

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»
Институт химии и инженерной экологии

Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

18.04.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки)

Экобиотехнология

(направленность)

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на тему: **Оценка уровня загрязнения почв тяжелыми металлами в
местах несанкционированных свалок промышленных отходов**

Студент Т.Ю. Левашова (И.О. Фамилия) (личная подпись)

Научный руководитель М.В. Кравцова (И.О. Фамилия) (личная подпись)

Руководитель программы д.т.н., доцент, С.В. Афанасьев (ученая степень, звание, И.О. Фамилия) (личная подпись)

« ___ » _____ 2017г.

Допустить к защите

Заведующий кафедрой к.п.н., доцент, М.В. Кравцова (ученая степень, звание, И.О. Фамилия) (личная подпись)

« ___ » _____ 2017г.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕСАНКЦИОНИРОВАННЫХ СВАЛОК ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ	7
1.1 Анализ морфологических свойств почв, занятых свалками промышленных отходов	7
1.2 Влияние свалок промышленных отходов на химический состав почв	32
1.2.1 Показатели вещественного состава почв	32
1.2.2 Анализ влияния отходов машиностроительной отрасли на окружающую среду	33
1.3 Процессы взаимодействия загрязнителей (тяжелых металлов) с почвенными компонентами	43
1.3.1 Взаимодействие ТМ с органическим веществом почв	45
Выводы к главе 1:	52
ГЛАВА 2. ОЦЕНКА УРОВНЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ В МЕСТАХ НЕСАНКЦИОНИРОВАННЫХ СВАЛОК ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ	54
2.1 Геохимические показатели загрязнения почв тяжелыми металлами	54
2.1.1 Оценка загрязнения ТМ почвенного покрова	56
2.1.2 Отбор проб почвы для определения загрязняющих химических веществ	57
2.1.3 Определение содержания меди в почве	58
2.1.4 Определение содержания свинца в почве	60
2.2 Меры борьбы с загрязнением почв	72
Выводы к 2 главе:	80
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	81
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	84

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. В последние годы к разрушающему воздействию на почвенный покров эрозии, переуплотнения, засоления добавился новый мощный фактор деградации плодородия – техногенное загрязнение почв тяжелыми металлами: марганцем, хромом, свинцом, цинком, медью, никелем, кобальтом, кадмием, фтором, мышьяком, окислами серы, азота.

Известно, что формирование несанкционированных свалок является одной из экологических проблем, сопровождающих развитие урбоэкосистем, неконтролируемое накопление на таких свалках воздействует на почвенный покров, а значит, изменяет почвенные факторы среды обитания человека. Проблема формирования свалок является проблемой, как России, так и других стран. Свалки приводят к разрушению среды обитания человека, загрязнению поверхностных и грунтовых вод, почвы и атмосферного воздуха опасными компонентами отходов, продуктами их реакций и представляют серьезную угрозу земельным ресурсам. В настоящее время не разработаны научные подходы к комплексному исследованию загрязнения почв в местах свалок, в частности их загрязнению тяжелыми металлами и как следствие не проводится оценка степени загрязнения почвы тяжелыми металлами в местах несанкционированных свалок промышленных отходов на экологическое состояние почв.

Современная система нормирования содержания тяжелых металлов в почве не сформирована, существуют отдельные научно-методические подходы к регулированию экологического качества почв. Таким образом, не в полной мере определена связь между такими понятиями как «допустимое экологическое состояние почв» и «допустимое антропогенное воздействие на почву».

Проблема исследования заключается в загрязнение почв тяжелыми металлами в местах несанкционированных свалок промышленных отходов и отсутствием научного подхода к комплексной оценке степени загрязнения и, как следствие, методах ремедиации почв.

Объект исследования: территория (земля), нарушенная несанкционированными свалками промышленных отходов.

Предмет исследования: оценка загрязнения почв тяжелыми металлами в местах несанкционированных свалок промышленных отходов предприятий и способы ее ремедиации.

Цель: исследование степени загрязнения почвы тяжелыми металлами в местах несанкционированных свалок промышленных отходов на экологическое состояние почв для выбора эффективного способа их ремедиации.

Задачи

1. Провести исследование влияния не санкционированных свалок промышленных отходов на химический состав почв и установить геохимические показатели загрязнения почв тяжелыми металлами: провести анализ морфологических свойств почв, занятых свалками промышленных отходов, провести анализ компонентов промышленных отходов машиностроительного производства.

2. Провести оценку загрязнения почв тяжелыми металлами и изменение эколого-геохимических условий на территории несанкционированной свалки промышленных отходов.

3. Предложить эффективный способ их ремедиации.

Теоретико-методологическую основу исследования составили нормативная правовая база в сфере обращения с отходами (ФЗ № 89 «Об отходах производства и потребления»; ФЗ № 7 «Об охране окружающей среды»; ФЗ №96 «Об охране атмосферного воздуха»; ФЗ № 174 «Об экологической экспертизе» и др.) и результаты работы специалистов практиков в области обращения с отходами. Труды отечественных и зарубежных

ученых в области мониторинга земель: Поповича П.Р., Богданова В.Л., Гарманова В.В., Варламова А.А., Кулешова Л.Н, Vernes A. и др., в области работ, посвященных несанкционированным свалкам –Сизов, 2000; Трофимов и др., 2000; Матвеев и др., 2001; Пиковский и др., 2003; Смагин и др., 2006, 2007, 2008; Яковлев, Макаров, 2006; Фрид, 2008, 2011, Воробейчик и др., 1994; Алхутова, 2010, Умаров, 1995; Jarvis, Bergstrom, Brown, 1995; Селиванов, Ширкин, Трифонов, 2002; Кошелев, 2002; Dijkstra et al., 2004; Мамихин, 2005; Лубков, 2007; Шеин и др., 2009; Тиньгаев, 2009; Барсов, 2009; Толпешт, Соколов 2009; Минкин, Мотузов, Назаренко, 2009; Голованов, Сотнев, 2009; Фрид, 2011), в работах по почвоведению (Добровольский, Никитин, 2006, Саксонов и др.), биогеохимии (Добровольский, 2003), экологической геохимии (Алексеев, 2006; Галицкая и др., 2004).

Научная новизна исследования заключается в проведение комплексной оценки степени загрязнения почвы на территории несанкционированной свалки промышленных отходами тяжелыми металлами.

Теоретическая значимость исследования основывается на исследовании влияния свалок промышленных отходов на химический состав почв и проведения оценки загрязнения почв тяжелыми металлами на примере несанкционированной свалки промышленных отходов, расположенной напротив ОАО «АВТОВАЗ» между Южным шоссе и улицей Заставной.

Практическая значимость исследования представлена комплексной оценкой степени загрязнения почв тяжелыми металлами на территории несанкционированной свалки промышленных отходами и выборе методов ремедиации.

Результаты исследования в дальнейшем позволят проводить:

— прогноз изменений почвенного покрова при реализации намечаемой деятельности (характеристика нарушений почвенного покрова, оценка нарушенных земель; загрязнение почв при нормальном режиме эксплуа-

тации объекта и при авариях, с учетом количества и токсичности отходов);

— специалистами в области экологии и почвоведения при планировании и проведение мероприятий по комплексному экологическому мониторингу состояния окружающей среды;

— планирование мероприятий по ликвидации возможного загрязнения почв;

— расчет условий и сроков восстановления плодородного слоя почвы;

— планирование мероприятий по благоустройству нарушенных территорий, рекультивации земель и предотвращению негативного воздействия на почвенный покров.

Защищаемые положения:

Комплексная оценка степени загрязнения почв тяжелыми металлами на территории несанкционированной свалки промышленных отходов.

Личный вклад: автор лично участвовал в полевых исследованиях несанкционированной свалки промышленных отходов, проводил сбор и анализ фактического материала. Предложил провести комплексную оценку загрязнения именно тяжелыми металлами почвы на основе проведенных исследований.

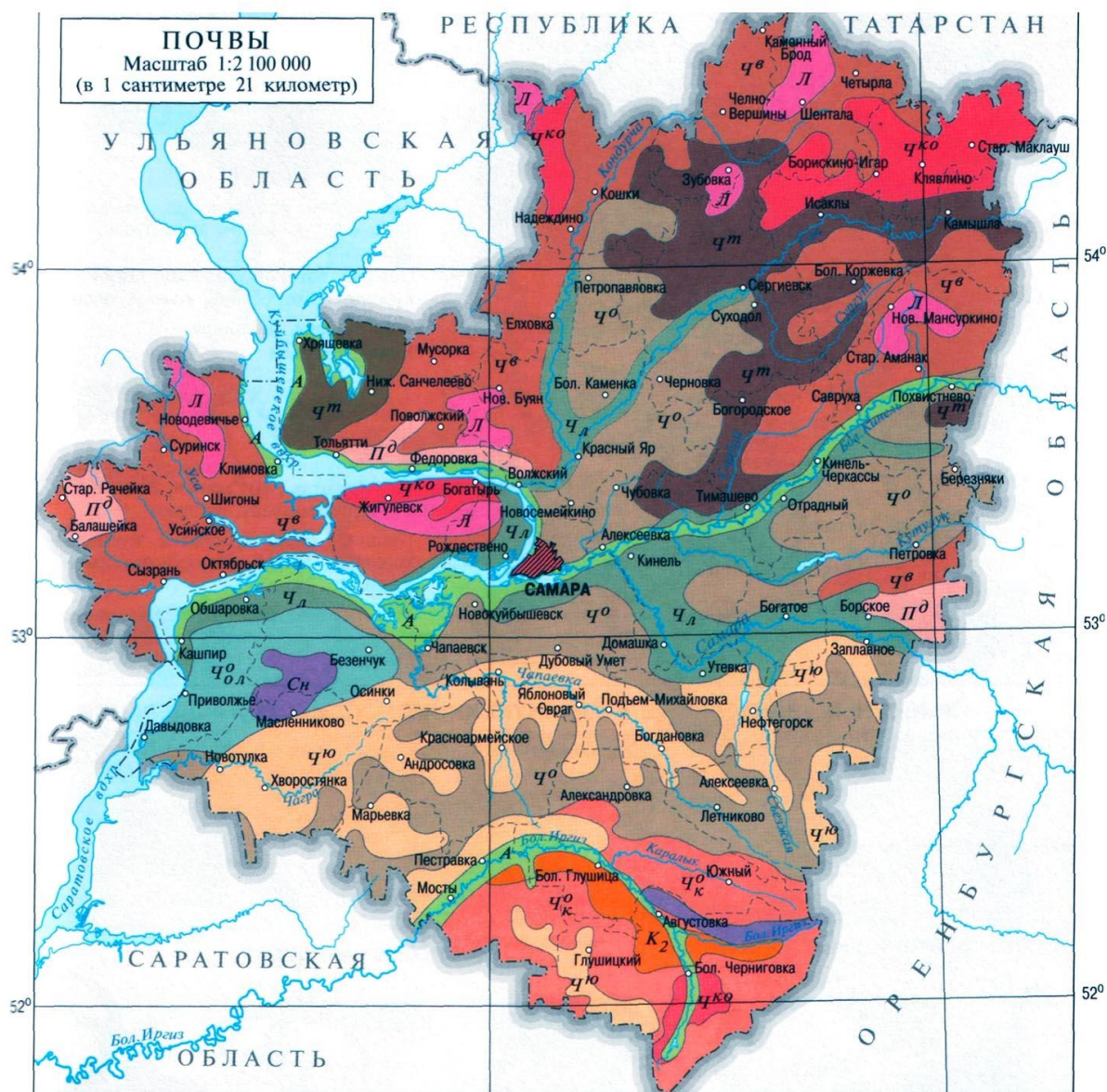
Структура магистерской диссертации: обусловлена логикой и последовательностью изложения результатов решения задач исследования. Диссертация состоит из введения, двух глав, заключения, списка использованных источников, включающего 70 наименований. Объем работы составляет 91 страницу машинописного текста, содержит 18 рисунков, 17 таблиц.

ГЛАВА 1 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕСАНКЦИОНИРОВАННЫХ СВАЛОК ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

1.1 Анализ морфологических свойств почв, занятых свалками промышленных отходов

Почвенный покров Самарской области представлен разнообразными типами почв. К ним относятся дерево-подзолистые, подзолы, серые и темно-серые, буроземы, черноземы всех типов, каштановые, карбо-петроземы, карбо-литоземы, органо-аккумулятивные темно-гумусовые и серогумусовые, гипсо-литоземы и т.д.

Самарская область – своеобразный почвенный музей Европейской России. Благодаря тому, что ее территория расположена на границе лесостепи и степи, а также очень большому разнообразию почвообразующих пород и форм рельефа. Почвенный покров здесь очень сложный, контрастный. Наибольшим разнообразием почв характеризуется Самарская Лука, где разнообразие почвообразующих пород способствует соседству самых разнообразных зональных типов почв от дерново-подзолистых до чернозёмов сегрегационных. На севере и северо-западе области много песчаных и супесчаных почв, что связано наличием древних аллювиев Волги. Преобладающим типом почв на суглинистых породах являются тёмно-серые почвы. Агрогенные почвы распространены во всех районах Самарской области и образованы в результате сельскохозяйственного освоения природных почв. В Самаре и Тольятти существуют локальные ареалы техногенных искусственных почв – технозёмов и городских почв – урбанозёмов и урбоестественных почв (рис.1).



ПОЧВЫ			
П^д	Дерново-подзолистые	Ч^к	Черноземы обыкновенные карбонатные
Л	Серые лесные	Ч^{ко}	Черноземы остаточно-карбонатные
Ч^в	Черноземы выщелоченные и оподзоленные	Ч^{ол}	Черноземы обыкновенные остаточно-луговые
Ч^т	Черноземы типичные среднегумусные и тучные мощные	Ч^л	Лугово-черноземные
Ч^л	Черноземы типичные тучные среднемощные	К₂	Темно-каштановые
Ч^о	Черноземы обыкновенные	С_н	Солонцы
Ч^ю	Черноземы южные	А	Аллювиальные (пойменные)

Рисунок 1 – Почвенный покров Самарской области

Рассматриваемая несанкционированная свалка промышленных отходов расположена напротив ОАО «АВТОВАЗ» между Южным шоссе и улицей Заставной (рис. 2).

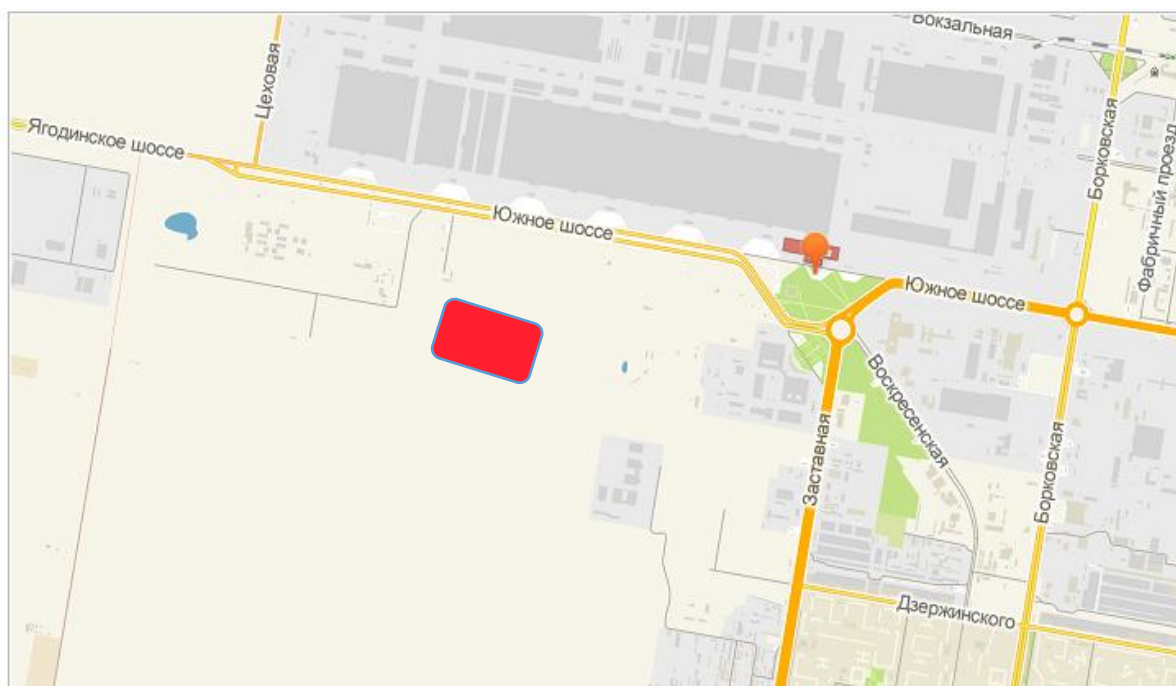


Рисунок 2 – Расположение несанкционированной свалки

Установлено, что на площади около 1 га в нарушение положений Земельного кодекса, федеральных законов «Об охране окружающей среды» и «Об отходах производства и потребления» в границах Тольятти напротив 1-3 вставки ОАО «АВТОВАЗ» находится незаконная свалка (отходы от ремонта мягкой кровли, ветошь, отходы пенополиуретана и другие). Прокуратура внесла представление мэру. Однако свалку так и не убрали.

1.1.1 Природно-климатические условия рассматриваемого объекта

Климат района исследования - континентальный, характеризуется холодной снежной зимой и жарким сухим летом. Продолжительность периода с положительной температурой составляет 7 месяцев. Среднегодовая температура воздуха составляет $+4.6^{\circ}\text{C}$. Абсолютный минимум температур воздуха - -43°C отмечается в январе, максимум $+37^{\circ}\text{C}$ - в июле. Среднегодовое количество осадков составляет 443 мм. Выпадают они неравномерно. Максимальное количество - в июне-августе, минимальное - в январе. Максимальная глубина сезонного промерзания грунтов равна 2 м. Снеговой покров достигает толщины 1-1,5 м в зависимости от рельефа и других факторов. Преобладающими ветрами в холодный период года являются

ся восточные и юго-западные, в теплый - западные, северо-западные и северные. Скорость ветра изменяется от 1,0 до 15 м/сек. Растительность территории представлена древесно-кустарниковыми посадками искусственного происхождения и стихийно произрастающими сорно-рудеральными сообществами. Исследуемый объект расположен в зоне, для которого характерна высокая степень антропогенной преобразованности. В результате хозяйственной деятельности естественные растительные сообщества на значительных территориях были уничтожены [13].

Учитывая хозяйственную освоенность, можно утверждать, что на участке работ из позвоночных животных возможно присутствие лишь мышевидных грызунов: полевая мышь (*Apodemus agrarius*), полевка обыкновенная (*Microtus arvalis*) и синантропных видов птиц, таких как воробей полевой (*Passer montanus*), воробей домовый (*Passer domesticus*), ворон обыкновенный (*Corvus corax*), голубь сизый (*Columba livia*). Присутствуют насекомые и представители почвенной мезофауны.

В геологическом строении района исследования участвуют породы нижнемелового, плиоценового и четвертичного возрастов. Нижнемеловые отложения вскрываются на отметке около 20 м и представлены в кровле плотными темно-серыми глинами со вскрытой мощностью более 10 м. Нижнемеловые отложения перекрыты плиоценовыми, которые сложены песком серым разномзернистым с преобладанием крупнозернистого с небольшими прослоями и линзами коричневых пластичных глин, мощность которых не превышает 1 м. Общая мощность плиоценовых отложений составляет около 30 м.

Выше по разрезу плиоценовые пески без четкой видимой границы сменяются плиоценовыми отложениями. Литологически они представлены коричневыми и желтовато-коричневыми глинами и коричневыми глинистыми мелкозернистыми песками.

С поверхности вся территория покрыта чехлом четвертичных отложений, представленных суглинками, мощность которых колеблется от 4 до

8 м.

На объекте геологический разрез до глубины 40 м сложен толщей среднечетвертичных отложений, которые представлены суглинком твердой консистенции, ниже - мелким песком.

Климатическая характеристика приводится по данным многолетних наблюдений метеостанции Тольятти. Влияние Куйбышевского водохранилища сказывается на величине метеорологических элементов в прибрежной полосе шириной 5-6 км. Данные о характерных температурах воздуха представлены в таблицах 1-3.

Таблица 1 - Средняя месячная и годовая температура воздуха, градус Цельсия

Температура воздуха												
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	Год
-10,9	-10,7	-4,2	6,5	14,7	19,0	20,9	19,0	13,2	5,6	-1,9	-7,7	5,3

Таблица 2 - Абсолютный минимум температуры воздуха, градус Цельсия

Температура воздуха												
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	Год
-45	-39	-33	-25	-8	-1	4	0	-8	-20	-36	-41	-45

Таблица 3 - Абсолютный максимум температуры воздуха, градусы Цельсия

Температура воздуха												
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	Год
5	7	14	32	33	38	40	39	37	27	17	8	40

Среднегодовая температура воздуха территории составляет 5,3°C. Самым холодным месяцем года является январь, самым теплым - июль. Абсолютный максимум температуры воздуха в году плюс 40°C, абсолютный минимум – минус 45°C. Температура воздуха наиболее холодных суток, обеспеченностью 0,98, составляет минус 39°C, наиболее

холодной пятидневки, обеспеченностью 0,98, составляет минус 34°С. Средняя суточная амплитуда температуры воздуха наиболее холодного месяца составляет 7,1°С, наиболее теплого месяца - 11,0°С. Средняя максимальная температура воздуха наиболее теплого периода 26,6°С.

Среднегодовая относительная влажность воздуха составляет 74%. В годовом ходе минимальные значения относительной влажности воздуха (60-65%) наблюдаются в мае, максимальные (81-89%) - в холодный период.

Среднегодовая сумма всех атмосферных осадков составляет 491мм. Основное их количество (60-70%) приходится на теплый период (апрель-октябрь). Наибольшее количество осадков выпадает в июне-июле (в среднем 54 - 60мм), наименьшее – в марте (27мм).

Данные о среднемесячных и годовых количествах осадков, их распределении по месяцам представлены в таблице 4.

Таблица 4 - Среднемесячное и годовое количество осадков, мм

Количество осадков												
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	Год
37	27	27	30	37	54	60	50	48	46	38	37	491

Снежный покров появляется чаще всего в конце третьей декады октября. Образование устойчивого снежного покрова приходится в среднем на 21 ноября. Процесс полного разрушения и схода снежного покрова по многолетним данным в среднем происходит 6 апреля. Наибольшая высота снежного покрова наблюдается во второй половине февраля - первой декаде марта. Наибольшая высота снега по снегосъемкам на последний день декады составляет в среднем 48см. Максимальная высота снежного покрова по снегомерной рейке соответствует 66см. Число дней в году со снежным покровом в среднем составляет 145. Зимой часто бывают оттепели.

Преобладающее направление ветров в течение зимы – южное (34-41% повторяемости), а летом преобладают ветры северного направления (24%). Среднегодовая скорость ветра на высоте 11-13м составляет 4,3 м/с. В таблицах 5 - 6 приведены данные о скоростях и направлениях ветра.

Таблица 5 - Средняя скорость ветра по месяцам, м/с

Скорость ветра, м/с												
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	Год
3,3	3,1	3,0	3,1	2,7	2,4	2,2	2,1	2,4	3,0	3,5	3,3	2,8

Таблица 6 - Повторяемость направлений ветра, процент

Повторяемость направления ветра												
Градации	0-1	2-3	4-5	6-7	8-9	10-11	12-13	14-15	16-17	18-20	21-24	
	Повторяемость	28,1	38,3	22,1	8,5	2,2	0,5	0,2	0,05	0,02	0,004	0,002

Из неблагоприятных метеорологических явлений на рассматриваемой территории отмечаются туманы, гололедно-изморозевые отложения, метели, грозы, град.

Среднее число дней с туманами приведено в таблице 7.

Таблица 7 - Среднее число дней с туманами за месяц и год

Число дней с туманами												
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	Год
1,4	1,5	2,3	1,1	0,3	0,2	0,2	0,3	0,6	1,1	1,9	1,1	12

Общее число дней с туманами 12, наибольшее число дней с туманом в марте (2,3 дня), наименьшее - в июне-июле (0,2 дня). Летние туманы кратковременны, продолжаются в основном не более 3 часов, рассеиваясь спустя несколько часов после восхода солнца. В холодное полугодие продолжительность туманов в среднем в 1,5 раза больше, чем в летнее, туманы возможны в любое время суток. Ежегодно можно ожидать туман, длящийся в течение суток и более.

Среднее число дней в году с гололедом 9, с изморозью – 22. Толщина стенки гололеда на проводе диаметром 10 мм, возможная один раз в пять лет, равна 3,0 мм.

Среднее число дней с метелями в районе изысканий 21. Развиваются метели при скорости ветра 6 м/с и более, иногда сопровождаются сильным ветром, до 18-20 м/с. Наибольшее число метелей наблюдается в январе.

Грозовая деятельность наблюдается в основном с апреля по сентябрь. В апреле грозы бывают не ежегодно, в среднем один раз в два года. С мая грозовая деятельность усиливается и наибольшего развития достигает в июне - июле, когда отмечается в среднем 7-9 дней, а в отдельные годы до 13-15 дней с грозой за месяц. С августа повторяемость гроз уменьшается, в октябре гроза – редкое явление. В месяцы с наиболее активной грозовой деятельностью в течение дня может наблюдаться несколько гроз. Среднее число дней с грозой в год 28. Грозы наиболее характерны для второй половины суток. Средняя продолжительность грозы в день составляет 2 часа.

Районирование территории по СП 20.13330.2011:

- по весу снегового покрова – IV район;
- по средней скорости ветра за зимний период – 5 район;
- по давлению ветра – III район;
- по толщине стенки гололеда – III район;

1.1.2 Рельеф и геоморфология

Район исследований расположен в границах физико-географической провинции Низменное Заволжье. Для рассматриваемой территории характерна небольшая глубина расчленения, малые уклоны поверхности, сравнительно неглубокое залегание грунтовых вод, преобладание рыхлых пород и резкое сокращение густоты речной сети в пределах низменностей.

По морфологическим особенностям в региональном плане в пределах рассматриваемой площади выделяются равнинные ландшафты, объединенные в аккумулятивные (пойменные и надпойменные террасы) и де-

нудационные (водораздельные пространства). Схематическая геоморфологическая карта представлена на рисунке 3.

Характерной особенностью территории является широкое развитие аллювиальных террас р. Волги. Здесь рельеф представляет собой почти плоскую равнину, осложнённую мелкими наложенными формами. В пределах района изысканий выделяются три надпойменные террасы в интервале абсолютных высот 30-120 м.

Водоразделы представляют собой холмистую и слабохолмистую равнину. Высота холмов достигает 20-60 м. Склоны изрезаны балками и оврагами. Берега водохранилищ, как правило, низкие, но непосредственные подступы к воде часто обрывистые, высотой 3-13 м.

На момент проведения исследования площадки представляет собой карьер с неровной поверхностью.

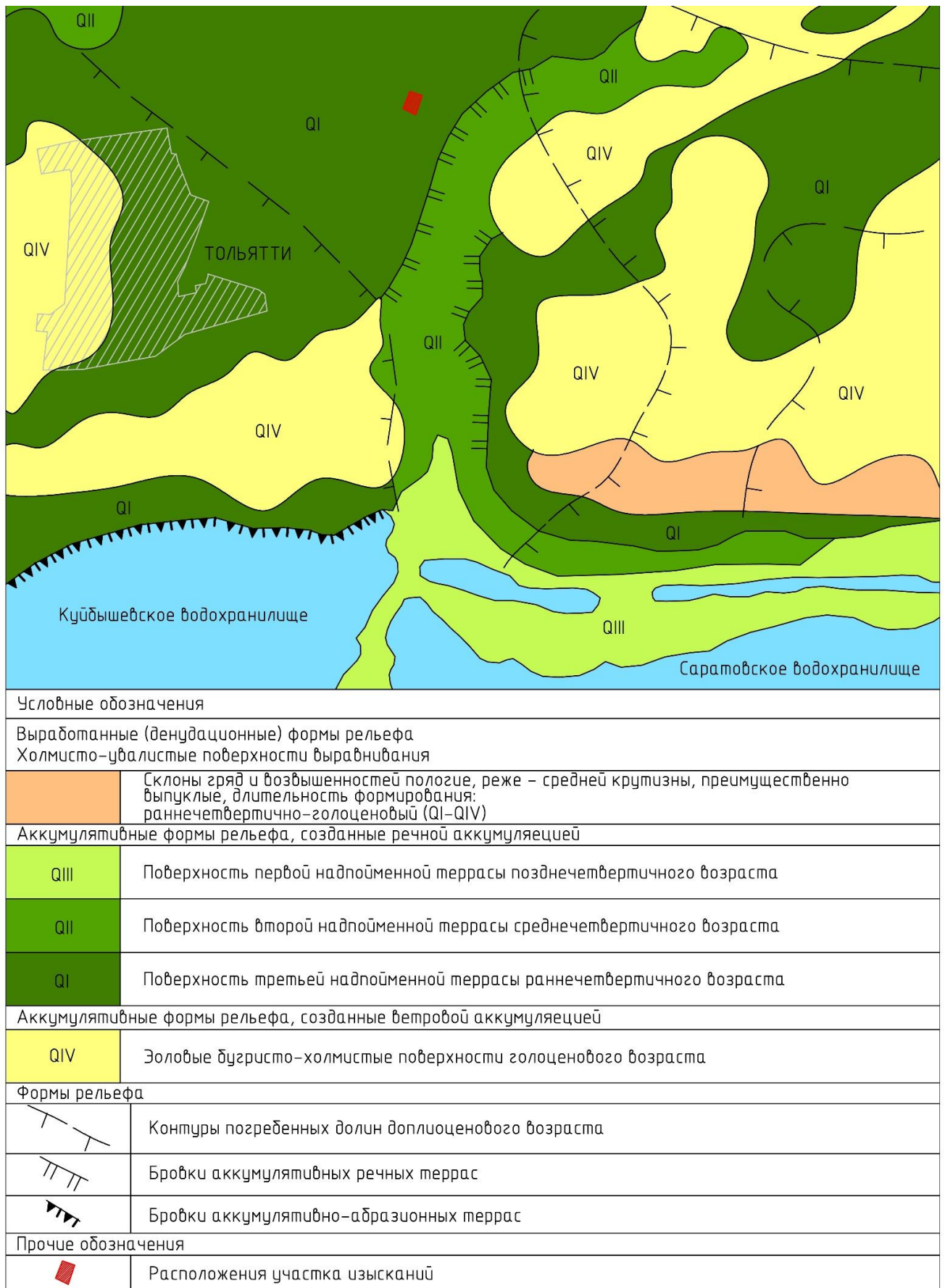


Рисунок 3 – Схематическая геоморфологическая карта (м 1:100 000)

1.1.3 Геологическое строение

В геолого-структурном отношении территория работ расположена в пределах восточной части Русской платформы. На изученной площади вскрыта верхняя часть осадочной толщи, представленная отложениями юры, мела, плиоцена и четвертичными образованиями. Наиболее древними породами, выведенными на поверхность исследованной площади, являются отложения эоплейстоцена. Они обнажаются в восточной части территории. Аллювиальные образования четвертичного времени приурочены к долине р. Волги и крупным оврагам.

1.1.4 Почвенные условия

Район расположения несанкционированной свалки промышленных отходов расположен в пределах территории развития выщелоченных черноземов. Преобладающими почвообразующими породами являются покровные суглинки.

В состав почвы входят четыре важнейших компонента (рис.4-5):

- минеральная основа (50–60% от общего объёма);
- органическое вещество (до 10%);
- воздух (15–25%);
- вода (25–35%).

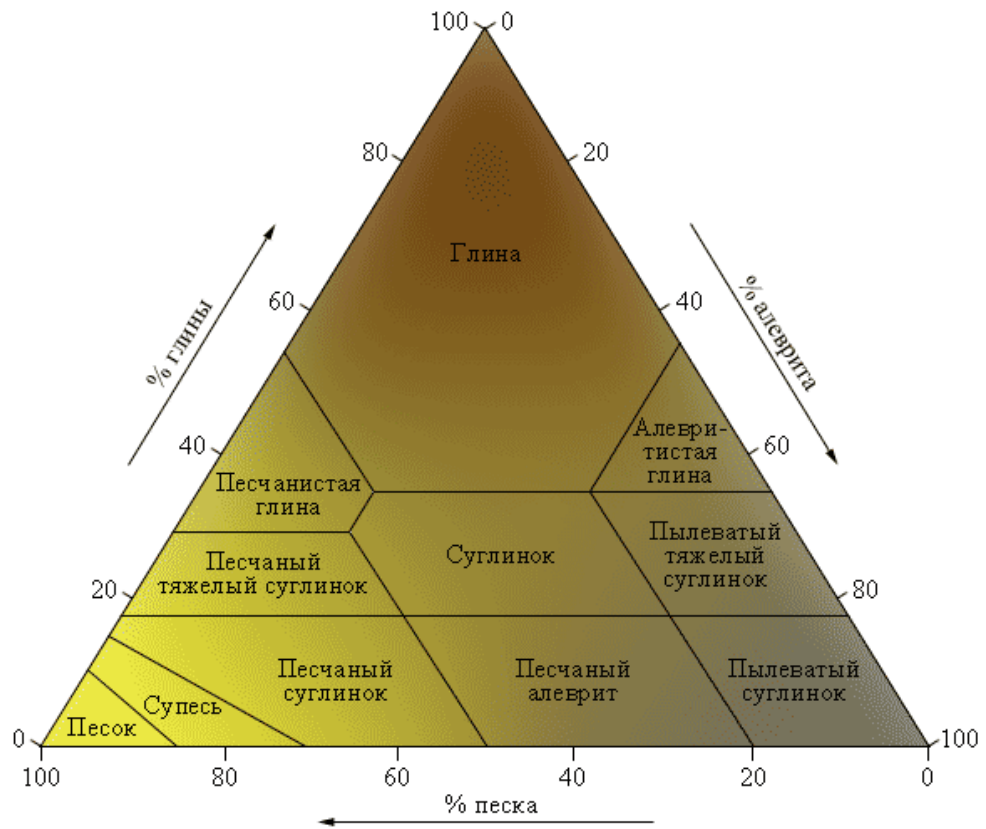


Рисунок 4 – Процентный состав почвы

По химическому составу минеральной компоненты почва состоит из песка и алеврита: формы кварца (кремнезёма) SiO_2 с добавками силикатов ($\text{Al}_4(\text{SiO}_4)_3$, $\text{Fe}_4(\text{SiO}_4)_3$, Fe_2SiO_4) и глинистых минералов (кристаллические соединения силикатов и гидроксида алюминия) [25].

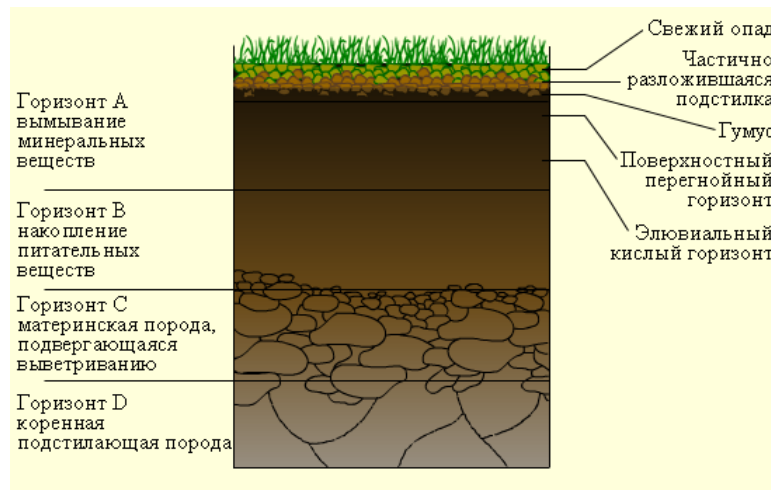


Рисунок 5 – Слои почвы и места накопления веществ

Комплекс биотических, абиотических и антропогенных факторов составляет четырехфазную (твердую (рис.6), жидкую, газообразную) динамическую систему с четко выраженными признаками и свойствами.



Рисунок 6- Составные части твердой фазы почвы

Минеральная часть почвы составляет первичные и вторичные минералы. Крупная фракция почвы – песок: частицы с диаметром от 2 до 0,02 мм и пыль: 0,02 - 0,002 мм состоит из кварца, полевых шпатов, слюд и кальцита. Глинистые минералы характеризуются очень маленькими размерами элементарных частиц (<0,01 мм) пластинчатой структуры, которые несут отрицательный заряд. Наличие глинистых соединений в почве определяет адсорбционную способность почв: ионную и молекулярную.

Минеральная часть почвы состоит из кислорода и кремния, а так же (уже после) алюминия, железа, кальция, калия, натрия, магний. Перечисленные восемь элементов составляют в сумме около 99% минеральной части почв.

Органическая часть почвы включает все питательные вещества (рис. 7).



Рисунок 7- Структура органической части почвы

Химический состав биомассы определяет дальнейшие этапы деградации опада и образование гумуса. Почвенный гумус – основная составляющая почвы, ее плодородия, адсорбционной способности и биологической продуктивности. Реакции, которые происходят при участии органических веществ многочисленны и разнообразны – это ионный обмен, буферность, сорбция химических веществ, окислительно-восстановительные реакции. Содержание в почве в необходимом процентном соотношении гумусовых обеспечивает прочную структуру и благоприятный водно-воздушный режим. Гумусовые вещества создают в почве буферность по отношению элементов питания растений, особенно азота. Высокий уровень микробиологической активности почв обеспечивается именно высоким уровнем содержания гумуса. Гумусовые вещества имеют приоритетную роль в снижении поступления в растения загрязняющих веществ. Гумус – это так же основной источник поступления в почву белков, углеводов, липидов и ароматических соединений. Распад органических веществ зависит от многочисленной группы микроорганизмов, включающей бактерии, актиномицеты, грибы, обитающие в почве водоросли, беспозвоночных и позвоночных почвенных животных.

Гумусовые вещества (по растворимости и способности экстрагироваться) разделяют: фульвокислоты; гуминовые кислоты; гумин (рис.8).

Гумусовые вещества состоят из углерода (25-60%), кислорода (30-50%), азота (1-5%) и водорода 92-5%).



Рисунок 8 – Состав и свойства гумусовых веществ

Органоминеральная часть почвы включает три группы, которые представлены на рисунке 9.

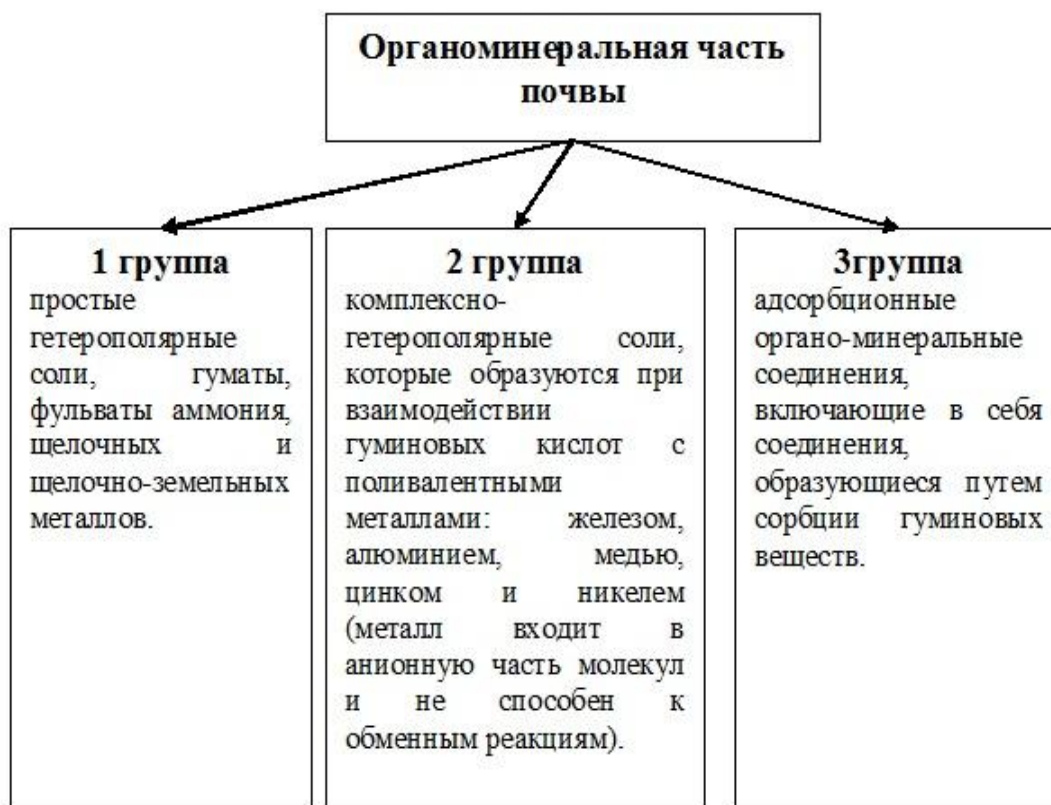


Рисунок 9 – Состав органоминеральной части почвы

Репродуктивная способность почв зависит от степени доступности элементов питания. Основным источником веществ в почву для растений являются две фазы:

- жидкая фаза почвы, где вещества находятся в растворенном состоянии (наиболее доступные элементы);
- коллоидная фаза почвы, способная поглощать или обменивать ионы.

Исходя из чего различают следующие понятия: почвенный раствор и почвенный поглощающий комплекс (ППК).

Почвенный раствор – это жидкая фаза почвы, в состав которой входит почвенная вода, растворенные в ней соли, органические и органоминеральные вещества. С целью отделения почвенного раствора применяют водные вытяжки, которые определяют сущность в грунте доступных для

растений питательных компонентов. В водной вытяжке в балансе 1:5 как правило характеризуют: сухой (уплотненный) остаток, щелочность, анионный и катионный состав. В почвенном растворе существуют растворенные газы: CO_2 , O_2 и др.

Почвенный поглощающий комплекс (ППК) – совокупность минеральных, органических и органоминеральных сочетаний большой степени дисперсности, нерастворимых в воде и способных абсорбировать и обменивать поглощенные ионы. Наиболее подвижную долю обменных ионов ППК извлекают веществом KCl , меньше подвижную – ацетатом натрия. Извлеченные из грунта солевыми растворами ионы именуют обменными. При засолении почв токсичными считаются ионы, извлеченные раствором хлорида калия, так как они считаются подвижными и легкодоступными для растений. По этой причине в вытяжке раствором KCl в балансе 1:2 определяют емкости катионного обмена (ЕКО), содержание ионов натрия, магния, кальция, калия, железа, аммония, рН солевой вытяжки, обменную и гидролитическую кислотность.

Химические качества грунта характеризуют водорастворимость элементов (состав водной вытяжки), реакция среды (рН), ионный обмен, валовой состав. Ионная вместимость содержит общее число удерживаемых ионов, равно как положительных (катионная емкость), так и отрицательных (анионная емкость). Значительная обменная емкость способствует стабильности, изменению рН среды и значительной буферной возможности. Анионный обмен характеризуется содержанием глины, гумусовых элементов и разных кислотных групп. Катионный обмен – характеризуется наличием гидроокисей металлов ($\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и т.д.), а кроме того каолинита. Хим. элементы в почвах присутствуют в форме разных соединений, различающихся структурой, составом, степенью устойчивости к выветриванию, растворимостью. Хим. элементы в почвах существуют в различных формах: первичные и вторичные минералы, органические веще-

ства, органно-минеральные объединения, обменные формы, почвенные растворы, газообразные формы.

Органо-минеральные сочетания включают продукты взаимодействия органических элементов с минеральной составляющей почв: элементарными гетерополярными, комплексно-гетерополярными солями гумусовых кислот с ионами металлов и глиногумусными сорбционными комплексами.

Обменные ионы в составе почвенного впитывающего комплекса (ППК) составляют незначительную долю от общего нахождения хим. компонентов в почвах. Их число измеряется единицами и десятками мг-экв. в ста г грунта. Так как в основах доминируют отрицательно заряженные коллоиды, то в поглощенном (обменном) состоянии доминируют катионы. Доминирующими в ППК и элементами значительную роль в почвенных процессах и создании физико-химических качеств почв считаются катионы: Ca_{2+} , Mg_{2+} , H^+ , Al_{3+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ . В поглощенном состоянии имеют все шансы быть и анионы (SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- и др.) в положительно заряженных участках коллоидной мицеллы.

В структуру почвенного раствора входят минеральные, органические и органоминеральные вещества в форме ионных, молекулярных и коллоидных конфигураций, а также растворенные газы: CO_2 , O_2 и др. Сосредоточение почвенного раствора находится в границах 1-го либо нескольких гр на литр.

Состав почвенного воздуха подобен атмосферному (O_2 , N_2 , CO_2 , в не очень больших долях метан, сероводород, аммиак, водород и др). структура почвенного воздуха наиболее динамичен как во времени, так и в пространстве.

Состав живой фазы содержит грибы, водоросли, бактерии, актиномицеты, мезо- и микрофауна. Главную массу живых организмов составляют: кислород (70%), водород (10%), азот, кальций (1- 10%), сера, фосфор,

калий, кремний (0,1-1%), железо, натрий, хлор, алюминий, магний (0,01-0,1%).

С целью оценки природоохранного состояния почв по хим. показателям используют санитарные показатели, на основе которых определяют степень загрязнения земель химическими веществами, к ним относятся:

- тяжелые металлы;
- полициклические ароматические углеводороды;
- полихлорированные углеводороды;
- нефтепродукты;
- ионы сульфатов, хлоридов, фосфатов, нитратов и нитритов.

К основным физическим свойствам почвы относят: гранулометрический состав, структуру, плотность сложения, порозность, плотность, влажность (табл.8).

Таблица 8- Физические свойства почвы

№	Физические свойства почвы	Характеристика
1	Гранулометрический состав	<ul style="list-style-type: none"> — соотношение физического песка (менее 0,01 мм) и физической глины (<0,01 мм); — комплекс аппаратов разной величины, формы и качественного состава именуют структурой грунта
2	Структура почвы	<ul style="list-style-type: none"> — хорошо структурированной считается земля, в случае если она включает больше 55% водопрочных, пористых аппаратов величиной 0,25 – 10,00 миллиметров, — состав грунта отображает характер склеивания песка, пыли и глины в комочки, — простая состав грунта может являться зернистой, комковатой, призматической и др.,

Продолжение таблицы 8

1	2	3
		органические вещества цементируют эти структурные образования, что оказывать содействие скорому движению влаги и воздуха в грунте.
3	Плотность почвы	<ul style="list-style-type: none"> — обуславливается весом сухого вещества в единице объема природного ненарушенного строения грунта, — большое значение плотности – итог уплотнения грунта либо значительного содержания в ней песка, — сжатие грунта под воздействием тяжелой техники приводит к нарушению текстуры грунта, смещению в худшую сторону хода аэрации, уменьшению водопроницаемости, нарушению водного и теплового режима, — увеличение плотности почвы на 0,01 г/см³ снижает урожай зерна кукурузы на 130 кг/га, — пахотный слой считается рыхлым при плотности 0,90 - 1,15 г/см³; — нормальной плотности (оптимальной) – 0,95 -1,15 г/см³, — уплотненным – 1,15 - 1,25 г/см³ и сильно уплотненным – более 1,15 г/см³.
4	Порозность почвы	— характеризуется итоговым объемом пор среди твердых частичек грунта, воздуха и воды,

Продолжение таблицы 8

1	2	3
		<p>— находится в зависимости от метода упаковки твердых элементов и меняется в зависимости от природы</p> <p>— и величины основных твердых элементов (от гранулометрического состава), от нахождения и состава органических элементов, с дренажа и от биологической деятельности.</p> <p>— верхний горизонт песчаных почв имеет порозность 35 - 50%, глинистых почв – 40 - 60%,</p> <p>— существуют очень плотные почвы с порозностью 10%,</p> <p>— порозность оказывает большое влияние на влагоемкость грунта, беспрепятственное перемещение воды, обеспечивающее общедоступность питательных элементов растениям, перемещение загрязняющих элементов,</p> <p>— проявляется порозность в процентах от общего объема грунта, для оценки общей пористости используют соответствующую шкалу: более 70% – земля чрезмерно пористая, 55-65% – отличная, 50-54% – удовлетворительная, меньше 50% – неудовлетворительная, меньше 40% – очень неудовлетворительная.</p>

Почвенная биота служит основой для почв и включает микро-, мезо-, нанофауну и микроорганизмами. Превращение органических остатков в гумус происходит в почве совместно с микроорганизмами, кислородом и водой. При разложении органических соединений до простых минеральных соединений основную роль играют бактерии. Бактерии окисляют белки, жиры и углеводы до аммиака, воды и углекислого газа, но при этом происходит образование различных промежуточных продуктов. В процессе разложения белка происходит образование аминокислот, азотогетероциклических соединений. Гидролиз жиров приводит к появлению глицерина, липидов и жирных кислот, а гидролиз углеводов способствует образованию органических кислот, спиртов и альдегидов. Существует масляное брожение, когда углеводы клетчатки и пектиновых веществ расщепляются на масляную кислоту и углекислоту.

По характеру воздействия микроорганизмов (простейшие, водоросли, грибы, актиномицеты, бактерии) на почву выделяются три вида:

- ферментная, с которой связаны гумификация, круговорот азота, серы, углерода;
- установление биологического равновесия почвы;
- симбиозная.

Снижают устойчивость почвы к загрязнению такие факторы, как конкурентоспособность, численность и состав микроорганизмов. Почвенные организмы оказывают положительное, нейтральное и негативное воздействие на жизнедеятельность почвы. Почвенная фауна выполняет существенную механическую работу и играет важную роль при образовании гумуса, улучшает аэрацию и структуру почвы. Биологическая активность почв помогает определить характер и степень антропогенного воздействия на почвенный покров. Биологические индикаторы имеют преимущества по сравнению с химическими и физическими индикаторами: обладают высокой чувствительностью к внешним воздействиям, позволяют диагностировать негативные процессы на ранних стадиях проявления, только по ним

можно судить о воздействиях, не подвергающих существенному изменению вещественный состав почв. Биомониторинг и биодиагностика приобретают все большее значение для характеристики экологического состояния почв.

Основные показатели, характеризующие качество почвы представлены в таблице 9.

Таблица 9- Основные показатели, характеризующие качество почвы

№	Основные показатели, характеризующие качество почвы	Характеристики
1	Кислотность почв	<p>— взаимодействия почв принадлежит к числу общераспространенных анализов,</p> <p>— реакция среды (рН) находится в зависимости от нахождения ионов водорода (H⁺) и работает признаком кислотности либо щелочности грунта,</p> <p>— варьируется от 3,5 - сильнокислая, 7 - нейтральная, 1 – сильнощелочная, с возрастанием рН повышается вероятность образования нерастворимых гидроокисей и карбонатов,</p> <p>— присутствие уменьшения вплоть до минимального количества доступности токсичного металла растениям рН обязано поддерживаться приблизительно 6,5 единиц,</p> <p>— кислотность определена диссоциацией многофункциональных групп гумуса, микробиологическим разложением органического элемента, другие источниками -</p>

Продолжение таблицы 9

1	2	3
		глинисто-силикатные минералы и гидроокиси железа и алюминия.
2	Фактор интенсивности	<p>— определяет силу моментального воздействия кислот либо оснований на почву и растения: находится в зависимости от поступления минеральных элементов в растения в этот отрезок времени,</p> <p>— интенсивность подкисления почв находится в зависимости от баланса между ионами водорода и алюминия, зависит буферность почв, стабильность реакции во времени и согласно соотношению к наружным воздействиям.</p> <p>Различают 2 формы кислотности грунта: актуальную и потенциальную.</p>
2.1	Актуальная кислотность	<p>— активная концентрация ионов водорода (рН) в почвенном растворе (водная вытяжка),</p> <p>— определяется потенциометрически,</p> <p>— вид кислотности, который непосредственно воздействует на корневую систему и почвенные микроорганизмы.</p>
2.2	Потенциальная кислотность	— количество ионов водорода, находящихся в почвенном поглощающем комплексе (ППК), при распространенных обстоятельствах данные ионы имеют все шансы быть перемещены в раствор, таким

Продолжение таблицы 9

1	2	3
		<p>— образом наиболее подвижная доля ионов водорода грунта может быть перемещена в раствор при обработке грунта избытком нейтральных солей (к примеру, хлоридом калия).</p>
2.2.1	Потенциальная кислотность	<p>— степень прочности связи «ионы водорода – ППК» отражается в различной кислотности</p>
2.2.2	Обменная кислотность	<p>— представлена наиболее подвижной частью ионов водорода, содержащихся в ППК и извлекающихся раствором KCl,</p> <p>— наиболее вредная кислотность, представленная наиболее подвижными ионами водорода и алюминия,</p> <p>— по показателям pH солевой вытяжки определяют степень кислотности почв.</p>
2.2.3	Гидролитическая кислотность	
3	Физико-химическая (сорбционная, или катионно-обменная) поглощательная способность	<p>— умение грунта к обмену ионов (катионов либо анионов) твердой фазы грунта в ионы почвенного раствора,</p> <p>— материальным носителем обменной способности почв является почвенный поглощающий комплекс (ППК),</p> <p>— обменные катионы в почвах представлены катионами Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺ и др.,</p>

Продолжение таблицы 9

1	2	3
		<p>— кислых почвах преобладающую долю составляют ионы H^+ и Al^{3+},</p> <p>— в засоленных – ионы Na^+,</p> <p>— в черноземах – ионы Ca^{2+},</p> <p>— обменной форме в почвах находятся многие микроэлементы – Zn^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+} и др.</p>

1.2 Влияние свалок промышленных отходов на химический состав почв

1.2.1 Показатели вещественного состава почв

Характеристики вещественного состава почв, отображающие их морфологические, физические, физико-химические, химические и биологические качества, охватывают: мощность гумусированного пласта; гранулометрический состав; уплотненность сложения; уровень насыщенности грунта влагой; каменистость; рН; совокупность легкорастворимых солей/электропроводность порового раствора; дыхание земли (биоактивность); содержимое гумуса (органического углерода) в слое 0–20 см; содержание минерального азота в пласте 0–20 см; наличие подвижных форм фосфора и калия в слое 0–20 см; характеристики химического загрязнения токсикантами (кратность превышения предельно-допустимой концентрации); характеристики биозагрязнения – сущность санитарно-показательных микроорганизмов, болезнетворных микроорганизмов, жизнестойких личинок и яиц гельминтов [7].

Процедура установления допустимых значений данных характеристик базируется в научных наблюдениях, а кроме того на сведениях из имеющихся нормативных и методических источников, с привлечением авторской экспертной оценки. В отмеченных принципах создана система ха-

рактических с целью оценки экологического качества почв и нагрузки на них и показан диапазон их допустимых значений для почв различного функционального назначения.

1.2.2 Анализ влияния отходов машиностроительной отрасли на окружающую среду

От предприятий машиностроительной отрасли образуются отходы 1-5 класса опасности, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду, чтобы выявить наиболее опасные из них, необходимо провести детальный анализ отходов в месте несанкционированной свалки (табл. 10).

Таблица 10 – Перечень отходов машиностроительной отрасли

Наименование отхода	Код по ФККО	Класс опасности отхода	Наименование компонентов	Содержание компонентов, %
отходы, содержащие свинец (в том числе пыль и/или опилки свинца), несортированные	4 62 400 99 20 2	II	Свинец	100,00
аккумуляторы свинцовые отработанные в сборе, без электролита	9 20 110 02 52 3	III	Свинец Полиэтилен	70,00 30,00
отходы минеральных масел промышленных	4 06 130 01 31 3	III	Нефтепродукты Минеральная часть Вода	95,51 0,87 3,62
лом свинца несортированный	4 62 400 03 20 3	III	Свинец Олово	90,00 10,00
лом и отходы меди несортированные незагрязненные	4 62 110 99 20 3	III	Медь Полимеры	95,44 4,56

Продолжение таблицы 10

1	2	3	4	5
лом и отходы цинка незагрязненные несортированные	4 62 500 99 20 3	III	Цинк Механические примеси	97,00 3,00
окалина замасленная прокатного производства с содержанием масла 15 % и более	3 51 501 01 39 3	III	Железо+окислы железа Нефтепродукты Вода	55,00 40,00 5,00
отходы минеральных масел моторных	4 06 110 01 31 3	III	Нефтепродукты Вода	98,00 1,10
песок, загрязненный нефтью или нефтепродуктами (содержание нефти или нефтепродуктов 15 % и более)	9 19 201 01 39 3	III	Песок Нефтепродукты Вода	60,00 30,00 10,00
смеси нефтепродуктов отработанных	4 06 300 00 00 0	III	Нефтепродукты Минеральная часть Вода	98,22 0,55 1,23
стружка медная незагрязненная	3 61 212 04 22 3	III	Стружка медная Железо Масла минеральные, вода	98,30 0,20 1,50

Продолжение таблицы 10

1	2	3	4	5
шлам очистки емкостей и трубопроводов от нефти и нефтепродуктов	9 11 200 02 39 3	III	Масло минеральное (нефтепродукты) Вода Песок	50,00 30,00 20,00
лом и отходы хрома и сплавов на его основе в кусковой форме незагрязненные	4 62 800 02 21 3	III	Хром Никель Окись углерода Железо	20,00 25,00 2,00 53,00
лом и отходы, содержащие хром, несортированные	4 62 800 99 20 3	III	Хром	100,00
стружка никеля незагрязненная	3 61 212 12 22 4	IV	Никель Масла минеральные, вода	97,00 3,00

На основании данной таблицы были составлены диаграммы: по классам опасности (рис.10), а также по компонентному составу. На примере ОАО «АВТОВАЗ» рассмотрим наиболее токсичные виды отходов, которые приведены ниже в таблице 11.

Таблица 11 – Отходы ОАО «АВТОВАЗ»

Наименование отхода	Код по ФККО	Класс опасности отхода
1	2	3
отходы вентиляей ртутных	47191000521	1
аккумуляторы свинцовые отработанные в сборе, без электролита	92011002523	3
отходы масел трансформаторных и	47230101312	2
теплонесущих, содержащих галогены		
отходы масел гидравлических, содержащих галогены и потерявших потребительские свойства	4 7230201312	2
лом свинца несортированный	46240003203	3
лом и отходы медные в кусковой форме незагрязненные	46211002213	3
лом и отходы меди несортированные незагрязненные	462110 99203	3
лом и отходы изделий из цинка незагрязненные	4625000153	3
лом и отходы цинка в кусковой форме незагрязненные	4625000223	3
лом и отходы цинка незагрязненные несортированные	4625009923	3
окалина замасленная прокатного производства с содержанием масла 15% и более	35150101393	3

Продолжение таблицы 11

1	2	3
отходы фильтрации смазочно-охлаждающей жидкости при прокате медной катанки	35546511714	4
отходы фильтрации и дистилляции трихлорэтилена при химической чистке спецодежды, загрязненной нефтепродуктами	73953212393	3
отходы, содержащие алюминий (в том числе алюминиевую пыль), несортированные	46220099204	4
песок, загрязненный нефтью или нефтепродуктами (содержание нефти или нефтепродуктов 15% и более)	91920101393	3
- песок, загрязненный нефтью или нефтепродуктами (содержание нефти или нефтепродуктов менее 15%)	91920102394	4
песок, загрязненный при ликвидации проливов лакокрасочных материалов	91930153394	4
эмульсии и эмульсионные смеси для шлифовки металлов отработанные, содержащие масла или нефтепродукты в количестве 15% и более	36122201313	3
стружка медная незагрязненная	36121204223	3
шлам очистки емкостей и трубопроводов от нефти и нефтепродуктов	91120002393	3
шлам металлический при обработке черных металлов резанием, содержащий нефтепродукты 15% и более	36121612393	3

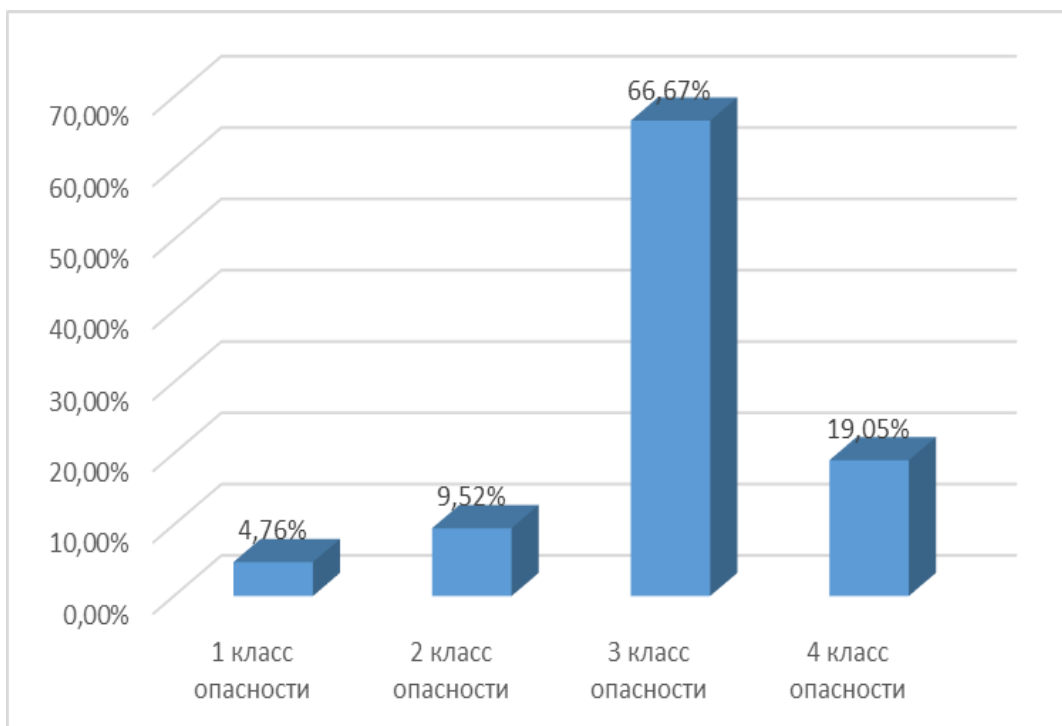


Рисунок 10 – Диаграмма по классам опасности

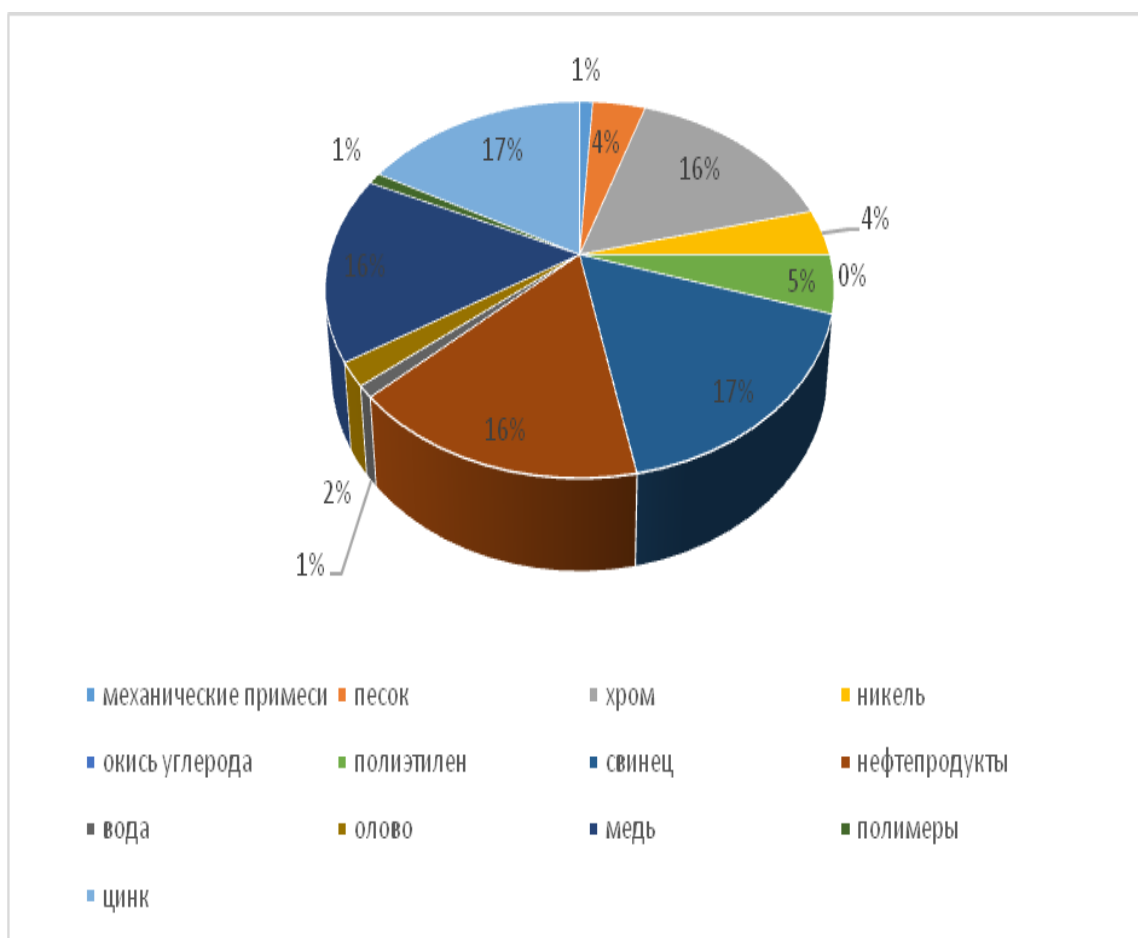


Рисунок 11 – Диаграмма компонентного состава

Как мы видим на рисунке 11, наиболее опасными веществами, входящими в состав отходов, образующихся от машиностроительного предприятия, являются: нефтепродукты и тяжелые металлы.

Один из самых сильных по воздействию химическим загрязнением считается загрязнение тяжелыми металлами (ТМ). К тяжелым металлам относятся более сорока химических элементов периодической системы Д.И. Менделеева, масса атомов которых составляет более пятидесяти атомных единиц [52]. Данная категория элементов активно принимает участие в биологических процессах, входя в состав множества ферментов. Категория «тяжелых металлов» в значительном совпадает с определением «микроэлементы». Поэтому свинец, цинк, кадмий, ртуть, молибден, хром, марганец, никель, олово, кобальт, титан, медь, ванадий считаются тяжелыми металлами.

Тяжелые металлы накапливаются в грунте, в особенности в верхних гумусовых горизонтах, и медленно удаляются при выщелачивании, употреблении растениями, эрозии и дефляции - выдувании почв.

Период полуудаления или же удаления пятидесяти процентов с первоначальной концентрации составляет длительный период: для цинка - от 70 вплоть до 510 лет, для кадмия - от 13 до 110 лет, для меди - от 310 до 1500 лет и для свинца - от 740 до 5900 лет. В гумусовых долях грунта происходит первичная трансформация попавших в нее соединений.

Тяжелые металлы обладают высокой способностью к разнообразным химическим, физико-химическим и биологическим реакциям. Почти все из них обладают переменной валентностью и принимают участие в окислительно-восстановительных процессах. Тяжелые металлы и их соединения, равно как и прочие химические соединения, способны перемещаться и перераспределяться в средах существования, т.е. мигрировать.

Миграция соединений тяжелых металлов совершается в значительной степени в виде органоминеральной составляющей. Доля органических соединений, с которыми соединяются металлы, показана продуктами мик-

робиологической деятельности. Микроорганизмы грунта могут давать устойчивые к ртути популяции, которые превращают металлическую ртуть в токсические для высших организмов вещества. Некоторые водные растения, грибы и бактерии способны аккумулировать ртуть в клетках [49].

Ртуть, свинец, кадмий входят в единый перечень особо значимых загрязняющих элементов окружающей среды, согласованный государствами, входящими в Организации объединенных наций.

Продолжительность пребывания загрязняющих компонентов в грунте значительно выше, чем в других частях биосферы, что приводит к изменению состава и качеств земли равно как динамической системы и в окончательном итоге порождает нарушение равновесия экологических процессов.

В целях ликвидации неразрешенных свалок в территории муниципального округа Тольятти в рамках городской природоохранной программы городского округа Тольятти в 2015-2017 года, утвержденной постановлением мэрии городского округа Тольятти от 13.10.2014 № 3844-п/1, учтено мероприятие: «Ликвидация несанкционированных свалок на территории городского округа».

Ежегодно из бюджета городского округа Тольятти выделяются средства на ликвидацию несанкционированных свалок.

В 2014 году было ликвидировано 17 свалок объемом 1,8 тыс. м. куб. на эти цели потрачено 1 013, 3 тыс. рублей.

В 2015 году было ликвидировано 13 несанкционированных свалок общим объемом отходов 2,87 тыс. м. куб. на эти цели потрачено 3 092, 8 тыс. рублей.

В 2016 году ликвидировано 2 несанкционированные свалки объемом 2,29 м.куб. на сумму 1905,0 тыс. рублей.

В рамках муниципальной программы «Охрана, защита и воспроизводство лесов, расположенных в границах городского округа Тольятти, на 2014-2018 гг.» на территории Тольяттинского лесничества в 2015 г. на ос-

новании муниципального контракта, заключенного с подрядной организацией ООО «СПЕЦСТРОЙ», проведены работы по очистке городских лесов от бытового мусора на площади 233 га.

Однако ликвидировать весь объем свалок бюджету городского округа Тольятти не под силу.

За 2015 г. в ходе реализации комплекса мер ограничительного, предупредительного и профилактического характера, направленных на недопущение и ликвидацию последствий, вызванных несанкционированным размещением отходов производства и потребления на территории городского округа Тольятти было возбуждено 269 дел об административных правонарушениях в соответствии с Законом Самарской области от 01.11.2007 № 115-ГД «Об административных правонарушениях на территории Самарской области» по которым наложено 1 228 300 рублей штрафных санкций.

С целью предотвращения повторного образования несанкционированных свалок, в местах наиболее частого их образования в 2015 году было установлено 30 информационных плакатов, а в 2016 году - 5 плакатов, предупреждающих об ответственности за сброс отходов в несанкционированных местах.

В Тольятти обнаружили 60 несанкционированных свалок. Общий объем мусора - 101 170 м³. Большинство свалок в районе улиц Ботанической, Северной и Вокзальной. За Московским проспектом найдено около 40 000 м³ мусора, сообщила мэрия Тольятти.

Основная масса отходов - строительный и бытовой мусор, железобетонные конструкции, автомобильные шины. На рисунке 12 представлен экологический атлас отбора почв г.о. Тольятти.

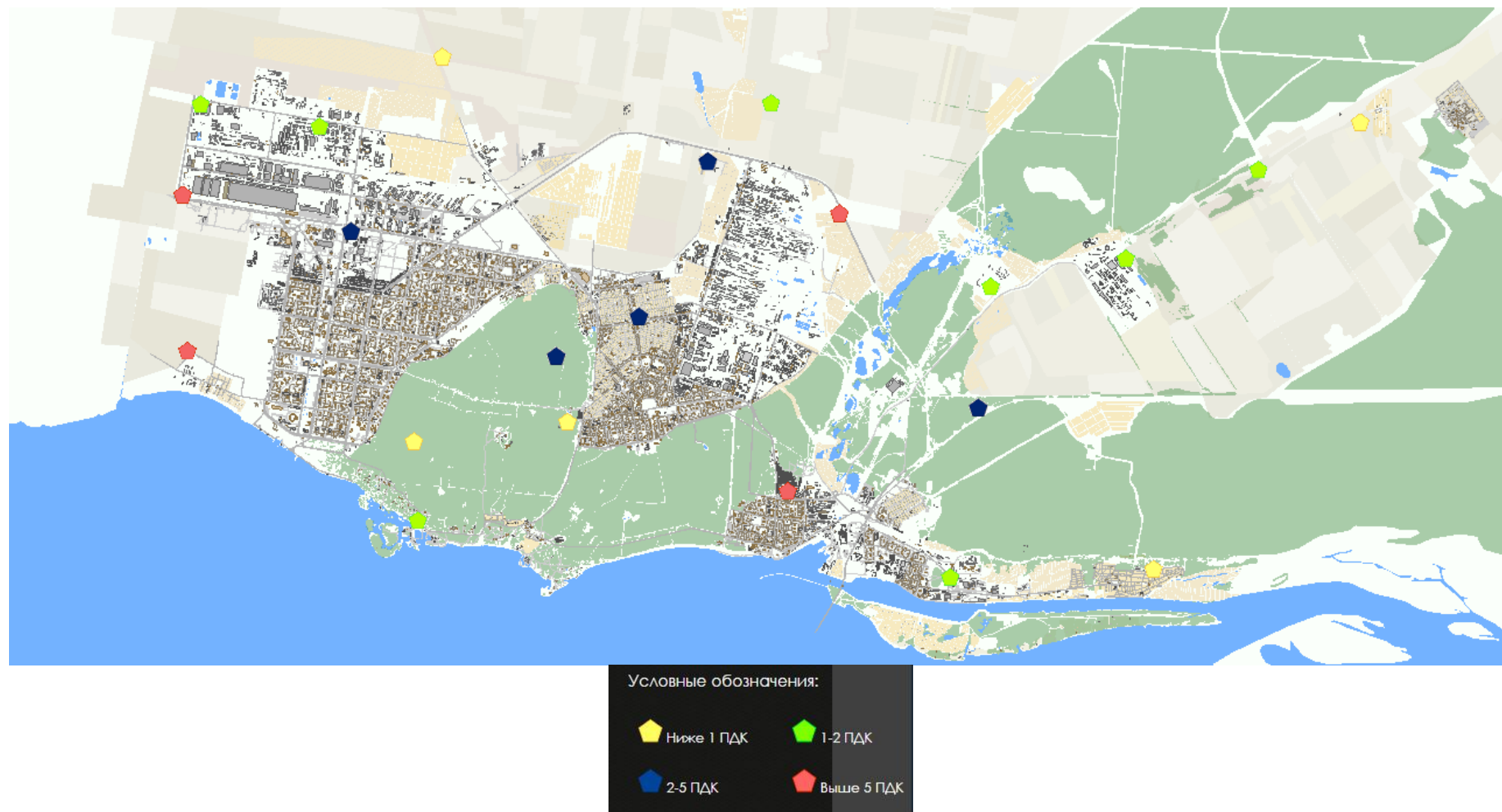


Рисунок 12 – Экологический атлас г.о. Тольятти. Пробы почвы

1.3 Процессы взаимодействия загрязнителей (тяжелых металлов) с почвенными компонентами

Главными процессами, в которые вовлечены ТМ, считаются процессы сорбции, передвижения, изменения, поглощения растениями, выноса в донные воды и включения в биогеохимические круговороты. На взаимодействие тяжелых металлов с почвой оказывают воздействие разнообразные условия. Для почв ТМ, находящихся за пределами области влияния источника выбросов распределяются одинаково. Глубина их проникания в загрязнённых почвах не превосходит 20см, а при большом загрязнении - 160см. Миграционная способность тяжёлых металлов не слишком велика, при кислых реакциях с почвой существует опасность их поступления в виде растворимых конфигураций в грунтовые воды.

Оксиды тяжелых металлов, взаимодействуя с почвенным раствором, растворяются. Далее катионы тяжелых металлов, взаимодействуя с почвенным раствором, входят в взаимодействие с подобными ионами почвенного раствора, равно как H^+ , OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , $H_2PO_4^-$, SO_4^{2-} , NO_3^- , S_2^- , Cl^- и остальные, что способствует образованию соединений различной растворимости [22].

Тяжелые металлы в одной и той же почве находятся в разных формах и могут нести положительный заряд (катионы), либо отрицательный, в случае если являются анионами кислот (хромовой, молибденовой и др.); амфотерные элементы в зависимости от рН грунта могут быть заряжены и положительно, и отрицательно. В почве существуют и нейтральные формы металлов.

Действие кислотности почв в подвижность тяжелых металлов неоднозначно. Хоть при возрастании рН среды подвижность многочисленных тяжелых металлов уменьшается (Fe, Mn, Zn, Co и прочие), существует ряд металлов, подвижность которых при нейтрализации грунта увеличивается. К ним принадлежат молибден и хром, которые способны в слабокислой и щелочной среде формировать растворимые соли. Ртуть и кадмий способны

сохранять мобильность в щелочной среде за счет создания комплексных соединений с органическим веществом почв.

С твердой фазой грунта тяжелые металлы взаимодействуют при специфической и неспецифической адсорбции. Неспецифическая адсорбция тяжелых металлов имеет место при катионном обмене, материальный носитель которого – почвенный поглощающий комплекс (ППК). Величина и сила специфической адсорбции находятся в зависимости от индивидуальных специфик иона.

Важное место в сорбции тяжелых металлов представляют глинистые минералы. Они могут удерживать загрязнители в результате обменного и необменного поглощения. Почвы с тяжелым гранулометрическим составом обладают значительно большей поглощательной способностью, чем легкие грунты [70].

Большой ролью обладает и минералогический состав, так как поглощательная способность у разных минералов различна. По этой причине для почв одинакового гранулометрического состава емкость катионного обмена может очень отличаться. Особенную роль в адсорбции тяжелых металлов представляет илистая фракция почвы, представленная в основном глинистыми минералами. Но не все тяжелые металлы могут впитываться глинистыми минералами. К примеру, свинец и кадмий обладают большие ионы, по этой причине поглощение их глинами малоэффективно.

Наряду с органическим веществом и глинистыми минералами оксиды и гидроксиды Al, Fe и Mn представляют значительную роль в адсорбции ТМ в почвах. Способность связываться оксидами и гидроксидами Al, Fe и Mn установлена для Co, Ni, Zn, Cu, Cd, Mo, Sr, Pb, Sn. По способности адсорбироваться гидроксидами Fe и Al тяжелые металлы формируют ряд селективности: $Pb > Zn > Cd$. Поглощение ТМ гидроксидами находится в зависимости от pH среды. В кислых почвах Fe, Al, Mn присутствуют в подвижном состоянии, а при нейтрализации они преобразуются в нераство-

римые гидроксиды, которые формируют коллоиды, адсорбирующие прочие ТМ из почвенных растворов.

В мобильность ТМ в грунте оказывает воздействие валентность металлов, которая находится в зависимости от окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) почвы. При перемене окислительных условий восстановительными происходит выпадание в осадок Cu, Cr, V. Но возрастает подвижность Fe и Mn возрастает, т.к. двухвалентные ионы данных металлов наиболее подвижны, нежели трехвалентные. Цинк, медь, никель, кобальт и уран подвижны в условиях окисления и весьма слабо мигрируют в восстановительной среде.

1.3.1 Взаимодействие ТМ с органическим веществом почв

Органическое вещество почв является одним из основных факторов, характеризующих поведение тяжелых металлов в грунте и их доступность для растений. Значительная доля тяжелых металлов, попавших в почву, укрепляется в гумусовых горизонтах. При этом они соединяются органическим веществом с образованием как подвижных, так и нерастворимых органоминеральных координационных соединений. В органическом веществе может находиться существенное число ТМ от общего их нахождения в почве.

Органическое вещество обладает значительную катионообменную способность, связанную с наличием в его структуре разных функциональных групп. Гумусовые кислоты допускается расценивать как моно-, билибо полидентатные лиганды с большим набором функциональных групп, характеризующихся разной способностью к связыванию ионов металлов.

Органические соединения в грунте способны создавать с ТМ разнообразные по растворимости сложные комплексы, по этой причине способность почв объединять металлы или содержать их в растворенном варианте сильно зависит от характера и количества органического вещества. Взаимодействие меж гуминовыми веществами и металлами может быть пред-

ставлено с помощью явлений ионного обмена, сорбции в плоскости, коагуляции и пептизации. Главными продуктами взаимодействия считаются простые соли – гуматы и фульваты тяжелых металлов, а кроме того комплексные и внутрикомплексные (хелатные) металлосодержащие соединения [68].

Существенная роль в образовании органо-минеральных комплексов может относиться также электростатическим, водородным взаимосвязям либо межмолекулярным взаимодействиям (силам Вандер-Ваальса). Электростатические и водородные связи принимают участие в образовании внешнесферных комплексов, когда ион металла при взаимодействии с функциональной группой ГК сохраняет собственную гидратную оболочку.

Органические вещества отличаются по способности к взаимодействию с ТМ. Медь, цинк, свинец и марганец формируют сложные комплексы с ГК во много раз лучше, нежели с ФК. Эти две кислоты зачастую обнаруживают наибольшее сходство к Cu и Pb, чем к Fe и Mn.

Металлы, связанные в сложные комплексы с фульвокислотой, наиболее доступны для корней растений, нежели сложные комплексы ТМ с ГК, которые имеют все шансы быть как водно-растворимые, так и нерастворимые. В торфяниках Cu, Zn, Mo и Mn могут очень крепко удерживаться нерастворимыми ГК.

Основными условиями, влияющими на поступление и накопление в растениях ТМ, являются: элемент и его концентрация в почвенном растворе, pH почвы, вид растения. В таблице 12 представлены данные о биологической роли и влиянии ТМ.

Таблица 12 – Биологическая роль и токсикологическое влияние тяжелых металлов

Наименование вещества	Биологическая роль	Воздействие
1	2	3
Свинец	Жизненно необходим для живых организмов.	Излишек свинца в растениях, взаимосвязанный с большой его концентрацией в грунте, ингибирует дыхание и сдерживает ход фотосинтеза, в некоторых случаях приводит к повышению содержания кадмия и уменьшению поступления цинка, кальция, фосфора, серы. Из-за этого уменьшается высокая урожайность растений и стремительно усугубляется свойство изготавливаемого продукта. Внешние признаки неблагоприятного воздействия свинца – возникновение темновато-зеленоватых листочков, скручивание старых листочков, слабая листва. Устойчивость

Продолжение таблицы 12

1	2	3
		<p>растений к его излишку разная: меньше устойчивы злаки, наиболее устойчивы бобковые. По этой причине признаки токсичности у разных культур могут возникнуть при различном валовом содержании свинца в грунте – со ста до пятисот мг/кг. Концентрация металла больше десяти мг/кг высушенного вещества считается токсичной для многих культурных растений</p>
Кадмий	В невысоких концентрациях способен стимулировать увеличение роста определенных животных	<p>Токсичность кадмия для растений выражается в несоблюдении активности ферментов, торможении фотосинтеза, нарушении транспирации, а кроме того ингибировании восстановления NO₂ вплоть до NO. Помимо этого, в метаболизме растений он считается антагонистом ряда компонентов питания (Zn, Cu, Mn, Ni, Se,</p>

Продолжение таблицы 12

1	2	3
		Ca, Mg, P). При токсичном влиянии металла у растений прослеживаются замедление роста, повреждение крупнокорневой системы и хлороз листочков
Цинк	<p>Значительная место в нуклеиновом обмене, процессах транскрипции, стабилизации нуклеиновых кислот, белков и в особенности компонентов биологических мембран, а кроме того в обмене витамина А. Ему принадлежит существенная роль в синтезе нуклеиновых кислот и белка. Цинк присутствует в абсолютно всех двадцати нуклеотидилтрансферазах, а его открытие в обратных транскриптазах позволило определить близкую связь с процессами канцерогенеза. Элемент нужен для стабилизации структуры ДНК, РНК, рибосом, представляет значительную роль в ходе</p>	<p>Повышенные концентрации цинка проявляют токсическое воздействие на живые организмы. У человека они стимулируют тошноту, рвоту, фиброз легких, считается канцерогеном. Излишек цинка в растениях появляется в районах индустриального засорения почв, а кроме того при неверном использовании цинксодержащих удобрений. Но при весьма значительном содержании этого металла в почвах простым симптомом цинкового токсикоза считается хлороз молодых листьев. При избытке его поступлении</p>

Продолжение таблицы 12

1	2	3
	<p>трансляции и незаменим в многочисленных ключевых стадиях экспрессии гена. Цинк найден в составе более двухсот ферментов, имеющих отношение к абсолютно всем 6 классам, в том числе гидролазы, трансферазы, оксидоредуктазы, лиазы, лигазы и изомеразы. Уникальность цинка состоит в том, что ни один компонент не входит в состав подобного числа ферментов и не осуществляет подобных разнообразных физиологических функций.</p>	<p>в растения и образующимся при данном антагонизме с иными компонентами уменьшается усвоение меди и железа и проявляются признаки их недостаточности.</p>
Медь	<p>Один из основных незаменимых компонентов, требуемых для живых организмов. В растениях она активно принимает участие в процессах фотосинтеза, дыхания, возобновления и фиксации азота. Медь вступает в состав целого ряда ферментов-оксидаз – цитохромоксидазы,</p>	<p>Излишек данных элементов, наравне с невысоким содержанием меди в кормах и продуктах кормления, способен определить значительный дефицит последней в организмах человека и животных, что в свою очередность приводит к анемии.</p>

Продолжение таблицы 12

1	2	3
	<p>церулоплазмина, супероксидадисмутазы, уратоксидазы и прочих и принимает участие в биохимических процессах как составная часть ферментов, осуществляющих реакции окисления субстратов молекулярным кислородом.</p>	
<p>Никель</p>	<p>Участие в структурной организации и функционировании главных клеточных компонентов – ДНК, РНК и белка. Наравне с этим он существует и в гормональной регуляции организма. Согласно собственным биохимическим свойствам никель крайне похож с железом и кобальтом.</p>	<p>Токсичность никеля для растений выражается в пресечении процессов фотосинтеза и транспирации, возникновении признаков хлороза листочков. Для животных организмов токсичный эффект элемента сопровождается уменьшением активности ряда металлоферментов, патологией синтеза белка, РНК и ДНК, формированием выраженных дефектов в многочисленных органах и тканях.</p>
<p>Хром</p>	<p>Связь с инсулином в процессах углеводного обмена, участие в структуре и</p>	<p>Токсичное влияние металла зависит с валентности: шестивалентный</p>

Продолжение таблицы 12

1	2	3
	<p>функции нуклеиновых кислот и щитовидной железы. Растительные организмы благоприятно реагируют на занесение хрома при невысоком содержании в грунте доступной формы</p>	<p>катион значительно токсичнее трехвалентного. Признаки токсичности хрома по внешнему виду выражаются в уменьшении темпов роста и формирования растений, увядании надземной части, дефекте корневой системы и хлорозе молодых листочков. Излишек металла в растениях приводит к внезапному уменьшению концентраций многих физиологически значимых элементов, в первую очередь К, Р, Fe, Mn, Cu, В. В организме человека и животных общетоксикологическое, нефротоксическое и гепатотоксическое действие проявляет Cr⁶⁺.</p>

Выводы к главе 1:

В главе дана общая характеристика почвенного покрова территории Самарской области и г.о. Тольятти, географического расположения и описание геологических и почвенных условий.

Морфологический анализ почв исследуемого и фонового участка не выявил видимых признаков их антропогенного изменения или нарушения. Рекреационная дигрессия не выражена. Хорошо развит горизонт подстилки. Почвы средне-суглинистые, свежие, окраска однородная, равномерная, цвет серо-бурый преимущественно темного оттенка, при высыхании светлеет. Почвы хорошо оструктурены, сложение рыхлое. Почвы в целом сохраняют морфологические признаки зональных среднemosных черноземов и серых лесных почв.

Мощность антропогенных поверхностных (мусорных) отложений на участках исследованной свалки составляет 0,1-1,5 м. Проведенный детальный анализ, образующихся отходов от машиностроительной отрасли с учетом основного источника ОАО «АВТОВАЗ» (так как несанкционированная свалка ранее принадлежала заводу) позволил предположить перечень основных компонентов, входящих в состав отложений: нефтепродукты (16%) и тяжелые металлы (свинец 17%, медь 16%, цинк 16%, никель 4%), а так же основной класс опасности компонентов – третий (экосистема возобновляется через 10 лет после устранения источника загрязнения), но присутствуют отходы первого и второго класса опасности, экосистема не восстанавливается.

Описаны процессы взаимодействия загрязнителей (тяжелых металлов) с почвенными компонентами, на основе которых определены показатели необходимые для оценки загрязнения почвы ТМ, такие как рН, органическое вещество, глинистые минералы, оксиды и гидроксиды Al, Fe и Mn.

Описана биологическая роль и воздействие тяжелых металлов на почвенный покров, их токсическое влияние для растений и живых организмов.

На основе представленной информации далее необходимо определить количественный состав тяжелых металлов в почвенном покрове на территории несанкционированной свалки.

ГЛАВА 2 ОЦЕНКА УРОВНЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ В МЕСТАХ НЕСАНКЦИОНИРОВАННЫХ СВАЛОК ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

2.1 Геохимические показатели загрязнения почв тяжелыми металлами

Классификацию почв по степени загрязнения проводят по предельно-допустимым концентрациям (ПДК) химических веществ в почвах и их фоновому содержанию. По степени загрязнения почвы подразделяют:

- 1) сильнозагрязненные - почвы с содержанием загрязняющих веществ в несколько раз превышающих ПДК, такие почвы имеют низкую биологическую продуктивность, существенное изменение физических, химических и биологических характеристик, в результате наблюдается превышение содержания химических веществ в выращиваемых культурах установленных нормы;
- 2) среднезагрязненные - превышение ПДК без особых изменений в составе почв;
- 3) слабозагрязненные - содержание химических веществ в которых не превышает ПДК, но выше естественного фона.

На наличие тяжелых металлов анализировались также пробы на участках определения фонового загрязнения почвы - национальном парке «Самарская Лука». В почвах НП «Самарская Лука» (табл.13) среднее содержание марганца, меди, никеля и кадмия находилось в пределах 0,2 - 1,0 ПДК, цинка и свинца - 1,2-1,5 ПДК. По результатам наблюдений почвы г.о.Самара, фоновых участков и УМН можно отнести к «допустимой» категории загрязнения, суммарный индекс загрязнения почв НП «Самарская Лука» – $Z_{\phi} = 4$.

Таблица 13 – Средние и максимальные концентрации металлов в почве на участках определения фонового загрязнения

	Металл	Среднее содержание		Максимальное содержание	
		В единицах ПДК (ОДК)	В единицах Фона	В единицах ПДК (ОДК)	В единицах Фона
Национальный парк «Самарская Лука» рН ≤ 5,5	Марганец	0,2	0,8	0,2	0,8
	Свинец	1,5	2,5	1,9	3,3
	Кадмий	1,0	1,4	1,6	2,3
	Медь	0,7	2,3	1,1	3,5
	Никель	0,9	1,1	1,8	2,2
	Цинк	1,2	1,7	1,7	2,7
	Алюминий		1,1		1,4

Степень устойчивости почвы к химическим загрязняющим веществам оценивают по отношению к конкретному химическому загрязняющему компоненту или группе веществ, которыми загрязнена исследуемая почва. По степени устойчивости к химическим загрязняющим веществам почвы разделяют: очень устойчивые, среднеустойчивые, малоустойчивые.

Степень устойчивости почвы к химическим загрязняющим веществам характеризуется показателями:

- 1) гумусным состоянием;
- 2) кислотно-основными свойствами;
- 3) окислительно-восстановительными свойствами;
- 4) катионно-обменными свойствами;
- 5) биологической активностью;
- 6) уровнем грунтовых вод;
- 7) долей веществ в почве, находящихся в растворимой форме.

2.1.1 Оценка загрязнения ТМ почвенного покрова

Оценка степени возможного отрицательного влияния на почву, растения, животных и другие живые организмы, загрязняющие вещества подразделяются на три класса (табл.14).

Таблица 14- Оценка загрязнения ТМ почвенного покрова

Класс опасности	Степень опасности	Элементы
I	высокоопасные	мышьяк, кадмий, ртуть, селен, свинец, цинк, фтор, бенз(а)пирен
II	умеренно опасные	бор, кобальт, никель, молибден, медь, сурьма, хром
III	малоопасные	барий, ванадий, вольфрам, марганец, стронций

Гигиеническая оценка опасности загрязнения почвы вредными веществами проводится по ПДК химических веществ в почве. В нормативно-правовой базе установлено ПДК для более 100 веществ в почве и для 70 веществ установлены ориентировочно допустимые концентрации (ОДК).

В процессе проведения оценки опасности загрязнения почв химическими веществами учитывают следующие условия:

- опасность загрязнения выше, чем больше фактические уровни содержания контролируемых веществ в почве (C_i) по сравнению с ПДК;
- опасность загрязнения выше, чем выше класс опасности контролируемых веществ;
- в процессе проведения оценки опасности загрязнения токсикантами необходимо учитывать буферность почвы, влияющую на подвижность химических элементов, что определяет их воздействие на контактирующие среды.

Оценка уровня химического загрязнения почв, как индикаторов неблагоприятного воздействия на здоровье населения проводится по с показателям:

1) коэффициент концентрации химического вещества K_c :

$$K_c = C_i/C_\phi, \quad (1)$$

где C_i – фактическое содержание вещества в почве, мг/кг;

C_ϕ – фоновая концентрация загрязняющего вещества в почве, мг/кг.

2) суммарный показатель загрязнения Z_c , равный сумме коэффициентов концентраций химических элементов:

$$Z_c = \sum K_c - (n - 1), \quad (2)$$

где $K_c > 1$,

n – число учитываемых аномальных элементов.

Характеристика состояния территории проводилась по следующим критериям: площадь нарушенных земель га; параметры нарушения (карьеры, отвалы, терриконы, свалки, их размеры и характер воздействия на территорию).

Для определения фоновых уровней загрязнения были отобраны фоновые пробы почв вне сферы локального антропогенного воздействия. Отбор фоновых проб производился на достаточном удалении от поселений (с наветренной стороны), не менее чем в 500м от автодорог, а так же использовались справочные данные.

2.1.2 Отбор проб почвы для определения загрязняющих химических веществ

Исследовалась одна несанкционированная свалка промышленных отходов машиностроительной отрасли г.о.Тольятти. С глубины 0-5 и 5-20 см было отобрано 25 точечных проб, из которых составлено 5 смешанных проб. Высушенные до воздушно-сухого состояния образцы поступали лабораторию «Утилизация и рециклинг отходов» Института химии и инже-

нерной экологии» ТГУ. В ходе детальных исследований выполнено определение:

- рН потенциометрическим методом, составил 4,8;
- содержания органического вещества и аммонийного азота спектрофотометрическим методом;
- валовых форм Cu, Pb.

Для снижения погрешностей отбор нескольких проб проводился в разных местах объекта исследований. При обследовании почв на загрязняющие вещества отбор проб регламентируется ГОСТ 17.4.4.02-84. Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб. Точечные пробы отбирались ножом из прикопок. В почвах отбирали две пробы. Одну - на глубине 0-5см., а другую - 5-20см. Отбор проводился методом конверта (по углам и в центре - всего 5 точек). Масса объединённой пробы составляла 1 кг. Отобранные пробы нумеровались с указанием порядкового номера, места отбора, рельефа местности, типа почвы; целевого назначения территории, вида загрязнения и даты отбора. Отбор проб почвы и контроль качества почвы производится в соответствии с СанПиН 2.1.7.1287-03 «Санитарно-эпидемиологические требования к качеству почв».

2.1.3 Определение содержания меди в почве

С целью установления содержания меди в грунте использован метод экстракционно-фотометрического определения меди с диэтилдитиокарбаматом свинца. Установление меди в грунте фотометрическим способом базируется на образовании окрашенного растворимого в органических растворителях комплекса иона Cu_{2+} с диэтилдитиокарбаматом свинца.

Стандартный раствор с содержанием меди 1 мг/см^3 (раствор А): 3,928 г сульфата меди ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), включающего 1 г меди, помещают в измерительную пробирку на тысячу $см^3$, растворяют в незначительном количестве бидистиллированной воды, добавляют 5 $см^3$ концентрированной серной кислоты и доводят водою до отметки. Стандартный раствор с содержанием меди 1 мкг/см^3 (раствор Б): 0,5 $см^3$ раствора А с концентрацией

меди 1 мг/см^3 , помещают в измерительную пробирку на пятьсот см^3 и доводят до отметки бидистиллированной водою. Ионы меди очень сорбируются стеклом, поэтому стандартный раствор делают в день использования.

Раствор диэтилдитиокарбамата свинца в CCl_4 : $0,332 \text{ г}$ диэтилдитиокарбамата натрия помещают в делительную воронку в 1 дм^3 и приливают ПЯТЬСОТ см^3 CCl_4 , добавляют $0,243 \text{ г}$ нитрата свинца, растворенного в ПЯТЬДЕСЯТ см^3 бидистиллята и встряхивают в протяжении 5 мин . Уже после разделения фаз низший слой CCl_4 , с растворенным в нем диэтилдитиокарбаматом свинца процеживают в черную склянку. Раствор держат в холодильнике.

Раствор буферный ацетатно-аммонийный с $\text{pH}-4,8$: 108 см^3 98% CH_3COOH и 75 см^3 25% раствора NH_3 прибавляют к $600-700 \text{ см}^3$ бидистиллированной вода, размешивают, меряют pH , и в случае если следует, доводят его до $4,8$ используя 10% раствор уксусной кислоты либо 10% раствор аммиака; после чего доводят объем раствора водою до тысячи см^3 .

Аммоний лимоннокислый трехзамещенный, 5% : 50 г химически чистой соли растворяют в ТЫСЯЧИ см^3 бидистиллированной вода.

Аммиак, водный раствор $1:2$: 250 см^3 концентрированного раствора аммиака перемешивают с пятьюстами см^3 бидистиллированной вода.

Соляная кислота, 1 M : 84 см^3 концентрированной соляной кислоты помещают в измерительную пробирку в тысячу см^3 и доводят до отметки бидистиллированной водою.

Фенолфталеин, спиртовой смесь, $0,1\%$: $0,1 \text{ г}$ фенолфталеина растворяют в 100 см^3 96% этанола.

Построение градуировочного графика

Шкалу стандартных растворов делают в границах от 0 вплоть до 20 мкг Cu . В делительную воронку наливают с бюретки $0; 2; 5; 8; 10; 14; 18; 20 \text{ см}^3$ стандартного раствора Б с содержанием меди 1 мкг/см^3 , добавляют из другой бюретки конкретный объем дистиллированной воды таким образом, чтобы общий объем воды составил двадцать см^3 . Приливают 5 см^3 5%

лимоннокислого аммония и по фенолфталеину нейтрализуют разведённым аммиаком вплоть до розовой окраски (по каплям). Далее в воронку с бюретки приливают пятнадцать см³ раствора диэтилдитиокарбамата свинца в CCl₄ и активно встряхивают в течение ровно 2 мин.. Уже после разделения фаз нижний слой CCl₄, покрашенный в коричневый цвет комплексом меди с диэтилдитиокарбаматом, отфильтровывают посредством складчатый спецфильтр непосредственно в фотометрическую кювету с шириной слоя десять либо двадцать миллиметров.

Сразу же (CCl₄ летуч) определяют оптическую плотность при 436 нм (синий светофильтр) относительно чистейшего CCl₄. Строят калибровочный график, откладывая по оси у оптическую плотность, по оси х – содержание меди в 15 см³ CCl₄ экстракта, мкг.

Выполнение определения

В делительную воронку берут десять-двадцать см³ вытяжки (объем почвенной вытяжки должен быть таким, чтобы оптическая плотность изготовленного раствора попадала в область калибровочный график), приливают 5 см³ 5% лимоннокислого аммония и по фенолфталеину нейтрализуют разбавленным аммиаком вплоть до розовой окраски (по каплям). В случае если экстракт окрашен, возможно применять универсальную индикаторную бумагу. Далее в воронку с бюретки приливают пятнадцать см³ раствора диэтилдитиокарбамата свинца в CCl₄ и активно встряхивают в течение 2 минут. Уже после разделения фаз отфильтровывают нижний слой CCl₄ посредством складчатый спецфильтр в кювету фотоколориметра и определяют оптическую плотность при 436 нм (синий светофильтр) относительно чистейшего CCl₄.

2.1.4 Определение содержания свинца в почве

С целью определения нахождения свинца в грунте применяли метод экстракционно-фотометрического определения свинца с дитизоном. Способ базируется в извлечении соединений элемента из грунта (переведении их в раствор), получении окрашенного комплекса свинца с дитизоном (карми-

ново-красного тона), экстракции его четыреххлористым углеродом и измерении оптической плотности экстракта. Оптимальные условия создания и экстрагирования комплекса рН 8-10.

Стандартный раствор свинца с содержанием элемента 100 мкг/см^3 ; (раствор А): $0,1598 \text{ г}$ нитрата свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ помещают в измерительную пробирку размером 1 дм^3 и доводят до отметки бидистиллированной водою. Стандартный раствор свинца с содержанием элемента 1 мкг/см^3 (раствор Б): в мерную пробирку размером 100 см^3 помещают 1 см^3 стандартного раствора свинца (раствор А) и доводят объем до отметки бидистиллированной водою. Смесь делают в день выполнения анализа. Раствор дитизона в четыреххлористом углероде с массовой частью $0,05\%$ (основной): 50 мг дитизона помещают в делительную воронку размером 250 см^3 , приливают 100 см^3 CCl_4 и растворяют активным встряхиванием, далее приливают 100 см^3 $0,1\%$ раствора аммиака и встряхивают 2-3 минуты. Дитизон переходит в неорганическую фазу, окрашивая аммиачный раствор в ярко-оранжевый цвет. Уже после разделения фаз устраняют органический слой, а аммиачный раствор дитизона промывают некоторое количество раз маленькими дозами (по $5-10 \text{ см}^3$) очищенным четыреххлористым углеродом вплоть до появления зеленоватой окраски. К полученному аммиачному раствору дитизона приливают $2,5 \text{ см}^3$ разведённого раствора серной кислоты (1:5), встряхивают и добавляют 100 см^3 чистого четыреххлористого углерода и вновь встряхивают. Органическую фазу сливают в очищенную делительную воронку и промывают несколько раз бидистиллированной водою вплоть до нейтральной реакции среды водного слоя по индикаторной бумаге. Раствор дитизона процеживают в черную склянку и держат в холодильнике.

Рабочий $0,001\%$ раствор дитизона делают в день выполнения анализа: 10 см^3 основного раствора дитизона помещают в измерительную пробирку объемом 500 см^3 и доводят до отметки четыреххлористым углеродом.

Аммоний лимоннокислый, 10% раствор: пятьдесят г аммония лимонно-кислого трехзамещенного растворяют в 450 см³ бидистиллированной воде. Полученный раствор чистят 0,02% раствором дитизона в ССl₄ до тех пор, пока расцветка органической фазы не прекратит меняться. Раствор держат в полиэтиленовой посуде. Аммиак, раствор в бидистиллированной воде, 10%: 400 см³ водного 25% раствора аммиака наливают в пробирку в 1 дм³, доводят объем до отметки бидистиллированной водою. Полученный раствор чистят 0,02% раствором дитизона в ССl₄ до тех пор, пока расцветка органической фазы не прекратит меняться. Раствор держат в полиэтиленовой посуде.

Соляная кислота, 0,02 М раствор в бидистиллированной воде: 1,64 см³ концентрированной соляной кислоты (d=1,19) помещают в измерительную пробирку в 1000 см³ и доводят до отметки бидистиллированной водою.

Индикатор тимоловый синий, 1%: 1 г индикатора растворяют в 99 см³ бидистиллированной воды.

Серная кислота, раствор в бидистиллированной воде 1:5 по объему: к пятисам см³ бидистиллированной воды в термостойкой посуде аккуратно прибавляют сто см³ концентрированной серной кислоты.

Желтая кровяная соль, 10% раствор: пятьдесят г K₄Fe(CN)₆·3H₂O растворяют в 450 см³ бидистиллированной воды. Приобретенный раствор чистят 0,02% раствором дитизона в ССl₄ до тех пор, пока расцветка органической фазы не прекратит меняться. Раствор держат в полиэтиленовой посуде.

Приготовление почвенной вытяжки

С целью извлечения кислоторастворимых форм свинца с некарбонатных, дерново-подзолистых оснований используют 1 М HCl либо 1 М HNO₃. Соотношение среди почвы и раствора 1:10, период экстракции 1 час при взбалтывании в ротаторе либо настаивание в течение суток. Полученную

суспензию процеживают посредством складчатый спецфильтр, первоначальные порции фильтрата отбрасывают.

Построение градуировочного графика

В делительные воронки помещают 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см³ стандартного раствора сопоставления свинца с концентрацией десять мкг/см³ (раствор Б) (содержание свинца составляет, в соответствии с этим, 0; 5,0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0 мкг), уравнивают растворы до объема 5 см³ бидистиллированной водой, прибавляют по 5 см³ 10% раствора лимоннокислого аммония и нейтрализуют аммиаком вплоть до рН 9 по индикаторной бумаге. Далее приливают 1 см³ 5% раствора желтой кровяной соли, 5 см³ 0,001% раствора дитизона в СС₁₄ и встряхивают. Органические фазы сливают в измерительные пробирки размером двадцать пять см³. Экстрагирование повторяют вплоть до остановки изменения окраски раствора дитизона (расцветка должна остаться зеленоватой). Пробирки доводят до отметки четыреххлористым углеродом. Оптическую плотность измеряют при длине волны 520 нм либо зеленом светофильтре сравнительно чистого СС₁₄, кюветка 10 или 20 миллиметров. Строят калибровочный график, откладывая по оси У оптическую плотность, по оси Х – содержание свинца в двадцать пять см.

Выполнение определения

В делительную воронку размером сто см³ помещают аликвоту почвенной вытяжки двадцать пять см³, приливают десять см³ 10% раствора лимоннокислого аммония и 1-2 капли индикатора тимолового синего и нейтрализуют 10% раствором аммиака вплоть до рН 9-10 (синяя окраска индикатора) либо по универсальной индикаторной бумаге. Далее прибавляют 5 см³ 0,001% раствора дитизона в СС₁₄ и встряхивают. Уже после разделения фаз экстракт сливают в иную делительную воронку. Экстрагирование повторяют вплоть до остановки перемены окраски раствора дитизона. Все без исключения экстракты соединяют. В делительную воронку с объединенными вытяжками приливают десять см³ 0,02 М НСl и взбаври-

вают, для того чтобы рекстрагировать металл в гидрофитную фазу. Водяной смесь выносят в третью делительную воронку. Органическую фазу промывают бидистиллированной водой. Промывную воду присоединяют к водному раствору в третьей воронке.

К водному раствору свинца приливают 5 см^3 10% лимоннокислого аммония и нейтрализуют аммиаком вплоть до рН 9-10.

На рисунках 13 - 15 представлены последовательности проведения эксперимента по определению содержания свинца и меди в почве.

Метод экстракционно-фотометрического определения меди с диэтилдитиокарбаматом свинца

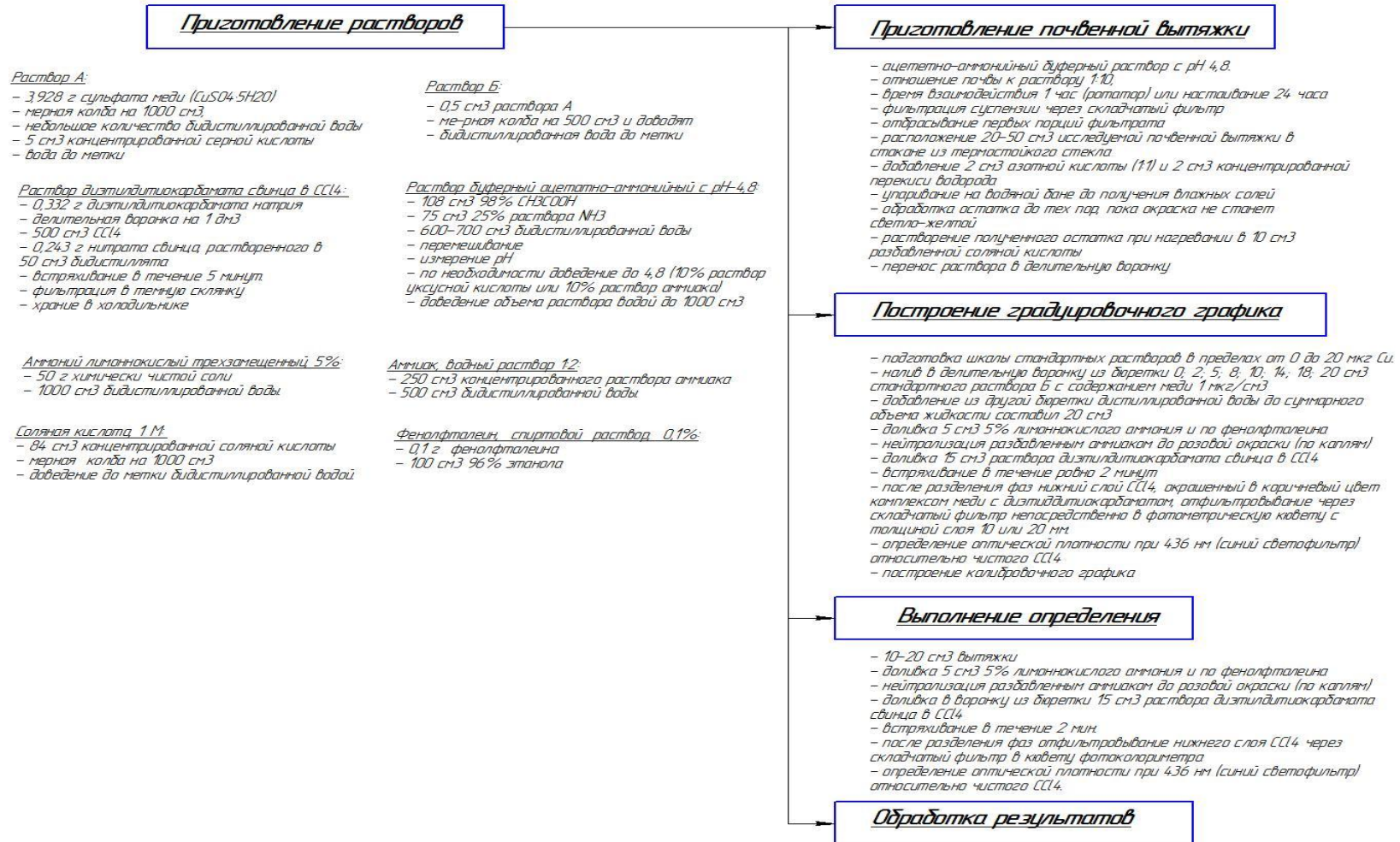


Рисунок 13 – Метод экстракционно-фотометрического определения меди

Метод экстракционно-фотометрического определения свинца с дитизоном

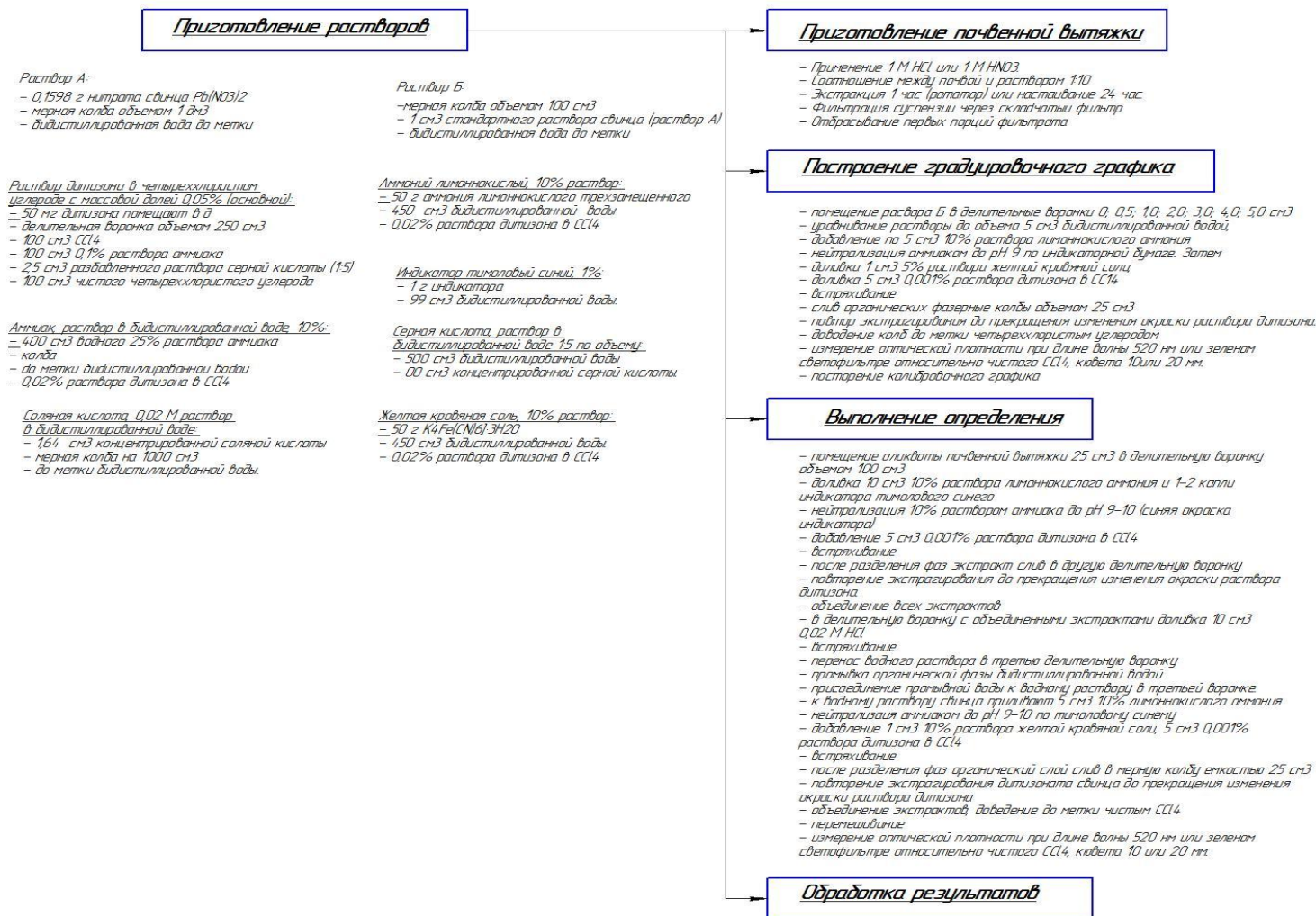


Рисунок 14 – Метод экстракционно-фотометрического определения свинца

Проведение эксперимента



Рисунок 15 – Фотографии последовательности проведения эксперимента

Таблица 15 - Результаты эксперимента

Свинец	Справочные	Исследуемого участка		фоновая
		0-5	5-20	
Глубина, см				
Частота поглощения:	0,680	0,280	0,282	0,114
Концентрация, мг/кг	26,3	7,5	11,8	11,6

Градуировка

$$C=2 \quad A=0,037$$

$$C=5 \quad A=0,075$$

$$C=10 \quad A=0,213$$

$$C=15 \quad A=0,409$$

$$C=20 \quad A=0,543$$

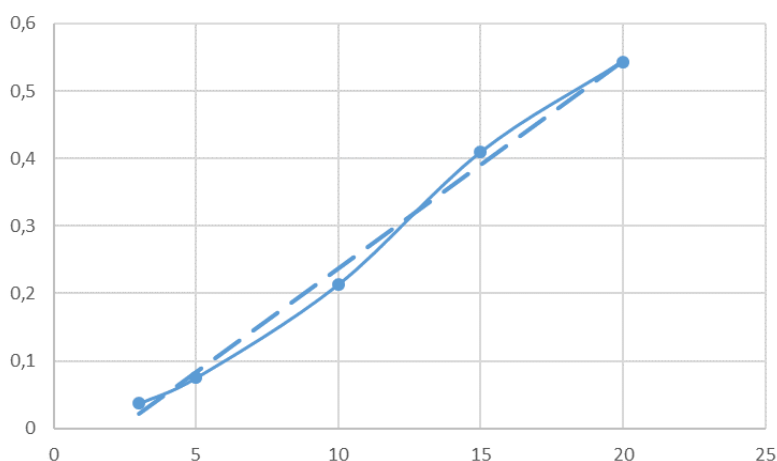


Рисунок 16 – Градуировочный график по свинцу

$$C_1=100 \cdot 3/25=12$$

$$C_2=100 \cdot 5/25=20$$

$$C_3=100 \cdot 10/25=40$$

$$C_4=100 \cdot 15/25=60$$

$$C_5=100 \cdot 20/25=80$$

Из полученных четырех значений концентраций исследуемого раствора вычисляем среднее арифметическое значение $C_{\text{иссл. ср.}}$ (мг/кг).

$$C_{\text{иссл. ср.}}=(12+20+40+60+80)/5=42,4$$

Градуировка

$$C=17,6 \quad A=0,231$$

$$C=21,8 \quad A=0,425$$

$$C=28,2 \quad A=0,703$$

$$C=32,1 \quad A=0,854$$

$$C=47,9 \quad A=0,947$$

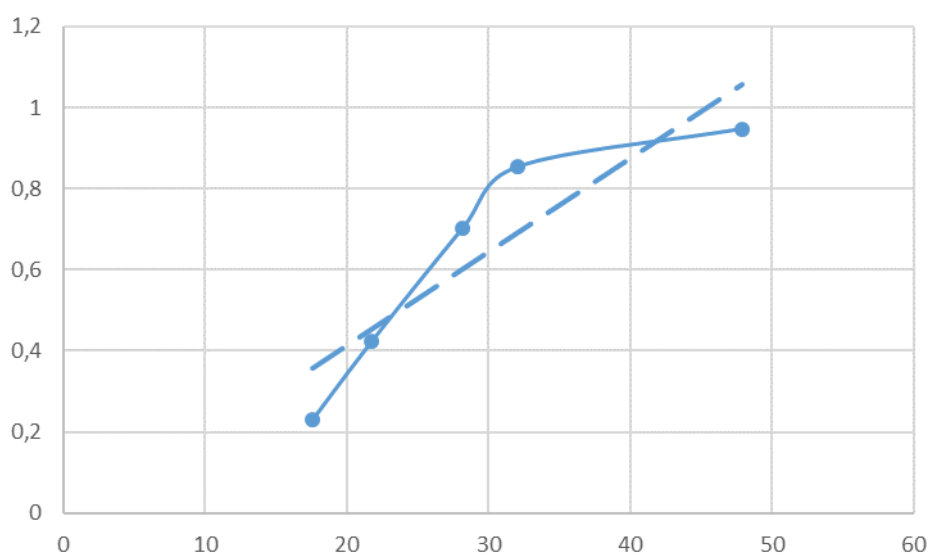


Рисунок 17 – Градуировочный график по меди

$$C_1=100 \cdot 17,6/25=70,4$$

$$C_2=100 \cdot 21,8/25=87,2$$

$$C_3=100 \cdot 28,2/25=112,8$$

$$C_4=100 \cdot 32,1/25=128,4$$

$$C_5=100 \cdot 47,9/25=191,6$$

Из полученных четырех значений концентраций исследуемого раствора вычисляем среднее арифметическое значение $C_{\text{иссл. ср.}}$ (мг/кг).

$$C_{\text{иссл. ср.}}=(70,4+87,2+112,8+128,4+191,6)/5=118,08 \text{ мг/кг}$$

Определение кислотности методом потенциометрического титрования

Методика работы. Пробу кислого стока (объем задается преподавателем) поместить в стеклянный стаканчик, разбавить дистиллированной водой до $\frac{1}{2}$ объема стакана. Два электрода (электрод сравнения и индикаторный)

торный) погрузить в раствор и зафиксировать по шкале или табло ионометра (рН-метра) значение рН раствора до начала титрования.

Так как $pH=4,8$, кислотность почвы характеризуется как «кислая», концентрация ионов водорода составляет 10^{-5} г/л

Таблица 16 – Результаты расчета суммарного показателя загрязнения

Показатель	Pb	Cu	Ni	Zn	Cr
Фактическое содержание вещества в почве, мг/кг	42,4	118,08	123	131	43
Фоновая концентрация загрязняющего вещества в почве, мг/кг.	18	18	40	58	12
Коэффициент токсичности K_T	1,5	1	1,5	1,5	1,5
Коэффициент концентрации химического вещества K_c	2,36	6,56	3,08	2,26	3,58
Суммарный показатель загрязнения Z_c	19,48				

$16 < Z_{c \text{ ток}} < 32$, следовательно, категория загрязнения почв по ориентировочной оценочной шкале опасности загрязнения почв по суммарному показателю загрязнения (Z_c) – «умеренно опасная»: содержание химических веществ в почве превышает их ПДК при лимитирующем общесанитарном, миграционном водном и воздушном показателях вредности, но ниже допустимого уровня по транслокационному показателю, территорию можно использовать под любые культуры, при условии контроля их качества но необходимо обеспечить контроль уровня воздействия источников загрязнения почвы и доступности токсикантов для растений (известкование, внесение минеральных удобрений).

Если оценить степень загрязнения по МУ 2.1.7.730-99 согласно таблице 10. По свинцу, меди, цинку – 1 уровень - допустимый, по никелю – по никелю – 2 уровень – допустимый. Экспериментальная часть по никелю

и цинку не проводилась, данные использовались из подобных исследований.

Таблица 17 - Степень загрязнения почв тяжелыми металлами (МУ 2.1.7.730-99)

Элемент	Содержание (мг/кг), соответствующее уровню загрязнения				
	1-й уровень допустимый	2-й уровень низкий	3-й уровень средний	4-й уровень высокий	5-й уровень очень высокий
Кадмий	< ПДК	от 1 до 3 ПДК	от 3 до 5 ПДК	от 5 до 20 ПДК	> 20 ПДК
Свинец	<65	65-130	130-250	250-600	>600
Ртуть	<2,1	2,1-3	3-5	5-10	>10
Мышьяк	<10	10-20	20-30	30-50	>50
Цинк	<220	220-450	450-900	900-1800	>1800
Медь	<132	132-200	200-300	300-500	>500
Никель	<80	80-160	160-240	240-500	>500
Суммарный индекс (Zc)	<8ед	8-16 ед.	16-32 ед.	32-128 ед.	>128 ед.
Ср. превышение ПДК (ОДК)	1	2	3	6	>6

Исследуемая территория относится к почвам с низким уровнем загрязнения.

2.2 Меры борьбы с загрязнением почв

К механическим методам обезвреживания ТМ принадлежат:

- удаление верхнего, более грязного слоя грунта и его погребение. Японские ученые советуют осуществлять данное действие при загрязнении грунта кадмием более 20 мг/кг;
- перемешивание верхнего загрязненного слоя с экологически чистой почвой.

Нанесение в загрязненную почву пласта очищенной плодородной земли мощностью вплоть до 10 см либо почвы. Метод способен быть результативен в зоне промывного водного режима. В почвах с непромывным водным режимом благоприятный результат прослеживается только первоначальные 4-5 лет, а далее зачастую следует повторное загрязнение почв в следствии повторного засоления солями загрязняющих компонентов. Состояние налаживали созданием двухслойного покрова: насыпали прослойка карбонатного суглинка мощностью десять-пятнадцать см с целью формирования экрана и охраны вышележащего насыпного гумусированного слоя.

Химические методы инактивации ТМ базируются на переводе данных элементов в неподвижные соединения. Чаще всего в свойстве мелиоранта применяется известь. Известкование кислых почв предоставляет благоприятный результат для инактивации ТМ, т. к. из-за возрастания рН ТМ падают с почвенного раствора в осадок в виде гидроксидов, карбонатов, фосфатов, снижается подвижность Hg, Cd, Zn, Cu, Ni и т.д. Помимо этого, Ca²⁺ считается антагонистом многочисленных ТМ, и по этой причине он уменьшает их приток в растения. Но металлы, находящиеся там в грунте в форме высокомолекулярных органических хелатов, имеют все шансы быть довольно растворимыми в том числе и уже после сильного известкования. Кроме того существуют сведения о повышении накопления Cr в растениях гороха при известковании. Проведение известкования ре-

комендовано, в случае если содержание кадмия в грунте менее ДВАДЦАТЫЙ мг/кг.

Дозы извести, подходящие при химической мелиорации кислых почв, для загрязненных тяжелыми металлами территорий малоэффективны. На загрязненных почвах следует вводить наиболее высокие дозы извести, нежели в быкновенных. В зависимости от гранулометрического состава и кислотности почв дозы внесения извести для дерново-подзолистых и сероватых лесных почв изменяются в обширных промежутках.

Ценным мелиорантом в загрязненных ТМ почвах считается органоминеральный сапропель. Высокое содержание органического элемента, глинистых минералов и извести дает возможность перевести тяжелые металлы в недостижимые для растений формы. Введение сапропеля в дозе пятнадцати т/га уменьшало содержание ТМ в растениях в 2-3 раза.

В качестве мелиорантов кроме того применяются растворимые соли ортофосфорной кислоты, сера, силикаты и гидросиликаты, меркапто-8-триазин, ионообменные смолы и цеолиты. Фосфаты многочисленных ТМ малорастворимы, и в этом базируется использование фосфорных удобрений с целью инактивации ТМ. Добавление серы в почву приводило к связыванию ртути. Результативно введение в почву ионообменных смол в виде гранулята либо порошка, включающих карбоксильную и гидроксильную группы в H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ формах.

Подтверждена результативность естественных и ненатуральных цеолитов в качестве детоксикантов ТМ. Цеолиты равно как ёмкие катионообменники готовы обменно захватить более мобильную часть загрязнителей, предотвращая их поток в растения. Но поступление в растения анионной формы металлов никак не уменьшается. Помимо этого, существуют сведения о росте нахождения валовых форм никеля, цинка, хрома и подвижных форм меди, цинка, никеля и кадмия при внесении цеолита в почву. В ряде ситуации, невзирая на большие дозы цеолитов (вплоть до 80 т/га) никак не получилось получить экологически безопасной продукта.

Один из подходов по вопросу санации почв базируется в закреплении тяжелых металлов в почвах при применении взаимодействия комплексообразования с гуминовыми кислотами. Известно и применение для этих целей торфа, коричневого угля, которые в то же время считаются источниками гуминовых кислот.

Существуют кроме того методы, нацеленные на устранение ТМ с верхнего корнеобитаемого слоя грунта. К ним принадлежат промывка загрязненной земли разными экстрагентами, мелиорация и фитомелиорация.

С целью промывки загрязненных ТМ почв применяются слабые растворы соляной и серной кислот, хлоридов алюминия и железа и ЭДТА. ТМ были больше подвижны при вымывании раствором солей алюминия и железа, нежели при применении раствора серной кислоты. При промывке почв данными реагентами отслеживалась миграция ТМ с промывными водами и подкисление почв. Значительная степень извлечения ТМ с грунта (вплоть до 90% и более) замечена при промывке ЭДТА, однако при применении данного экстрагента необходимо принимать во внимание сущность карбонатов, т.к. в разжижение кальцита может тратиться до 90% привнесенной ЭДТА. Повышение концентрации ЭДТА увеличивает результативность удаления ТМ. Но при применении данного метода имеется угроза засорения донных вод.

В последнее время был изобретен новейший метод очищения осадков с ТМ – электромелиорация. Он базируется на осаждении соединений ТМ, находящихся в проводящем растворе в катоде либо аноде (в зависимости от знака заряда иона). Опытные результаты выявили, то что Zn, Cu, Cr, Cd, Pb имеют все шансы быть уничтожены с искусственно загрязненного песка с отдачей наиболее 90%. Результативность очищения находится в зависимости от продолжительности обрабатывания. За 7 суток мелиорации для меди и хрома была достигнута результативность удаления 90%. Помимо этого, на результативность очищения оказывает большое влияние реакция среды и местные условия (расстояние с анионообменной оболочкой и коли-

чество металла, высвобождаемое разными фракциями грунта). Более значимыми элементами почв, воздействующими на процесс очищения, считаются органическое вещество, оксиды железа и глинистые минералы. С целью увеличения экстракции в почву прибавляют ЭДТА либо уксусную кислоту. При прибавлении ЭДТА результативность очищения доходит до ста процентов. Но электромелиорация считается крайне дорогим методом, и преимущество отдается фитомелиорации.

Фитомелиорация базируется на применении выноса химических компонентов растениями. Для данной миссии применяются растения, умеющие собирать ТМ в крупных долях (гипераккумулянты). В качестве подобных растений иностранными учеными советуются *Thlaspi caerulescens*, *Cardaminopsis halleri*, *Alyssum tenium*, *A. lesbiacum*, *A. murale*. Для вышеупомянутых растений вынесение цинка с 1 га составил соответственно: 24-43 килограмм, 7,8 килограмм; 4,7 килограмм; 4,0 килограмм; 3,6 килограмм, тогда равно как для рапса масличного данная величина является 0,5 килограмм, а у редиса 0,2 килограмм. *Thlaspi caerulescens* кроме того способен собирать огромное количество кадмия. При заготовке биомассы растений *Thlaspi caerulescens* выноска цинка способен составить 60 кг/га, а кадмия—8,4 кг/га. Рекомендовано кроме того применять *Vasora tompnieri*, способное собирать кадмий, медь, хром, марганец и свинец, для мелиорирования индустриально зашлакованных переувлажненных территорий. Согласно сведениям болгарских ученых, конопля выносит значительно больше Pb, Cd, Cu и Zn согласно сопоставлению с иными культурами. Введение в четырехполье конопли давало обеспечение существенное сокращение засорения грунта тяжелыми металлами. Существенные количества цинка и меди способен собирать эспарцет, который кроме того рекомендован для очищения почв от ТМ.

На практике методы обезвреживания ТМ используются, равно как принцип, в комплексе. Таким образом, к примеру, японскими учеными уже после помывки загрязненных почв производилось введение мелиорантов,

снижающих подвижность ТМ. Кроме того, при применении механических и химических методов инактивации ТМ рекомендовано осуществление агротехнических мероприятий.

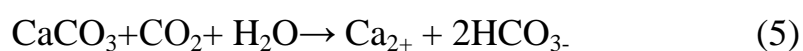
Меры борьбы с засорением почв радионуклидами в подавляющем большинстве случаев подобны мероприятиям по обезвреживанию ТМ.

Для избежания передвижения ТМ и засорения ими соседственных сред разумно применять физические препятствия. С целью обособленности применяются препятствия с железа, цемента либо попросту почвы. С целью уменьшения быстроты перемещения воды в качестве горизонтальных барьеров имеют все шансы быть применены искусственные мембраны. Кроме этого, в определенных государствах применяется способ затвердевания, заключающийся в внесение в основу элементов, способных к последующей полимеризации: битума либо цемента. Данный способ применяется равно как *in situ*, так и *ex situ*. Применение *in situ* лучше, но, не всегда допустимо с- из-за плотных пород либо больших валунов . В качестве способа конструктивной изоляции загрязнённых почв может использоваться витрификация. Обычно витрификация почв — это нагрев до весьма значительных температур (2000°) с помощью пропускания электрического тока. Из-за невысокой электропроводности в сухом состоянии земля очень нагревается, преобразуясь в стеклоподобное тело. Кроме электричества для разогрева имелось предложено применять энергию микроволн. Элементы грунта с диэлектрическими особенностями весьма стремительно прогреваются, делаясь средоточиями витрификации. Улучшить процедура возможно внедрением стержней с использованного материала-диэлектрика, к примеру, графита.

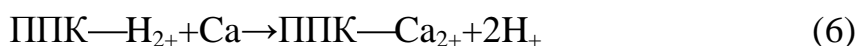
Достижения в ремедиации дали возможность существенно повысить площади и сдвинуть фокус с изначального восстановления в биоразнообразии и зоны обитания животных. Невзирая на результат в ремедиации, в том числе и через многие года концентрации металлов остаются критиче-

ски высокими и удерживают опасность потенциальной токсичности, в особенности в землях с кислыми почвами ($pH < 5$).

При отображении почвенных взаимодействий извести возможно сформировать концептуальную модель, содержащую разнообразные фазы: твёрдые частички грунта с катионно-обменными свойствами, частички кальцита извести, газовую фазу почв и почвенный раствор. При растворении известняка могут одновременно проходить реакции:



Выделившийся кальций может войти в ППК по реакции замещения:



Модель, описывающая растворение кальцита в почве:

1. Растворение кальцита в воде.
2. Катионно - обменные реакции кальция.
3. Вымывание / аккумуляция растворённых компонентов.
4. Равновесная система $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$.

В рассматриваемой модификации используется ряд допущений: не предусматриваются обменные взаимодействия ППК с K^+ , Na^+ , Mg^{2+} либо NH_4^+ , выветривание силикатов, либо преобразование азота. Обменные реакции с иными основными катионами, аналогичными Ca^{2+} , в предизвесткованной условия оказывают существенное воздействие, но уже после внесения извести их воздействие пренебрежимо мало. Как установлено, в кислых почвах существенную долю ЕКО способен составлять Al^{3+} , и кинетика его обмена в грунте существенно отличается от кинетики H^+ . При моделировании такое предусматриваются внедрением новейшей переменной – обменной кислотности, X , содержащей концентрации и H^+ , и Al^{3+} . В модели кроме того никак не предусматривается биологическое употребление Ca^{2+} , а роль ЕКО берется постоянным.

Изменение состава почвенного раствора и состава ППК отображает система 2-ух дифференциальных уравнений. В рамках рассматриваемой модели, в системе ППК—раствор одним-единственным катионом считается Ca_{2+} , а сосредоточение H^+ рассматривается как подчиняющийся параметр с кислотно-нейтрализующей способности.

Для ликвидации уже существующего загрязнения и обезвреживания ТМ имеется много способов, которые можно объединить в следующие группы: механические, химические и агротехнические.

Программа ремедиации может состоять из следующих этапов:

1. Внесение 10 т/га доломита для повышения критически низких значений рН ~5 единиц рН – и в тоже время снижения биодоступности металлов.

2. Внесение минеральных удобрений с соотношением 6N 24P 24K дозой 390-400 кг/га спустя несколько недель после известкования.

3. Посев семенной смеси, состоящей на 75% из злаков: полевицы гигантской (*Agrostis gigantea*), овсяницы красной (*Festuca rubra*), тимофеевки луговой (*Phleum pratense*), мятликов сплюснутого и лугового (*Poa compressa*, *Poa pratensis*) и на 25% бобовых: лядвенца рогатого (*Lotus corniculatus*) и клевера гибридного (*Trifolium hybridum*) с нормой высева 30-50 кг/га, в середине-конце августа.

4. Посадка деревьев и кустарников спустя 1-2 года после известкования.

На рисунке 18 представлены способы обезвреживания тяжелых металлов в почве.

Способы обезвреживания тяжелых металлов в почве

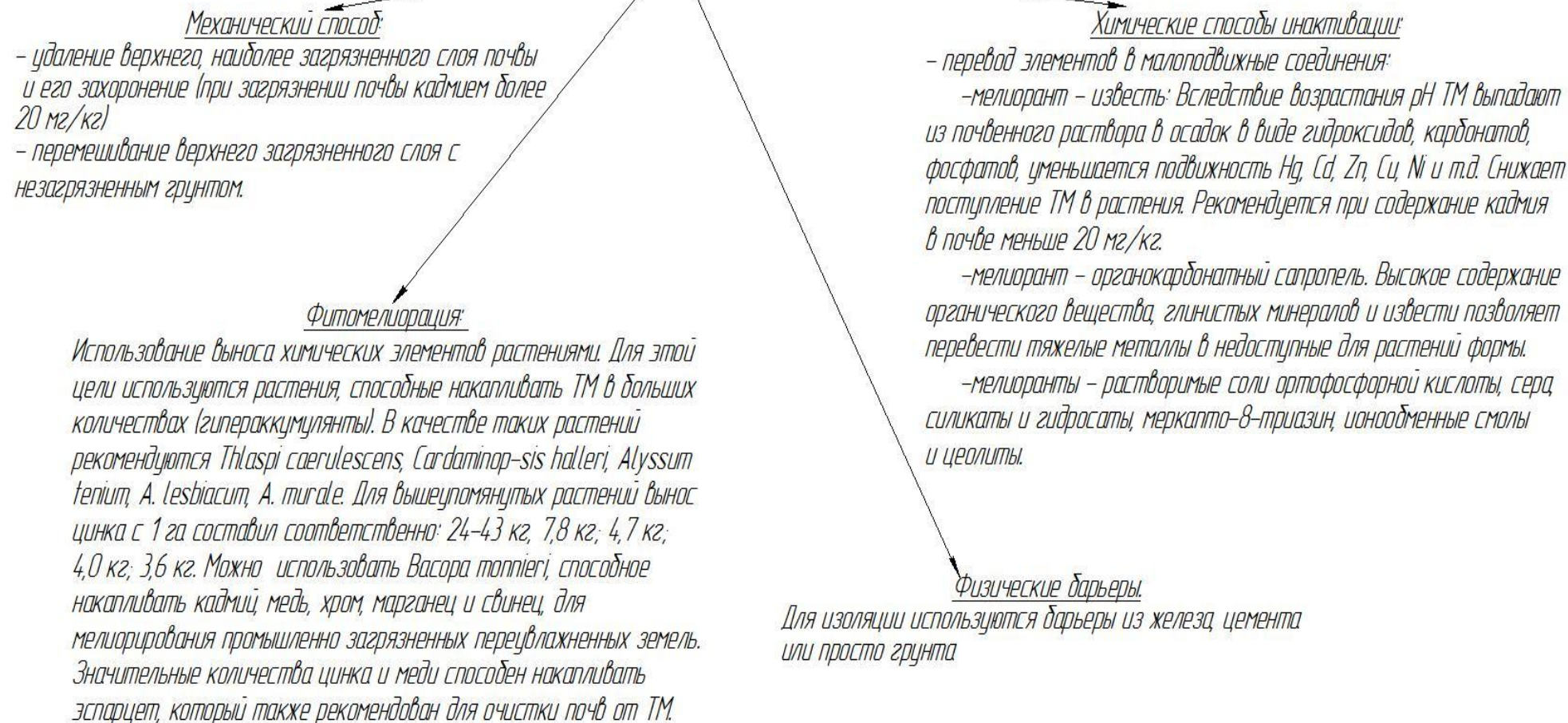


Рисунок 18 – Способы обезвреживания тяжелых металлов в почве

Выводы к 2 главе:

Для оценки опасности загрязнения почв химическими веществами проведена серия экспериментов, основанных на стандартизованных методиках на определение содержания меди и свинца в почве, а так же кислотности почвы, на основе полученных данных получили категорию опасности – умеренную, что в дальнейшем определило перечень мероприятий для ремедиации почвы на исследуемом участке. Предложен способ ремедиации основанный на фиторемедиации, как наиболее эффективный и изоляция объекта на основе физических барьеров из железа, цемента или простого грунта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Почвы под влиянием несанкционированных свалок бытовых отходов преобразуются в антропогенно-измененные почвы, которые могут быть либо визуально слабо нарушенными, либо превращаются в природно-техногенные почвоподобные субстраты, сложенные разнородными искусственными компонентами и органо-минеральной (почвенной) массой.

2. Высокие концентрации органического вещества (от 5-6 до 10-12 %), аммонийного азота (свыше 40-50 мг/кг), валовых фосфора и серы (свыше 500 мг/кг) (10 мг/кг) могут служить геохимическими индикаторами бытового органического загрязнения почв.

3. Мощность антропогенных поверхностных (мусорных) отложений на участках исследованной свалки составляет 0,1-1,5 м. Проведенный детальный анализ, образующихся отходов от машиностроительной отрасли с учетом основного источника ОАО «АВТОВАЗ» (так как несанкционированная свалка ранее принадлежала заводу) позволил предположить перечень основных компонентов, входящих в состав отложений: нефтепродукты (16%) и тяжелые металлы (свинец 17%, медь 16%, цинк 16%, никель 4%), а так же основной класс опасности компонентов – третий (экосистема возобновляется через 10 лет после устранения источника загрязнения), но присутствуют отходы первого и второго класса опасности, экосистема не восстанавливается.

4. Описаны процессы взаимодействия загрязнителей (тяжелых металлов) с почвенными компонентами, на основе которых определены показатели необходимые для оценки загрязнения почвы ТМ, такие как рН, органическое вещество, глинистые минералы, оксиды и гидроксиды Al, Fe и Mn.

5. Описана биологическая роль и воздействие тяжелых металлов на почвенный покров, их токсическое влияние для растений и живых организмов.

6. Гетерогенная смесь бытового мусора на несанкционированных свалках загрязняет почвы тяжелыми металлами, в особенности цинком, медью, свинцом, кадмием, хромом, что подтверждает как теоретический анализ, основанный на компонентном составе отходов от машиностроительных предприятий и экспериментальный. Проведен расчет суммарного показателя загрязнения исследуемого участка на основе данных эксперимента, который определяет уровень загрязнения умеренной категорией загрязнения почв ($Z_c=16-32$), кислотность почвы характеризуется как «кислая».

7. На основе теоретических, экспериментальных и расчетных данных предложена программа ремедиации почвы на исследуемом участке, основу которой составляет метод фиторемедиации, как наиболее эффективный, как с позиции снижения тяжелых металлов в почве, так и с экономической точки зрения.

Результаты исследования в дальнейшем позволят проводить:

— прогноз изменений почвенного покрова при реализации намечаемой деятельности (характеристика нарушений почвенного покрова, оценка нарушенных земель; загрязнение почв при нормальном режиме эксплуатации объекта и при авариях, с учетом количества и токсичности отходов);

— специалистами в области экологии и почвоведения при планировании и проведение мероприятий по комплексному экологическому мониторингу состояния окружающей среды;

— планирование мероприятий по ликвидации возможного загрязнения почв;

— расчет условий и сроков восстановления плодородного слоя почвы;

— планирование мероприятий по благоустройству нарушенных территорий, рекультивации земель и предотвращению негативного воздействия на почвенный покров.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Абросимов, А.А. Экология переработки углеводородных систем [Текст] / Под ред. М.Ю. Доломатова, Э.Г. Теляшева.-М.: Химия, 2002.-608 с.
2. Абросимова, Г. В. Формирование микроэлементного состава и свойств почв в условиях города под модельными фитоценозами (на примере лизиметров почвенного стационара МГУ) [Текст]: дис. канд. биол. наук: 03.02.08: защищена 12.04.16: утв. 10.10.16 / Галина Викторовна Абросимова. – М., 2016. – 131 с. – Библиогр.: с.114-130
3. Андреева, И.И. Ботаника: учеб для с/х вузов [Текст] / И.И. Андреева, Л.С. Родман.– М.: Колос, 2005. – 528с.
4. Аристовская Т.В. Микробиология процессов почвообразования [Текст] / Т.В. Аристовская. – Л., Наука, 1980. –324 с.
5. Бабаев, Э.Р. Преобразование нефти в процессе её микробиологической деградации в почве [Текст] / Э.Р. Бабаев, МовсумзадеМ.Э. / Башкирский химический журнал, 2009. – Т.16. - №3. – С. 80-87.
6. Багаева, Т.В., Микробиологическая ремедиация природных систем от тяжелых металлов: учеб.-метод. пособие / Т.В. Багаева, Н.Э. Ионовна, Г.В. Надеева. – Казань: Казанский университет, 2013. – 56 с.
7. Бакулина, Микробиология [Текст] / Н.А. Бакулина Н.А., Э.Л. Краева. – М., Медицина, 1980. – 189 с.
8. Белюченко, И.С. Вопросы защиты почв в системе агроландшафта [Текст] / И.С. Белюченко //Научный журнал КубГАУ. 2014. №95(01). С. 1-32
9. Берне, Ф.Ж. Водоочистка [Текст] / Ф. Бернье, Ж. Кордонье. – М.: Химия, 1997. – 288 с.
10. Бершова, О.И. Микроэлементы и почвенные микроорганизмы. [Текст] / О.И. Бершова. – Киев, Наукова Думка, 1967. – 132 с.

11. Бычинский, В.А. Тяжелые металлы в почвах в зоне влияния промышленного города [Текст] / В.А.Бычинский, Н.В.Вашукевич // Иркутск: Изд. Иркут. Ун -та. 2007, – 160 с
12. Вальков В.Ф. Экология почв: Учебное пособие для студентов вузов Часть 3. Загрязнение почв [Текст] / В.Ф. Вальков, К.Ш. Казеев, С.И. Колесников / Ростов-на-Дону: УПЛ РГУ, 2004. - 54 с.
13. Вельков, В.В. Биоремедиация; принципы, проблемы, подходы [Текст] / В.В. Вельков // Биотехнология.- 1995.- № 3–4.- С. 20-27.
14. Водяницкий, Ю.Н. Концепция гибкого подхода к оценке ориентировочно допустимой концентрации тяжелых металлов и металлоидов в почве [Текст] / Ю.Н. Водяницкий // Бюллетень Почвенного института им. В. В. Докучаева. 2011. Вып. 67. С. 49-66
15. Водяницкий, Ю.Н. Влияние техногенных и природных факторов на содержание тяжелых металлов в почвах Среднего Предуралья (г. Чусовой и его окрестности) [Текст] / А.А. Васильев, А.Т. Савичев, А.Н. Чащин // Почвоведение. 2010. № 9. С. 1089–1099.
16. Воеводина, Л.А. О биологических методах мелиорации земель [Текст] / Л.А.Воеводина, О.В. Воеводин // Вестник государственного аграрного университета, Кубанский государственный аграрный университет, 2005. - № 13. - с. 71-77.
17. Воробьева, Л.А. Химический анализ почв. Вопросы и ответы [Текст] / Л. А. Воробьева, Д. В. Ладонин, О. В. Лопухина, Т. А. Рудакова, А. В. Кирюшин / М. 2011. – 186 с.
18. ГН 2.1.7.2041-06 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве [Текст]. – Введ. 2006-01-19 - М.: Госстандарт России: Изд-во стандартов, 2006.- IV, 127с.
19. Гольдберг, В. М. Техногенное загрязнение природных вод углеводородами и его экологические последствия [Текст] /В.М. Гольдберг, В.П. Зверев, А.И. Арбузов, и др.– М.: Наука, 2001.-125с

20. ГОСТ 17.4.3.01-03 Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб [Текст]. – Введ. 2003-01-19 1- М.: Госстандарт России: Изд-во стандартов, 2003.- 23с.

21. ГОСТ 17.4.3.04-05 Охрана природы. Почвы. Общие требования к контролю и охране от загрязнения [Текст]. – Введ. 2005-02-01 - М.: Госстандарт России: Изд-во стандартов, 2005.- 24с.

22. ГОСТ 17.4.4.02-01 Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа [Текст]. – Введ. 2001-01-01 - М.: Госстандарт России: Изд-во стандартов, 200.- 127с.

23. ГОСТ 27593-01 Почвы. Термины и определения[Текст]. – Введ. 2001-01-01 - М.: Госстандарт России: Изд-во стандартов, 2001.- 15с.

24. ГОСТ Р 53123-2008 (ИСО 10381-52005) Качество почвы. Отбор проб. Часть 5. Руководство по изучению городских и промышленных участков на предмет загрязнения почвы [Текст]. – Введ. 2008-03-01 - М.: Госстандарт России: Изд-во стандартов, 2008.- IV, 75.

25. ГОСТ Р 56157-2014 Почва. Методики (методы) анализа состава и свойств проб почв. Общие требования к разработке [Текст]. – Введ. 2014-01-01 - М.: Госстандарт России: Изд-во стандартов, 2014.- 45.

26. ГОСТ Р ИСО 22030-2009 Качество почвы. Биологические методы. Хроническая фитотоксичность в отношении высших растений [Текст]. – Введ. 2009-01-09 - М.: Госстандарт России: Изд-во стандартов, 2009.- 27.

27. Джувеликян, Х.А. Загрязнение почв тяжелыми металлами. Способы контроля и нормирования загрязненных почв Учебно-методическое пособие для вузов [Текст] / Х.А. Джувеликян, Д.И. Щеглов, Н.С. Горбунова – Издательско-полиграфический центр Воронежского государственного университета ,2009. – 22 с.

28. Добровольский, В.В. География почв с основами почвоведения. [Текст] /В.В, Добровольский – М., Владос, 2001. – 213 с[Текст] /В.М. Гольдберг, В.П. Зверев, А.И. Арбузов, и др.– М.: Наука, 2001.-125с

29. Доржонова, В.О. Фитоэкстракция и фитотоксичность тяжелых металлов в загрязненных почвах [Текст] / В.О. Доржонова // Автореф. Дис. канд. биол. наук.- Улан-Удэ.: 2013. -22 с.
30. Егоркина, Р.Ю. Разработка информационного и методического обеспечения мониторинга отходов нано- и микроэлектроники [Текст] / Р.Ю. Егоркина // Автореф. Дис. канд. техн. наук.- М.: 2010. -29 с.
31. Емельянова, Е.К. Биорекультивация загрязненных нефтью объектов в Тюменской области [Текст] / Е.К. Емельянова // Вестник Новосибирского государственного университета. Серия: Биология, клиническая медицина, 2010. - Т. 8, № 4, с. 155-161
32. Захаренко, А.И. Ремедиация почв в зоне влияния предприятий медно-никелевой промышленности в кольской субарктике [Текст]: дис. ... канд. биол. наук: 03.02.13: защищена 21.02.16: утв. 12.08.16 / Андрей Игоревич Захаренко. – М., 2016. – 131 с. – Библиогр.: с.106-130
33. Исмаилов, Н.И. Современное состояние методов рекультивации нефтезагрязненных земель [Текст] / Н.И. Исмаилов, Ю.И. Пиковский // Восстановление нефтезагрязненных почвенных экосистем.- М.: Наука, 1988.-С. 222-236.
34. Киреева, Н.А. Биологическая активность нефтезагрязненных почв [Текст] / Н.А. Киреева, В.В. Водопьянов, А.М. Мифтахова. – Уфа Гилем, 2001.- 75 с.
35. Колесниченко, А.В. Процессы биодegradации в нефтезагрязненных почвах [Текст] / А.В. Колесниченко, А.И. Марченко, Т.П. Побежимова, В.В. Зыкова.- Москва: «Промэкобезопасность», 2004. - 194 с.
36. Коронелли, Т.В. Принципы и методы интенсификации биологического разрушения углеводов в окружающей среде (обзор) [Текст] /Т.В. Коронелли // Прикладная биохимия и микробиология.-1996.- 32,№ 6.- С.579-585.
37. Корчагина, К.В. Новый метод оценки степени загрязнения почв цинком и свинцом с учетом изменений их концентраций и плотности сло-

жения по профилю почв [Текст] / К.В. Корчагина, А.В. Смагин, Т.В. Решетина // Вестник ОГУ №10 (159). 2013. С. 264-267

38. Ладонин, Д.В. Формы соединений тяжелых металлов в техногенно-загрязненных почвах [Текст] / Д.В. Ладонин // Автореф. Дис. док. биол. наук.-М.: 2016. – 42 с.

39. Ладонин, Д.В. Формы соединений тяжелых металлов в техногенно-загрязненных почвах [Текст] / Д.В. Ладонин // Автореф. Дис. канд. биол. наук.- М.: 2016. -42 с.

40. Ларешин, В.Г. Сохранение и повышение плодородия земель сельскохозяйственного назначения [Текст]: Учеб. пособие / В.Г. Ларешин, Н.Н. Бушуев, В.Т. Скориков, А.В. Шуравилин // М.: РУДН, 2008. – 172 с.: ил.

41. Левин, С.В. Эколого-микробиологическое нормирование содержания нефти в почве [Текст] / С.В. Левин, Э.М. Халимов, В.С. Гузев // Токсикологический вестник.–1995.- №1.- с. 11-15.

42. Мазунина, Л.Е. Особенности анатомии и морфологии растений в условиях нефтяного загрязнения [Текст] / Л.Е. Мазунина М. : Изд-во ЛКИ, 2008. - 336 с.

43. Микайылов, Ф.Ш. Моделирование некоторых почвенных процессов [Текст] / Ф.Ш. Микайылов // Вестник Алтайского государственного аграрного университета № 7 (117). 2014. С. 59-64

44. Орлов, Д.С. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении почв [Текст]. Л.К. Садовникова, И.Н. Лозановская И.Н. : М.: Высшая школа, 2002. 223 с.

45. Основные положения о рекультивации земель, снятии, сохранении и рациональном использовании плодородного слоя почвы [Текст]: утв. Минприроды России и Роскомзема 22.12.1995 – М.: 1995 – 154 с.: ил.

46. Пиковский, Ю.И. Проблема диагностики и нормирования загрязнения почв нефтью и нефтепродуктами [Текст] / Ю.И. Пиковский,

А.Н. Геннадиев, С.С. Чернянский, Г.Н. Сахаров // Почвоведение.-№ 9.- 2003.-с.1132-1140.

47. Пименова, Е.В. Химические методы в агроэкологическом мониторинге почвы. [Текст]: Учебное пособие / Е.В. Пименова, А.Е. Леснов // ФГОУ ВПО Пермская ГСХА.- Пермь: Изд-во ФГОУ ВПО Пермская ГСХА, 2008.- 145 с.

48. Проскуряков, В.А. Химия нефти и газа [Текст] / В.А. Проскуряков.- СПб.: Химия, 1995. – с.448.

49. Рябов, Ю.В. Разработка геоинформационной системы мониторинга земель, нарушенных несанкционированными свалками [Текст] / Ю.В. Рябов // Автореф. Дис. канд. геогр. наук.- СПб.: 2013. -19 с.

50. Саксонов, М.А. Экологический мониторинг нефтегазовой отрасли [Текст] / М.А. Саксонов, А.Д. Абалаков, Л.В. Данько, О.А. Бархатова, А.Э. Балаян, Д.И. Стом // Физико-химические и биологические методы. - Иркутск: Иркут. Ун-т, 2005.-114 с.

51. СанПиН 2.1.7.1287-03 Санитарно-эпидемиологические требования к качеству почвы [Текст]: утв. Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации 16.04.2003. – М.: 2003 – 213 с.

52. Скрыбин, Г.К. Использование микроорганизмов в органическом синтезе [Текст] / Г.К. Скрыбин, Л.А. Головлёва - М.: Наука, 1976. – 332 с.

53. Трофимов, С.Я. Жидкая фаза почв: учебное пособие по некоторым главам курса химии почв [Текст] / С.Я. Трофимов, Е.И. Караванова – М.: «Университетская книга», 2009. – 112 с.

54. Филина, Н.Ю. Экологическая физиология микроорганизмов. Часть первая Физиология микроорганизмов [Текст]. / Н.Ю. Филина, Н.В. Верховцева. - Ярославль: Издательство ЯрГУ, 2001. – 79 с.

55. Чернова, Р.К. Определение содержания свинца в почвах г. Саратова методом рентгенофлуоресцентного анализа [Текст] / Р.К. Чернова, Е.С. Погорелова, И.И. Парашенко, Н.В. Агеева // Известия Саратовского

ун-та. Новая серия. Сер. Химия. Биология. Экология. 2013. Т. 13, вып. 3
стр. 108-113

56. Шамаева, А.А. Исследование процессов биоремедиации почв и объектов, загрязненных нефтяными углеводородами [Текст] / А.А. Шамаева // Автореф. Дис. канд. биол. наук.- Уфа: 2007. – 20 с.

57. Яковлев, А.С. Оценка и нормирование экологического состояния почв в зоне деятельности предприятий металлургической компании «Норильский никель» [Текст] / А.С. Яковлев, И.О. Плеханова, С.В. Кудряшов, Р.А. Аймалетдинов // Почвоведение. 2008. № 6. С. 737–750.

58. Герасимова, М.И. Деграция почв: методология и возможности картографирования / М.И. Герасимова, Н.А. Караваева, В.О. Таргульян // Почвоведение. – 2000. – №3. – С. 358-365.

59. Иванов, И.А. Изменение свойств подзолистых и дерново-подзолистых почв на песчаных породах при окультуривании / И.А. Иванов, А.И. Иванов, Н.А. Цыганова // Почвоведение. – 2004. – № 4. – С. 489-499.

60. Казеев, К.Ш., Колесников С.И., Вальков В.Ф. Биологическая диагностика и индикация почв: методология и методы исследований. / Под ред. К.Ш.Казеева. – Ростов н/Д: Изд-во РГУ, 2003. – 216 с.

61. Казов, М.Н., Казова, Р.А., Альжанов, Т.М. Термохимическая подготовка сырья для электротермического производства фосфора: монография / М.Н. Казова, Р.А. Казова, Т.М. Альжанов. – Алма-Ата: Наука, 1989. – 216 с.

62. Королева, И.Е. Критерии выбора показателей устойчивости почв к агроистощению по фосфору и калию / И.Е. Королева // Устойчивость почв к естественным и антропогенным воздействиям. – М: Почвенный ин-т им. В.В.Докучаева РАСХН, 2002. – С. 38.

63. Ефремов, Е.Н. Контроль за содержанием тяжелых металлов в удобрениях и химических мелиорантах почвы / Е.Н. Ефремов, В.В. Носиков // Влияние химизации земледелия на содержание тяжелых

металлов в почвах сельскохозяйственных угодий и продукции растениеводства. – М., 1988. – С.91-100.

64. Звягинцев, Д.Г. Методы почвенной микробиологии и биохимии: Учебное пособие / Д.Г. Звягинцев. – М.: Изд-во МГУ, 1991. – 304 с.

65. Зенова, Г.М., Степанов, А.Л., Лихачева, А.А., Манучарова, Н. А. Практикум по биологии почв: Учеб. пособие / Г.М. Зенова и др. – М.: Издательство МГУ, 2002. – С. 5-11.

66. Шафран, С.А. Динамика применения удобрений и плодородие почв / С.А. Шафран // *Агрохимия*. – 2004. – № 1. – С. 9-17.

67. Титова, В.И. Оптимизация питания растений и эколого-агрохимическая оценка применения удобрений на почвах с высоким содержанием подвижных соединений фосфора: Автореф. дис. докт. с.-х. наук: Санкт-Петербургский государственный аграрный университет / В.И. Титова. – Санкт-Петербург, Пушкин, 1998. – 40 с.

68. A slurry that can speed up soil remediation and cut costs // *Chem. Eng (USA)*. – 1998. – № 1. – P. 23.

69. Acid cleans heavy metals // *Chem. Eng (USA)*. – 1991. – 98. – № 4. – P. 17, 19.

70. Ellis B., Gorder K. Intrinsic bioremediation: an economic option for cleaning up con-taminated land // *Chem. and Ind.* – 1997. – № 3. – P. 95-99.

71. Fungal technology for soil decontamination // *Chim. oggi*. – 1994. – 12. – № 7-8. – P. 80.

72. Hanson D. GAO reports Superfund cleanups going well // *Chem. and Eng. News*. – 1999. – 77. – № 39. – P. 26-27.

73. Massive Erweiterung der termischen bodensanierung bei Umweltschutz nord // *Erdol-Erdgas-kohle*. – 1998. – 114. – № 10. – S. 470.

74. McGovern W.E., Kakaria V. The use of solvent extraction with propane for the treatment of contaminated soils and sludges // *Amer. Int. Chem. Eng. Spring Nat. Meet, New Orlean, La, March 29 – Apr. 2, 1992: Extend. Abstr.* – N. Y., 1992. – P. 27.