

ББК 20.1+68.69
Э40

Рекомендовано к печати редакционно-издательским советом
Астраханского государственного университета

Рецензент

доктор географических наук,
начальник отдела экологического контроля и нормирования
ООО «Газпром добыча Астрахань»
В.А. Андрианов

Редакционная коллегия:

А.Н. Бармин (главный редактор), Т.В. Дымова,
Г.В. Рябичкина, Ю.А. Рогожина

Экология России: на пути к инновациям [Текст] : межвузовский сборник научных трудов / сост. Ю. А. Рогожина. – Астрахань : Издательский дом «Астраханский университет», 2009. – Вып. 1. – 224с.

Включает статьи, посвященные использованию технологий рационального природопользования, сохранению биологического разнообразия особо охраняемых и заповедных территорий, способам разрешения проблем урбанизированных территорий, использованию экологически-безопасных технологий на различных производствах, современным средствам реализации социально-гигиенического мониторинга здоровья населения России, совершенствованию системы образования и воспитания в области экологии и безопасности жизнедеятельности подрастающего поколения нашей страны.

Материалы сборника будут полезны специалистам в обозначенной области, а также всем, кому небезразличны проблемы экологии России.

ISBN 978-5-9926-0371-2

© Издательский дом
«Астраханский университет», 2009
© Ю. А. Рогожина, составление, 2009
© В. Б. Свиридов, дизайн обложки, 2009

город Орск. Парковые сообщества способны задерживать большое количество пыли как от передвижных источников, так и от стационарных.

Литература

1. Вельц, Н. Ю. Антропогенная трансформация растительного покрова Южного Урала (на примере Орсконовотроицкого промышленного узла) [Текст] : дис. ... канд. биол. наук / Н. Ю. Вельц. – Оренбург, 2003. – 177 с.
2. Ерохина, В. Н. Озеленение населенных мест [Текст] / В. Н. Ерохина. – М. : Знание, 1987. – 480 с.
3. Лупова, И. В. Современное состояние растительного покрова урбанизированных территорий степной зоны (на примере города Орска) [Текст] : дис. ... канд. биол. наук / И. В. Лупова. – Оренбург, 2006. – 198 с.
4. Методическое руководство по анализу природных и сточных вод [Текст] / ред. кол.: И. Т. Бородатый, Л. Н. Исаева, Л. Н. Щапина, И. В. Рыбалко. – Челябинск : Южн. Урал. кн. изд-во, 1973. – 189 с.
5. Федорова, А. И. Практикум по экологии и охране окружающей среды [Текст] : учеб. для студ. высш. пед. учеб. завед. / А. И. Федорова, А. Н. Никольская. – М. : ВЛАДОС, 2003. – 288 с.

ВОЗМОЖНОСТИ ПРОФИЛЬНОГО МЕТОДА ДЛЯ ВЫЯСНЕНИЯ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПАРОФАЗНОЙ СОРБЦИИ ЭКЗОГЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПОЧВАМИ³

*А.А. Шинкарев (мл.), И.П. Бреус, А.А. Шинкарев, А.Г. Корнилова
Казанский государственный университет*

Наиболее распространенными, но сравнительно мало изученными загрязнителями почв являются летучие органические соединения, в частности, углеводороды (УВ) [1]. УВ способны к вертикальной миграции в почвенном профиле вплоть до грунтовых вод в виде паров, отдельной жидкой, не смешивающейся с водой, фазы, и в незначительной степени – в виде раствора в воде. Поведение УВ в почвах и ландшафтах, поступление их в грунтовые и поверхностные воды и в пищевые цепи зависит от сорбционных характеристик почв, изучению которых уделяется все большее внимание. Поскольку жидкие УВ имеют низкую растворимость в воде, основным экспериментальным методом изучения их связывания почвами является сорбция из паровой фазы. Установлено, что основными сорбционно-активными компонентами в отношении УВ являются органическое вещество почвы (ОВ) и глинистые минералы, а соотношение их активностей определяется типом, свойствами почв и почвенными условиями, прежде всего, влажностью.

³ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 09-04-01436.

Общеизвестно, что достоверность выводов при исследовании почв во многом зависит от обоснованности методов. Исследованием парофазной сорбции УВ на почвах до сих пор занимались преимущественно узкие исследовательские коллективы зарубежных исследователей, не вполне специализированные в области почвоведения, в работах которых часто не учитывались некоторые «подводные камни», лежащие на пути к получению достоверных выводов в почвенных исследованиях. Поэтому для прямой экстраполяции результатов сорбционных экспериментов на реальные почвенные условия в ряде случаев появляются серьезные ограничения. Не касаясь влияния на величины парофазной сорбции УВ способов подготовки почвенных образцов к сорбционным экспериментам, рассмотрим лишь те преимущества, которые обеспечивает последовательное приложение профильных методов исследования почв к экспериментам с общепринятой пробоподготовкой. Определим их как методы, которые требуют обязательного изучения системы почвенных генетических горизонтов, включая почвообразующую породу с целью сравнения их свойств и состава с породой.

Поскольку речь идет о физической сорбции, при интерпретации результатов исследования парофазной сорбции на абсолютно сухих почвенных образцах принято исходить из вполне очевидного влияния гранулометрического состава (ГМС) через величины удельной поверхности, принимая при этом во внимание возможность вклада ОВ в конкурентную сорбцию через эффект блокирования активных сорбционных участков. При этом возникает соблазн провести корреляционный анализ зависимостей величин сорбции УВ на абсолютно сухих почвах от содержания в них тонкодисперсных частиц и ОВ, взяв в качестве объектов широкий спектр образцов из гор. $A_1(A_{\text{пах}})$, различающихся по генезису почв из различных почвенных провинций. При этом практически наверняка будет показано наличие высокой корреляции между параметрами величины сорбции (V_s) и ГМС и полное ее отсутствие между параметрами V_s и $C_{\text{орг}}$. Последнее приведет к парадоксальному следствию об отсутствии какой-либо корреляции между содержанием в почвах $C_{\text{орг}}$ и тонкодисперсных частиц.

Однако для почв со сходным характером разложения, синтеза и перераспределения подвижных продуктов почвообразования с формированием сходных почвенных профилей между такими показателями, как содержание ОВ и тонкодисперсных частиц, практически всегда существует высокая положительная корреляция. Положение же о том, что содержание тонкодисперсных гранулометрических частиц во многом определяет уровень накопления гумуса, является общим местом всех монографий, посвященных органическому веществу почв.

Из вышеизложенного логически следует, что формально корректный сравнительный корреляционный анализ зависимостей между V_s , ГМС и $C_{\text{орг}}$ может считаться полезным и конструктивным только при обязательном соблюдении ряда начальных условий. Для анализируемой выборки

объектов предварительно должна быть подтверждена высокая положительная корреляция между содержанием ОВ и тонкодисперсных гранулометрических фракций. Корреляционный анализ может проводиться только для образцов из однотипных генетических горизонтов. Этим условиям будут удовлетворять почвы сходного генезиса, сформировавшиеся при сходной специфике местного (провинциального) климата на близких по происхождению материнских породах различного ГМС. Допустим, что исходная порода не была слоистой, образец эталонной породы существенно не менялся за период почвообразования, которое все время существования почвы протекало в одном направлении. Тогда для каждого конкретного профиля результаты анализа зависимостей V_s от $C_{орг}$ в перспективе могут интерпретироваться в аспекте влияния вклада ОВ в конкурентную сорбцию.

Обсуждаются результаты экспериментов, проведенных на образцах из профилей целинной темно-серой лесной почвы (Алексеевский район, РТ) и целинного выщелоченного чернозема (Камско-Устьинский район, РТ). Перед исследованием сорбции п-ксилола образцы были переведены в абсолютно сухое состояние высушиванием при 105 °С.

Полная литологическая однородность профилей темно-серой лесной почвы и выщелоченного чернозема показана в работах [2, 3] как по данным валового химического анализа, так и по данным рентгенографического анализа. Почвенные профили однотипны по ГМС. Перед сорбционными экспериментами образцы были переведены в абсолютно сухое состояние и, следовательно, нет необходимости учета тех корректив, которые вносит в парофазную сорбцию УВ почвами конкурентная сорбция воды. Перечисленных выше условий вполне достаточно, чтобы в первом приближении интерпретировать профильные различия в величинах V_s только с точки зрения влияния вклада ОВ в конкурентную сорбцию, выразив результаты в виде зависимостей V_s от $C_{орг}$ (рис. 1).

Результаты графического анализа зависимостей величин V_s от содержания $C_{орг}$, приведенные на рисунке 1, четко показывают, что во всех почвенных профилях сорбционная активность возрастает с глубиной не только достоверно, но и полностью закономерно, причем в нижней части профилей она практически стабилизируется. Заключение о том, что в отсутствии почвенной влаги ОВ является главным конкурентным сорбатом для УВ, вероятнее всего, за счет эффекта блокирования активных сорбционных центров, в настоящее время может считаться тривиальным. Однако при применении строго профильного метода, для того чтобы прийти к этому заключению исчезает необходимость поиска дополнительного фактора, кроме содержания $C_{орг}$. Исследования сорбционных взаимодействий между УВ и отдельными почвенными компонентами (ГК, биомасса растений, почвенные микроорганизмы, природные минеральные сорбенты и др.) становятся избыточными. Следует лишь особо подчеркнуть, что почвообразующая порода может приниматься за реперную точку максимальной

величины сорбции только при выборе в качестве объектов исследования таких профилей лесостепных почв, литологическая однородность которых однозначно подтверждена комплексом специальных методов, как в настоящей работе. При несоблюдении этого условия любая интерпретация результатов исследования зависимости V_s от $C_{орг}$ будет произвольной.

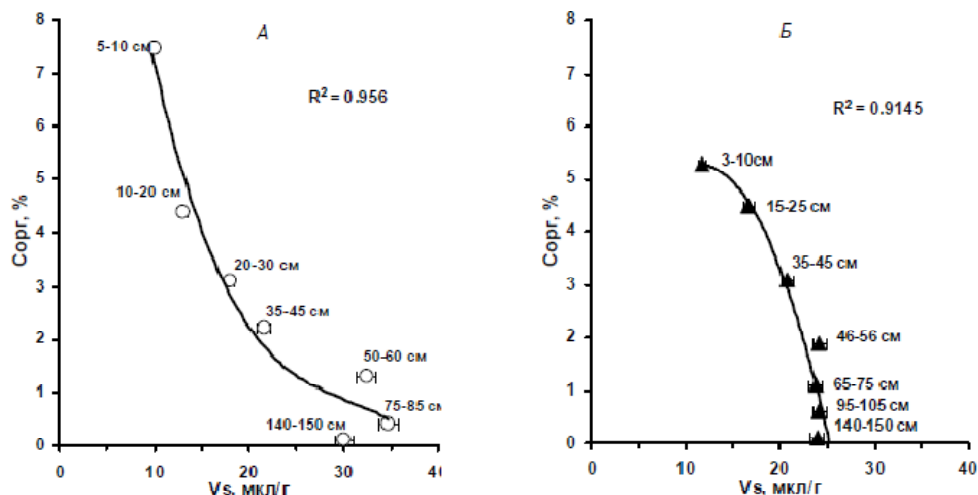


Рис. 1. Зависимость между величинами сорбции п-ксилола (при $P/P_0 = 0,4$) и содержанием $C_{орг}$ в профильных образцах целинной темно-серой лесной почвы (Биллярский район РТ) (А) и целинного выщелоченного чернозема (Камско-Устьинский район РТ) (Б) после их предварительного высушивания при 105°C

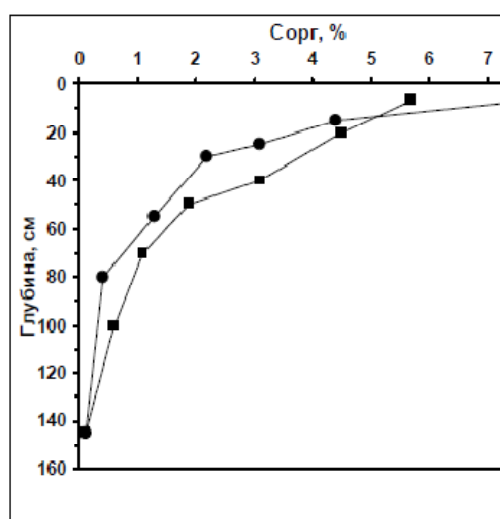


Рис. 2. Распределение содержания $C_{орг}$ по глубине: ● – темно-серая лесная почва (Биллярский район РТ); ■ – выщелоченный чернозем (Камско-Устьинский район РТ)

Графический анализ также четко показывает, что различия процессов энерго- и массообмена, преобразующих исходную породу в профиль конкретного почвенного типа, в частности, процессов образования биогенных органо-аккумулятивных поверхностных горизонтов, находят отражение и в общих профильных картинах зависимости между V_s и $C_{орг}$. Для профиля выщелоченного чернозема на фоне более постепенного, чем в темно-серой лесной почве, убывания гумуса с глубиной (рис. 2) наблюдается и существенно иная общая картина зависимости V_s от $C_{орг}$ (рис. 1 б).

Из отличия вида зависимостей V_s от $C_{орг}$ в профиле темно-серой лесной почвы и в профиле чернозема следует, что получение таких зависимо-

стей путем группировки данных для почв различного генезиса в принципе некорректно. Из нелинейного вида зависимостей V_s от $C_{орг}$ не обязательно следует, что сорбционные свойства ОВ в верхней и нижней части почвенного профиля должны различаться. Однако из этого следует, что при группировке данных кроме содержания $C_{орг}$ в образце необходимо учитывать и его исходное расположение в конкретной части профиля.

Таким образом, мы можем заключить, что последовательное приложение профильного метода к экспериментам с общепринятой подготовкой абсолютно сухих образцов позволяет логически непротиворечиво и в определенном согласии с экспериментальными данными оценить вклад ОВ в конкурентную сорбцию УВ почвами и специфику этого вклада в зависимости от типа почвы.

Литература

1. Бреус, И. П. Сорбция летучих органических загрязнителей почвами: Обзор [Текст] / И. П. Бреус, А. А. Мищенко // Почвоведение. – 2006. – № 12. – С. 1413–1426.
2. Корнилова, А. Г. Оптимизация пробоподготовки в анализе силикатной части почв [Текст] / А. Г. Корнилова, Т. З. Лыгина, А. А. Шинкарев // Аналитика России : сб. науч. тр. III Всерос. конф. – Краснодар : ООО «Биотех-Ю», 2009. – С. 466.
3. Кринари, Г. А. Минеральный состав илистой фракции водопрочных агрегатов темно-серой лесной почвы [Текст] / Г. А. Кринари, А. А. Шинкарев, К. Г. Гиниятуллин // Почвоведение. – 2006. – № 1. – С. 81–95.

ТРАНСФОРМАЦИЯ СМЕШАНОСЛОЙНЫХ МИНЕРАЛОВ В ПОЧВАХ ЛЕСОСТЕПИ⁴

*А.А. Шинкарев¹, К.Г. Гиниятуллин¹, А.А. Шинкарев (мл.)²,
Т.З. Лыгина², Г.А. Кринари¹, А.М. Губайдуллина²
¹ Казанский государственный университет,
² ЦНИИ геологии нерудных полезных ископаемых,
г. Казань*

В связи с изменением климата планеты и растущей эмиссией CO_2 способность почв к накоплению органического вещества (ОВ) в кинетически устойчивых к биологическому разложению формах стали рассматривать как перспективную основу для создания технологий, способных уменьшить концентрации CO_2 в атмосфере [5]. Однако механизмы органо-минеральных взаимодействий в почвах пока недостаточно изучены, и в большой степени это относится к образованию того пула органического углерода, который в ряде моделей круговорота определяется как устойчивое к биологической атаке инертное ОВ.

⁴ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 08-04-00952.

С физико-химических позиций ключевое значение для кинетической стабилизации ОВ в почвах имеют взаимодействия между ОВ и высокогетерогенными слоистыми алюмосиликатами типа 2:1, при особой роли продуктов отрицательной трансформации структурно неупорядоченных слюд в виде смешанослойных фаз иллит-сметтит или(и) иллит-диоктаэдрический вермикулит [4]. В гумусовых горизонтах реализуются принципиально иные способы достижения относительной устойчивости системы, чем в корках выветривания. В их основе лежит специфичное взаимодействие органических и минеральных компонентов, обладающих предельно высокой энтропией, которое приводит к образованию глино-металло-органического комплекса (ГМОК). Функциональная система ГМОК может быть определена как неаддитивная совокупность процессов и структур, достаточная для обеспечения кинетической стабильности ОВ и вторичных алюмосиликатных новообразований в пространственно-временном континууме взаимодействий между живыми организмами и почвообразующими породами. Это открытая орвано-минеральная неравновесная реагирующая система с потоком начальных и конечных химических соединений, содержащая внутри реакционного объема неопределенно поливариантные промежуточные вещества, состав которых не может быть описан полностью детерминированно (рис. 1).

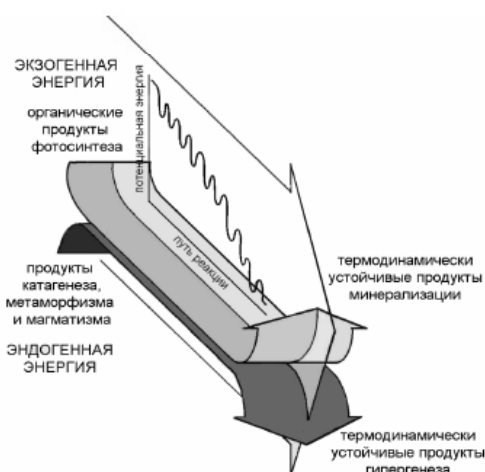


Рис. 1. Общая схема открытой неравновесной реагирующей системы [3] глино-металло-органической

Современные представления о трансформации глинистых минералов в условиях ранней диагенетической зоны, поздней диагенетической зоны, аншизоны и эпизоны однозначны. Однако механизмы внутрипочвенной трансформации смешанослойных глинистых минералов (в частности, причины, приводящие к обеднению дифракционных картин от смешанослойных фаз в малоугловой области для верхней части профиля лесостепных почв) становятся в последнее время все более дискуссионными. Некоторые исследовате-

ли полагают, что увеличение относительного содержания иллитовых компонентов в верхней части профиля вызвано селективным разложением лабильной фазы. Согласно другим исследователям, хотя есть некоторое доказательство, что иллит может формировать педогенно, но только при особых обстоятельствах [7]. В противоположность этим точкам зрения как доминирующие формы трансформации в верхней части почвенных профилей, рассматриваются и простой процесс «деградации» иллит-к-смектиту, и не полностью понятый процесс «аградации» смектит-к-иллиту. Можно допустить вслед за [6], что главное различие, замеченное лабораторными методами идентификации в верхней части профиля, состоит в заполнении межслоевого пространства и что фиксация калия может быть обратимым процессом в короткие промежутки времени. Во всех случаях, однако, не принимается во внимание, что уменьшение интенсивности базальной дифракции смектитов может быть вызвано ОВ, жесткосвязанным в межслоях.

Возможность этого эффекта была исследована в экспериментах с искусственными глино-гумусовыми комплексами [2] и в профилях почв лесостепи [3]. В образцах с размером частиц < 2,5 мкм исследованы количественные и качественные характеристики прочносвязанного ОВ и их взаимосвязь с реальной структурой глин. Использовался комплекс методов:

1) рентгенографический анализ (дифрактометр D8 ADVANCE фирмы “Bruker Axs”);

2) ТГ-Фурье ИКС (синхронный термоанализатор STA 409 PC Luxx фирмы Netzsch, совмещенный с внешней газовой ячейкой Фурье-ИК спектрометра Tensor 27 фирмы “Bruker”);

3) хромато-масс-спектрометрия (спектрометр TRACE MS фирмы “ThermoQuest/Finnigan”);

4) элементный органический анализ (CHNS/O анализатор PE 2400 Series II фирмы “Perkin Elmer”);

5) ИСП-эмиссионная спектроскопия (спектрометр Optima-2000DV фирмы “Perkin Elmer”);

6) ЛД гранулометрия (микроанализатор Analisette 22 фирмы “Frich”).

Обработка и интерпретация сохраненных в цифровой форме спектров дифракции проводились компьютерной системой XRAYTOOL 7.0, ориентированной на изучение минерального состава осадочных пород и почв.

Изменения реальной структуры глин после 3 лет инкубации глинистой породы с высоким содержанием диоктаэдрических слюд, образованных по смектиту с разлагающимися растительными остатками, отчетливо проявлены на дифракционных спектрах ориентированных препаратов (рис. 2).

Значительно уменьшилась интенсивность и выросла ширина первого базального рефлекса от смектит-вермикулит-иллитовых фаз. В качестве природных объектов были использованы профильные образцы целинных лесостепных почв РТ, для которых генетическая связь профиля с породой была показана данными рентгенографического фазового и валового хими-

ческого анализ. Дифракционные спектры базальных отражений показывают то же, что и в модельных экспериментах, обеднение дифракционных картин в малоугловой области от почвообразующих пород к верхней части профиля (рис. 3).

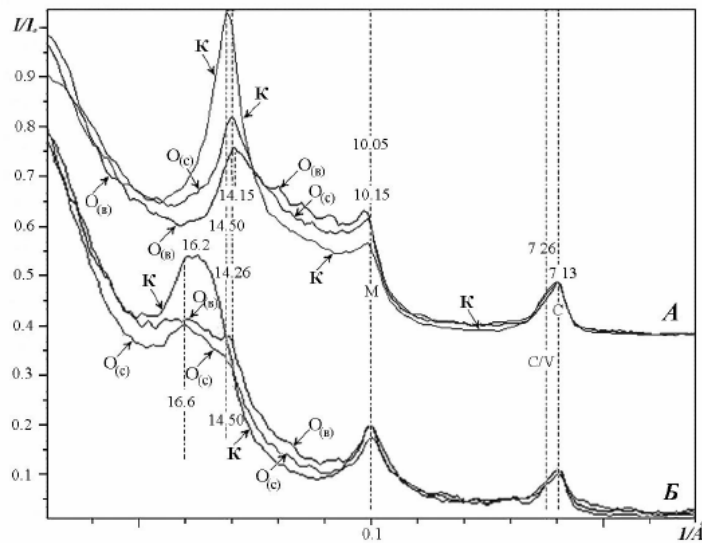


Рис. 2. Фрагмент дифракционных спектров базальных отражений фракции < 2,5 мкм воздушно-сухих (А) и насыщенных этиленгликолем (Б) образцов в экспериментах с декальцированной «лингуловой глиной»: К – исходный декальцированный образец (контроль); О(в) – после инкубации с разлагающимися растительными остатками при постоянной влажности (60 % от КВ); О(с) – после инкубации с разлагающимися растительными остатками при периодическом высушивании

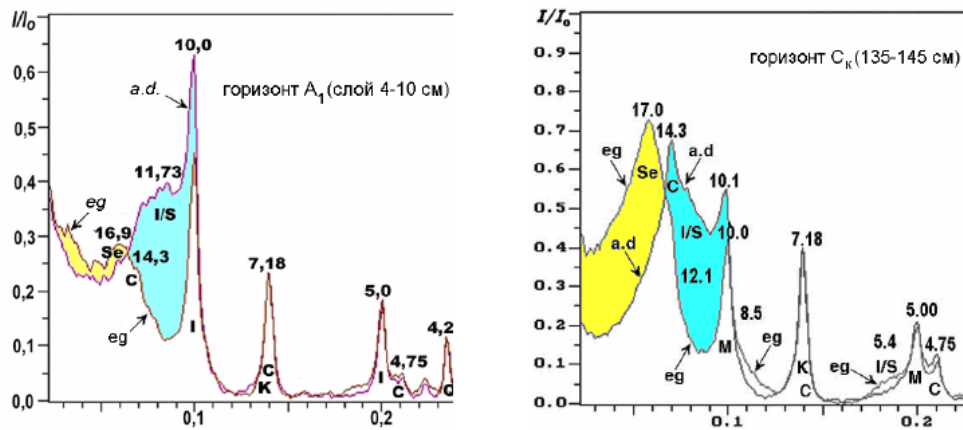


Рис. 3. Дифракционные спектры базальных отражений фракции < 2,5 мкм воздушно-сухих (a.d.) и насыщенных этиленгликолем (eg) образцов выщелоченного чернозема: I – слюда (иллит), C – хлорит, IS – смешанослойные фазы иллит-сметит, K – каолинит, Q – кварц

Результаты элементного анализа показали, что содержание устойчивого к окислительной деструкции $C_{орг}$ увеличивается в модельных образцах после 3 лет инкубации более чем в 2 раза, а в профилях лесостепных почв существенно и значимо увеличивается от материнской породы к верхней части профиля.

Характеристика летучих компонентов во всем интервале температур, в котором потери массы могли быть связаны с удалением ОВ, была проведена методами хромато-масс-спектрометрии и ТГ-Фурье-ИКС. Фурье-ИК спектры (рис. 4) показывают наличие в составе жесткосвязанного ОВ широкого спектра связей, функциональных групп и структурных фрагментов (колебания ОН групп, аминогрупп, СН-связей, полосы поглощения CO_2 и др.). Жесткосвязанное ОВ в почвах отличается значительно большей термической устойчивостью. Фурье-ИК спектры также указывают на существенно больший относительный вклад полос поглощения CO_2 , появление интенсивных полос в области $3000-2820\text{ см}^{-1}$, соответствующих валентным колебаниям СН, CH_2 и CH_3 -групп, которые наблюдались у модельных образцов только в относительно низкотемпературной области (около $250\text{ }^\circ\text{C}$), и появление набора полос в области «отпечатков пальцев» ($1300-625\text{ см}^{-1}$).

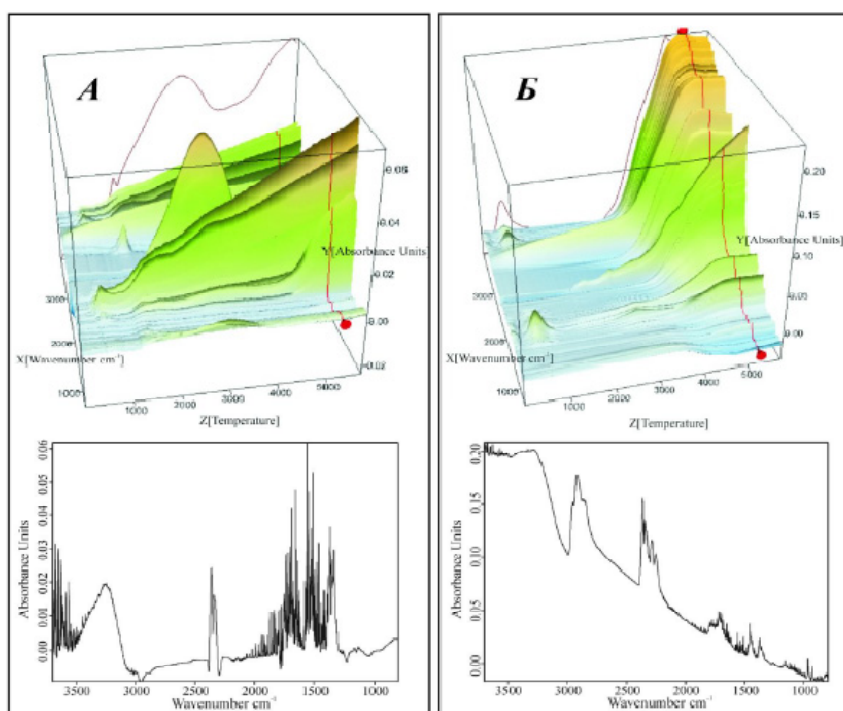


Рис. 4. 3D-изображение ИК-спектров, полученных при анализе выделившихся газов при нагревании до $1000\text{ }^\circ\text{C}$ фракции $< 2,5\text{ мкм}$ модифицированного образца «лингуловой глины» (А) и образца из слоя 4–10 см выщелоченного чернозема (Б) с наложенными изображениями Грамм Шмидт кривой и временной шкалой нагрева. Внизу выделенные ИК спектры поглощения продуктов термического разложения при температуре $900\text{ }^\circ\text{C}$

Содержание смектитовых компонентов (концентрация лабильных межслоевых промежутков) также определялось независимым методом адсорбционно-люминесцентного анализа (АЛА), основанным на способности смектитов адсорбировать родамин 7Ж, после полной диспергации и пептизации глинистых частиц цитратом Na [1]. Обнаружено, что количественные оценки смектитовой фазы, выполненные дифракцией рентгеновских лучей, указывающие на уменьшение суммарной дифракции от смектитов, не согласуются с количественными оценками, выполненными методом АЛА, как в модельных, так и в почвенных образцах. По результатам АЛА лабильные пакеты исходной фракции ила в процессе инкубации «лингуловой глины» почти полностью сохраняются, а в профильных почвенных образцах различия в концентрации лабильных межслоевых промежутков вообще не обнаруживаются.

Таким образом, комплексом современных методов показано, что связывание ОВ в форме устойчивой к обработке 30 % H₂O₂ сопряжено с изменением реальной структуры глинистых агрегатов. Формирование органо-смектитовых комплексов с неупорядоченной по оси с* гибридной структурой является обычным и универсальным механизмом трансформации глин при почвообразовании в условиях лесостепи.

Спектр экологических проблем, при разработке которых может оказаться полезной возможность опосредованного биологической стимуляцией связывания гетерогенного ОВ в лабильном межслоевом пространстве глинистых минералов, представляется весьма широким. Помимо биотехнологий, способных уменьшить концентрацию CO₂ в атмосфере, это могут быть биотехнологии, позволяющие свести к минимуму миграцию вредных веществ в сопредельные среды и интенсифицировать процессы почвообразования при рекультивации свалок и полигонов отходов.

Литература

1. А.с. № 478245 СССР. Способ определения обменной емкости глин [Текст] / М. В. Эйриш, Р. С. Бацко, Н. С. Солдатова (СССР). – 1975. – Бюл. № 27.
2. Гиниятуллин, К. Г. Структура модельных глинисто-гумусовых комплексов [Текст] / К. Г. Гиниятуллин, Г. А. Кринари, А. А. Шинкарев (мл.), А. А. Шинкарев, Т. З. Лыгина, А. М. Губайдуллина // Ученые записки Казанского государственного университета. – 2006. – Т. 148, кн. 4. – С. 75–89. – (Естественные науки).
3. Кринари, Г. А. О возможности образования органо-смектитовых комплексов в природных условиях [Текст] / Г. А. Кринари, К. Г. Гиниятуллин, А. А. Шинкарев (мл.), А. Р. Ганина, А. А. Шинкарев, Т. З. Лыгина, А. М. Губайдуллина // Георесурсы. – 2008. – № 1 (24). – С. 41–47.
4. Шинкарев, А. А. Органические компоненты глино-металло-органического комплекса почв лесостепи [Текст] / А. А. Шинкарев, К. Г. Гиниятуллин, Л. В. Мельников, Г. А. Кринари, С. Г. Гневашев. – Казань : Казан. гос. ун-т им. В.И. Ульянова-Ленина, 2007. – 248 с.
5. Lal, R. Soil carbon sequestration to mitigate climate change [Text] / R. Lal // Geoderma. – 2004. – Vol. 123. – P. 1–22.

6. Velde, B. The origin of clay minerals in soils and weathered rocks [Text] / B. Velde, A. Meunier. – Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 2008. – 406 p.

7. Wilson, M. J. The origin and formation of clay minerals in soils: past, present and future perspectives [Text] / M. J. Wilson // Clay Miner. – 1999. – Vol. 34. – P. 7–25.