы изоморфного замещения в кристаллических решетках, сорбция, соосаждение с гидроксидами железа и марганца, которые обычно присутствуют в почвах, и образование слаборастворимых минеральных комплексов.

Присутствие в составе илистой фракции монтмориллонита, неокристаллизованных гидроксидов, гуминовых кислот усиливает сорбционные свойства барьеров. Различна судьба попадающих на

поверхность почв органических загрязнений-нефтепродуктов, пестицидов. Скорость их разложения также обусловлена окислительно-восстановительными условиями, гидротермическим режимом, активностью микроорганизмов и рядом других условий.