

Н.Д. ДАВЫДОВА, Т.И. ЗНАМЕНСКАЯ

Институт географии им. В.Б. Сочавы СО РАН,
664033, Иркутск, ул. Улан-Баторская, 1, Россия, davydova@irigs.irk.ru, tiznam@mail.ru

БАРЬЕРНЫЕ ФУНКЦИИ ПОЧВ СТЕПНЫХ ПРИРОДНО-ТЕХНОГЕННЫХ ЛАНДШАФТОВ

Рассматриваются основные положения теории геохимических барьеров, их роль в ландшафтах в связи с активизацией миграционных процессов химических элементов, которая обусловлена усилением антропогенной деятельности, в том числе в сфере промышленного производства. На конкретном экспериментальном материале показано, что поступающий через атмосферу в ландшафты полиэлементный поток веществ, источником которого являются алюминиевые заводы Хакасии, содержит ассоциации водных мигрантов-загрязнителей. Они подразделяются по массе накопления на группы: основные загрязнители — F, Al, Na, Ni, количество которых в снеговой воде превышает фоновый уровень в 10–100 раз, сопутствующие — Mn, Sr, Ca, Mg (с превышением в 10 раз) и второстепенные — Si, Zn, Ba, K, Fe, V, Pb (с превышением в 1,8–7 раз). По всем анализируемым показателям, в том числе токсичности, в качестве приоритетного загрязнителя выделен фтор, которому при анализе механизмов миграции уделено большее внимание. Существенное значение в миграционно-аккумулятивных процессах поллютантов имеют следующие геохимические барьеры: биогеохимические (органогенный и гумусово-органогенный, сорбционный) и физико-химические (седиментационный, испарительный, полифункциональный — солонцовый). Выявлено, что в условиях техногенеза почвенно-геохимические барьеры не вполне соответствуют классическому пониманию функции барьера — переходу элементов в малоподвижную форму, так как они могут накапливаться не только в малоподвижной, но и в подвижной форме. Это позволило расширить понятие геохимических барьеров и обозначить их как активобарьеры, или барьеры-стартеры.

Ключевые слова: загрязнение, поллютанты, фтор, миграция, геохимические барьеры, степные ландшафты, почва.

N.D. DAVYDOVA, T.I. ZNAMENSKAYA

V.B. Sochava Institute of Geography, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences,
664033, Irkutsk, ul. Ulan-Batorskaya, 1, Russia, davydova@irigs.irk.ru, tiznam@mail.ru

BARRIER FUNCTIONS OF SOILS OF NATURAL AND TECHNOGENIC STEPPE LANDSCAPES

We examine the fundamental tenets of the theory of geochemical barriers and their role in landscapes associated with intensification of migration processes caused by an enhancement in anthropogenic activity, including in the sphere of industrial production. Observational evidence indicates that the flow of multiple elements in the form of substances, which is produced by the aluminum smelters of Khakassia and enters the landscapes through the atmosphere, contains the associations of hydrous migrating pollutants. According to their accumulation weight, they can be subdivided into the following groups: main pollutants — F, Al, Na and Ni whose content in the melt water exceeds the background level by factors of 10 to 100, associated pollutants — Mn, Sr, Ca and Mg (exceeding the background levels by a factor of 10), and secondary pollutants — Si, Zn, Ba, K, Fe, V and Pb (exceeding the background level by factors of 1.8 to 7.0). For all the indicators analyzed, including toxicity, fluorine has been identified as the priority pollutant, and special emphasis was placed on it in the analysis of the migration mechanisms. The following geochemical barriers play an important role in the accumulation and migration processes of pollutants: biogeochemical (organogenic and humus-organogenic, and sorption), and physicochemical (sedimentation, evaporation, and multifunctional: solonetz). It has been found that in conditions of technogenesis, soil-geochemical barriers do not conform fully to a classical understanding of the function of the barrier, i. e. the transition of elements to an inactive or slightly active form, as they can accumulate not only in a slightly active, but also in an active form. It allowed us to expand the concept of geochemical barriers and define them as active barriers or starter barriers.

Keywords: pollution, pollutants, fluorine, migration, geochemical barriers, steppe landscapes, soil.

ВВЕДЕНИЕ

Теория формирования, распространения и действия геохимических барьеров, возникшая сравнительно недавно, связана с необходимостью совершенствования методов поиска месторождений полезных ископаемых. Было установлено, что существенным элементом механизма рудообразования

в меняющихся условиях зоны гипергенеза служат участки земной коры с резко различающимися геохимическими свойствами, где происходит значительное уменьшение интенсивности миграции химических элементов и, как следствие, их концентрация. Такие участки А.И. Перельманом были обозначены как геохимические барьеры, определяющие подвижность химических элементов [1, 2]. Большое внимание в своих трудах он уделял их систематике и механизмам действия. Все геохимические барьеры зоны гипергенеза систематизированы им на основе положений о формах движения материи и представлены в виде табличной матрицы [3, 4]. Созданная матрица универсальна: зная химический состав водного потока, поступающего к барьеру, и барьерные функции конкретного участка земной коры, можно предположить, какой будет концентрация отдельных химических элементов или их ассоциаций в тех или иных условиях [5]. Это, в частности, позволит прогнозировать места формирования природных и техногенных геохимических аномалий.

Актуальность познания свойств и функций ландшафтно-геохимических барьеров значительно повысилась в связи с загрязнением природной среды в результате техногенеза, ставшего в XX в. главным геохимическим фактором на земной поверхности. На почву и ведущую ее позицию в миграции вещества в ландшафтно-геохимических процессах в верхней оболочке биосферы обращает внимание М.А. Глазовская [6, 7]. При поступлении химических элементов воздушным путем в геосистемы почва принимает поток веществ разного происхождения и состава. Ее генетические горизонты выступают в качестве геохимических барьеров, которые изымают из миграционного потока существенную часть различных веществ. Таким образом, почвенный покров играет ведущую роль в формировании экологических условий среды обитания человека и животных. М.А. Глазовская расширяет представление о почвенно-геохимических барьерах, подразделяя их по происхождению, времени образования, режимам функционирования, механизмам локализации химических элементов, а также по размерам, форме и емкости [8].

В условиях атмосферного загрязнения со временем, в зависимости от типа геохимического воздействия веществ (кислого, нейтрального, щелочного), а также от содержания в них химических элементов, в почвах ландшафтов возникают новые или трансформируются имеющиеся геохимические барьеры. Они определяют образование моно- и полиэлементных аномалий вследствие изменения основных интегральных показателей (E_h и pH) и появления типоморфных элементов [9–12], определяющих, по А.И. Перельману [1, 2], миграционную способность химических элементов. Особой сложностью отличаются геохимические аномалии городов [13, 14], а также аномалии чуждых природе веществ: радионуклидов, пестицидов, компонентов ракетного топлива [15]. Изучаются и моделируются методом картографирования закономерности распределения почвенно-геохимических барьеров в пространстве [16–18], обращается внимание на их мощность и емкость [18].

Понимание важной роли геохимических барьеров в миграции и аккумуляции веществ в объектах природной среды проявляется в новых элементах образовательного процесса при подготовке специалистов эколого-геохимической направленности: расширяются программы обучения, создаются соответствующие учебные пособия [19–21].

Изучение поведения отдельных химических элементов или их ассоциаций в ландшафтах, находящихся в различных природных условиях, при загрязнении вносит новую информацию как в теорию геохимических барьеров, так и в геохимию ландшафтов в целом, дает возможность оценить опасность экологической ситуации и направить действия на ее нормализацию. Для этого важно не только учитывать объем выбросов загрязняющих веществ в атмосферу и их возвратное первичное распределение в ландшафтах территории, прилегающей к источнику эмиссий, но и знать механизмы их вторичной дифференциации, связанные с процессами латеральной и радиальной миграции, где почвенно-геохимические барьеры в значительной степени определяют интенсивность аккумуляции элементов (формирование аномалий). Скорость образования техногенных геохимических аномалий и их контрастность зависят также от природных условий (зональности), определяющих как набор почвенно-геохимических барьеров, так и наличие миграционного носителя, т. е. тип водного режима.

В связи с перемещением алюминиевой промышленности из западных районов страны в Сибирь и строительством здесь крупных заводов существует опасность ухудшения экологической ситуации на значительной части ее территории. Особенно это актуально в условиях степей, где способность почв к самоочищению снижена из-за малого количества осадков и визуально не прослеживается поражение травянистой растительности вследствие ее большей устойчивости к загрязнению по сравнению с хвойными породами деревьев таежной зоны. При кажущемся экологическом благополучии необходимы специальные комплексные исследования компонентов ландшафтов на территории, прилегающей к алюминиевым заводам.

Цель исследования — выявить геохимические барьеры и их роль в формировании техногенной геохимической аномалии в условиях степей в зоне атмосферного загрязнения при производстве алюминия.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объектом изучения выступают степные ландшафты юга Минусинской котловины, важный компонент которых — плодородные черноземы и каштановые почвы. В сельскохозяйственном отношении эта территория хорошо освоена. В настоящее время здесь на базе Саяно-Шушенской ГЭС развивается территориально-промышленный комплекс, в составе которого наиболее энергоемкими производителями продукции являются предприятия ОК «РУСАЛ» — Саяногорский и Хакасский алюминиевые заводы, выпускающие в год более 800 тыс. т алюминия.

Элементы-загрязнители, площадь их распространения и нагрузка выявлялись по их накоплению в снежном покрове за зимний период (120 дней). Отбор проб снега проводился по радиально-лучевой сетке (радиусом 30 км) от источника эмиссий на всю глубину снежного пласта в 3–5-кратной повторности пластиковым цилиндром в пластиковые пакеты. После определения ореола рассеяния поллютантов для детальных исследований выбирались ключевые участки, представляющие каскадные ландшафтно-геохимические системы в условиях фона и в зоне загрязнения, на которых проводилось выделение элементарных ландшафтов по их сопряженности и условиям миграции химических элементов, распространенности почвообразующих пород, структуре почвенного покрова. Каждый элементарный ландшафт характеризовался полноценным описанием почвенных разрезов [22] и местоположения. Диагностика почв проведена согласно классификации почв [23]. Выбор местоположения ландшафтно-геохимического профиля был обусловлен как направлением основного массопереноса, так и тем, что на относительно коротком расстоянии профиль охватывает все выделенные зоны загрязнения (север, ландшафты — I–VII; северо-восток, ландшафты — VIII–XII), в том числе участок ветровой тени, и характеризуется наибольшими перепадами высот (рис. 1, табл. 1).

Количественный химический анализ образцов почв, отобранных [24] для изучения широкого круга элементов, выполнялся в сертифицированном химико-аналитическом центре Института географии СО РАН с применением спектрометров атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой Optima 2000 DV и атомно-абсорбционного с прямой электротермической атомизацией проб Analyst 400 (Perkin Elmer, США), согласно лицензированным методикам (ПНДФ, РД). Содержание фтора в аэрозолях, почвах и почвообразующих породах (твердая и жидкая фазы) определялось потенциометрическим методом с помощью фторселективного электрода [25]. Основные физико-химические свойства почв (гранулометрический состав, обменные кальций и магний, обменный натрий, емкость катионного обмена, гумус), химический состав почвенных растворов (водная вытяжка 1:5)

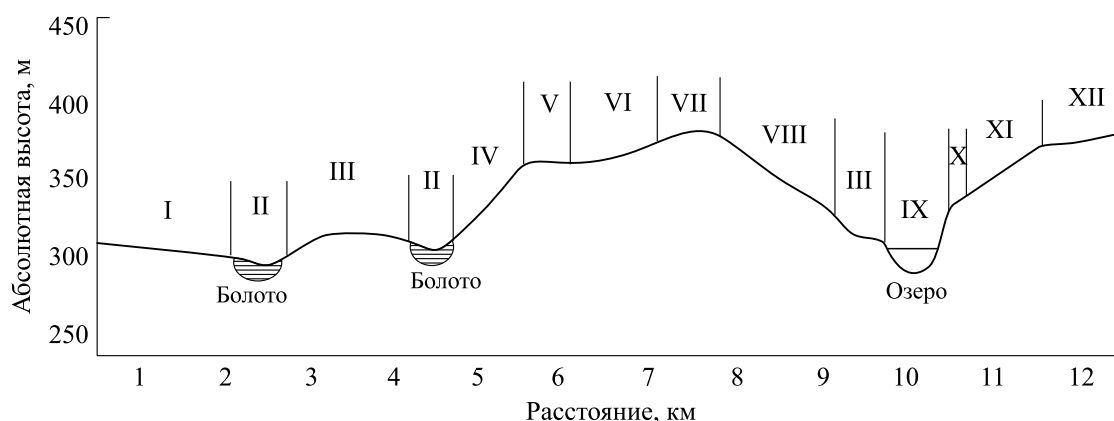


Рис. 1. Схема ландшафтно-геохимического профиля в зоне техногенного воздействия пылегазовых эмиссий заводов по производству алюминия.

Элементарные ландшафты. Классы водной миграции: кальциевый (Ca^{2+}) — элювиальные (I, III, V, VII, XII), трансэлювиальные (IV, VIII), трансэлювиально-аккумулятивные (VI); кальциевый натриево-глеевый ($\text{Ca}^{2+}-\text{Na}^+-\text{Fe}^{3+}$) — супераккумулятивный (II); натриевый (Na^+) — супераккумулятивный (IX), трансэлювиальный (XI); кальциево-натриевый ($\text{Ca}^{2+}-\text{Na}^+$) — трансэлювиально-аккумулятивный (X).

Распределение почвенных разрезов относительно источника эмиссий

Номер разреза	Местоположение, расстояние от источника эмиссии	Ландшафт	Наименование почвенной разности
450	Ровная поверхность древней долины Енисея. Север. 2 км	I	Чернозем дисперсно-карбонатный (AU–BCa–Cca) маломощный сильногумусированный легкосуглинистый на четвертичных аллювиальных песчано-галечниковых отложениях
451, 453	Пониженный участок древней долины Енисея. Северо-запад. 3 и 4,5 км	II	Мелкоторфянисто-глеевая иловато-перегнойная солончаковая слабозасоленная [Hmr(s)–Gs–CG(s)] среднегумусированная тяжелосуглинистая на четвертичных аллювиальных суглинисто-галечниковых отложениях
452, 458	Слабонаклонная поверхность древней долины Енисея. Северо-запад. 4 и 9 км	III	Чернозем текстурно-карбонатный (AU–CAT–Cca) слабывщелоченный сильногумусированный среднесуглинистый на аллювиальных песчано-галечниковых отложениях
454	Нижняя часть южного склона гряды-останца древней долины Енисея. Северо-запад. 5,5 км	IV	Чернозем текстурно-карбонатный (AU–CAT–Cca) маломощный среднегумусированный среднесуглинистый нижней части южного склона на элюво-делювии алевролитов, туффитов девона
455	Вершина (1-я) гряды-останца древней долины Енисея. Северо-запад. 6 км	V	Чернозем текстурно-карбонатный солончаковатый слабозасоленный [AU–CAT–Cca(sn)] маломощный сильногумусированный среднесуглинистый на элюво-делювии алевролитов, туффитов девона
455a	Седловина южного склона гряды-останца древней долины Енисея. Северо-запад. 6,5 км	VI	Чернозем текстурно-карбонатный (AU–CAT–Cca) среднемощный сильногумусированный тяжелосуглинистый на делювиально-пролювиальных отложениях алевролитов, туффитов девона
456	Вершина (2-я) южного склона гряды-останца долины Енисея. Северо-запад. 7 км	VII	Чернозем текстурно-карбонатный (AU–CAT–Cca) мелкогумусный среднегумусированный среднесуглинистый на элювиальных отложениях алевролитов, туффитов девона
457	Верхняя часть северо-восточного склона гряды-останца долины Енисея. Северо-запад. 8 км	VIII	Чернозем текстурно-карбонатный (AU–CAT–Cca) маломощный сильногумусированный тяжелосуглинистый на переотложенных суглинках
358	Приозерное понижение долины Енисея. Северо-запад. 10 км	IX	Темный типичный солончак S[AU]–Cs, g на суглинисто-галечниковых отложениях
459	Нижняя часть склона южной экспозиции второй гряды-останца долины Енисея. Северо-запад. 11 км	X	Чернозем текстурно-карбонатный гидрометаморфический солончаковатый [AU–CATq–Cca(s)] среднегумусированный тяжелосуглинистый на делювиально-пролювиальных суглинках
460	Средняя часть склона южной экспозиции второй гряды-останца долины Енисея. Северо-запад. 11,5 км	XI	Чернозем текстурно-карбонатный среднесолонцовый среденатриевый (AU–AU(sn)–CAT–Cca) маломощный, среднегумусированный среднесуглинистый на делювиально-пролювиальных суглинках
461	Вершина южного склона второй гряды-останца долины Енисея. Северо-запад. 12 км	XII	Чернозем текстурно-карбонатный (AU–CAT–Cca) маломощный среднегумусированный среднесуглинистый на элювии алевролитов, туффитов девона

устанавливали методами, утвержденными Госстандартом. Разделение органического вещества почвы на фракции выполняли по методике Тюрина в модификации Пономаревой–Плотниковой [26]. Статистическая обработка экспериментальных количественных данных и корреляционный анализ проведены при доверительной вероятности интервала значений признака 0,95 и ошибки 0,05 (5 %) [27, 28] с применением программного обеспечения MS Excel. Для оценки изменения уровней содержания отдельных элементов в снеговой воде, взвесах, почвах и почвенных растворах (водной вытяжке) зоны загрязнения применялся коэффициент концентрации элемента ($K_c = C_a/C_\phi$), где C_ϕ — концентрация элемента в образцах компонентов ландшафтов фона, C_a — концентрация элемента в образцах зоны загрязнения (техногенной геохимической аномалии). Для сравнения уровней загрязнения почв водорастворимым фтором использовали ПДК химических веществ, установленные для почв [29].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что на территорию, прилегающую к алюминиевым заводам Хакасии, из пылегазового потока в повышенном количестве поступает 16 химических элементов. Это хорошо диагностируется по снежному покрову, который отражает величину атмосферного загрязнения (табл. 2). Аккумуляция поллютантов в почвах напрямую связана с их количеством в снежном покрове (с нагрузками), которое накапливается в течение зимнего периода [30]. Техногенное вещество талой воды представлено в виде растворимого вещества и твердого малорастворимого в воде осадка. Ассоциацию основных элементов-загрязнителей, растворимых в снеговой воде зоны загрязнения и превышающих их фоновый уровень содержания, составляют (нижний индекс — K_c): $F_{524,3}Al_{434,9}Na_{76,3}Ni_{59,8}$, сопутствующих — $Mn_{13,4}Sr_{13,3}Ca_{12,1}Mg_{11,4}$, второстепенных — $Si_{6,9}Zn_{6,1}Ba_{4,5}K_{3,3}Fe_{2,9}V_{2,5}Pb_{1,8}Co_{1,8}$. Твердое вещество аэрозолей, оседающее на поверхности почвы, по сравнению с почвами фона содержит в повышенном количестве восемь элементов: $F_{23}Ni_{15,9}Al_{5,6}V_{2,5}Cu_{2,5}Zn_{2,0}Co_{1,9}Sr_{1,5}$. Как следует из приведенных формул, потенциальное загрязнение почв может превысить фоновый уровень содержания фтора в 23 раза, никеля — в 15,9, алюминия — в 5,6 раза. Со временем под действием сил гравитации твердые частицы заполняют пустоты между структурными отдельностями почвы и обычно ниже гумусового горизонта не проникают. Постепенно они растворяются влагой атмосферных осадков, поллютанты переходят в подвижное состояние и передвигаются в глубину почвенного профиля на величину его промачивания. Более всего растворимыми солями почвы обогащаются в период снеготаяния. Миграция химических элементов в зоне техногенного воздействия, в результате которой элементы или рассеиваются, или аккумулируются, — это сложный процесс, обусловленный не только свойствами самого элемента, но и ландшафтно-геохимическими условиями.

Реальное накопление элементов-загрязнителей в твердой фазе верхнего слоя почв вблизи заводов составляет: фтора — до 6 раз, никеля — до 2,1, натрия и алюминия — до 1,2–1,4 раза, что значительно ниже в сравнении с потенциальным загрязнением. Для оценки их миграции важно иметь информацию не только о величине накопления элементов в твердой почвенной массе, но и в почвенных растворах. Высоким уровнем содержания в них выделяется микроэлемент фтор ($K_c = 30-40$), который превосходит макроэлементы натрия ($K_c = 4-8$) (кроме засоленных горизонтов) и алюминия ($K_c = 1,2$). Это согласуется и с техногенными нагрузками элементов. Так, связь содержания фтора в верхнем горизонте почв с его нагрузками оценивается как высокая — $r = 0,94$ (водорастворимая форма), сред-

Таблица 2

Содержание химических элементов в почвах фона, техногенном веществе и в снеговой воде вблизи заводов и их K_c

Элемент	Малорастворимое техногенное вещество	Почва фона	K_c , <i>n</i> раз	Растворимое техногенное вещество	Снеговая вода фона	K_c , <i>n</i> раз
	% сухой массы			мг/дм ³		
Кремний	8,42	25,71	—	0,21	0,03	6,9
Алюминий	36,57	6,54	5,6	17,40	0,04	434,9
Железо	2,23	3,10	—	0,029	0,01	2,9
Кальций	1,08	1,84	—	7,62	0,63	12,1
Фтор	0,92	0,04	23,0	36,70	0,07	524,3
Натрий	0,75	1,25	—	20,60	0,27	76,3
Магний	0,46	1,02	—	1,93	0,17	11,4
Калий	0,40	1,11	—	0,78	0,24	3,3
Никель	0,0572	0,0036	15,9	0,048	0,001	59,8
Марганец	0,0309	0,0825	—	0,060	0,005	13,4
Стронций	0,0308	0,0205	1,5	0,073	0,005	13,3
Барий	0,0463	0,0453	—	0,016	0,004	4,5
Цинк	0,0112	0,0057	2,0	0,029	0,005	6,1
Ванадий	0,0250	0,0108	2,5	0,004	0,002	2,5
Медь	0,0053	0,0021	2,5	0,002	0,002	—
Свинец	0,0018	0,0021	—	0,0006	0,0003	1,8
Кобальт	0,0030	0,0016	1,9	0,0006	0,0003	1,8

Примечание. Прочерк — накопление элемента отсутствует.

няя — $r = 0,75$ (валовая форма). Для алюминия и натрия эта связь незначительна ($r = 0,20-0,26$). На таком же уровне оцениваются связи подвижных форм элементов с их валовым количеством. Отмечено небольшое содержание Ni^{2+} (на уровне фоновых значений — до 15 мкг/кг почвы), что свидетельствует о его низкой подвижности в условиях нейтральной среды. Такие соотношения количественных величин поллютантов позволили выделить фтор как приоритетный элемент-загрязнитель.

При движении почвенных растворов в радиальном направлении в закреплении элементов участвует весь почвенный профиль, но наибольшая их концентрация осуществляется в генетических горизонтах, которые обладают специфическими свойствами (сорбционными, седиментационными, кислотными, щелочными и др.), поэтому почва рассматривается как система геохимических барьеров [5, 6, 17].

Органогенный и гумусово-органогенный сорбционные биогеохимические барьеры. Формирование данной группы барьеров связано с биологическим круговоротом веществ, которые делятся на органические (торф, лесная подстилка и степной войлок, торфяно-подстилочный и перегнойный горизонты) и органо-минеральные (собственно гумусовый горизонт). Оценка их емкости проводится по мощности, типу торфа, качеству и величине гумуса, гранулометрическому составу [17, 18]. Верхние почвенные горизонты, имеющие высокие сорбционные свойства, выступают в роли не только биогеохимического, но и механического барьера, так как, находясь на границе раздела двух сред (газообразной и твердой), характеризуются разными скоростями движения веществ. Малоемкие в обычных условиях лесные подстилки при техногенном поступлении твердых аэрозолей оказываются в десятки раз более загрязненными по сравнению с нижележащими высокоемкими дерновыми горизонтами почв. Таким образом, верхние биогеохимические барьеры в зонах техногенного загрязнения, по сути, действуют в качестве регулятора радиального миграционного потока элементов-загрязнителей.

Таблица 3

Физико-химические свойства основных типов почв ландшафтно-геохимического профиля территории загрязнения

Горизонт, глубина, см	pH водн.	Гумус, %	CO ₂ карб., %	ЕКО, ммоль/100 г почвы	Сумма солей, %	Физическая глина, %	F ⁻ , мг/кг
Разрез 450							
AU, 0–14	7,01	7,24	1,72	61,45	0,04	26,40	32,25
AU–BCA, 14–35	7,29	2,28	1,20	43,18	0,03	28,84	4,50
BCA, 35–56	8,01	1,34	6,26	22,97	0,03	39,00	6,50
BCACca, 56–61	8,32	1,14	4,33	23,77	0,03	25,16	11,00
Cca, 61–76	8,95	1,14	2,04	11,97	0,03	18,36	5,30
Разрез 453							
Hmr(s), 0–6	6,27	5,17	1,41	65,12	0,24	41,72	7,60
Hmr(s)–Gs, 6–35	6,48	3,57	1,24	65,07	0,10	48,04	5,50
Gs, 35–50	7,53	1,24	1,48	36,54	0,07	38,96	6,25
CG(s), 50–83	7,99	0,93	5,60	24,61	0,08	32,16	7,00
Разрез 454							
AU, 0–19	7,50	4,34	5,98	58,82	0,06	42,12	11,62
AU–CAT, 19–34	7,70	1,96	7,96	41,52	0,05	38,56	3,50
CAT, 34–52	8,03	1,24	5,98	38,35	0,05	28,88	4,65
Cca, 52–66	8,10	1,24	4,79	55,16	0,10	33,08	14,00
Разрез 456							
AU, 0–20	7,52	4,91	7,60	52,13	0,03	29,28	12,75
AU–CAT, 20–49	7,91	1,24	7,43	37,21	0,04	17,08	4,00
CAT, 49–74	8,20	0,36	9,12	19,99	0,05	31,16	12,75
Cca, 74–90	8,28	0,25	9,05	19,67	0,08	23,10	16,75
Разрез 460							
AU, 0–12	5,64	3,83	4,44	40,44	0,05	38,32	2,10
AU(sn), 12–33	7,92	1,96	2,18	48,42	0,35	51,56	11,50
AU(sn)–CAT, 33–43	7,96	1,24	5,91	45,86	1,19	61,92	8,00
CAT, 34–74	8,07	1,34	3,73	36,60	0,94	55,72	4,50
Cca, 74–85	8,40	1,34	2,04	27,06	0,28	40,16	20,00

Уровни содержания алюминия и натрия и их распределение в почвенном профиле в большей степени зависят от природных факторов, вековых процессов формирования почвенного покрова, определяющих их кларки концентрации и аккумуляцию растворимых солей, на фоне которых трудно выделить техногенную составляющую. Для алюминия важны реакция среды и обогащение карбонатных горизонтов щелочноземельными элементами, прежде всего кальцием (СО₂ карб.) (табл. 3), определяющими содержание металлов (рис. 2, б), для натрия — засоление (см. рис. 2, в, г). Количество фтора в почвах, как было показано выше, в основном обусловлено техногенным фактором.

Корреляционный анализ показал положительную связь фтора с гумусом ($r = 0,84$), причем чем выше содержание валового фтора в верхних горизонтах почв (более 200–300 мг/кг), тем связь теснее. Важно определить, насколько прочна эта связь в количественном отношении, т. е. как фтор распределяется по фракциям гумуса. Анализируются черноземы дисперсно-карбонатные долины Енисея (разрез 450) и текстурно-карбонатные долинного останца-увала (разрез 456). Значительное количество элемента (12–25 %), предположительно связанного в малорастворимые в воде фтор-кальциевые комплексы, получено в 0,1 н Н₂SO₄-вытяжке (декальцинате) (по [26]). Из всех анализируемых фракций наименьший выход фтора (2–5,2 %), прочно связанного с глинистой фракцией и устойчивыми формами полуторных оксидов, установлен в 0,02 н NaOH-вытяжке (№ 3) (по [26]). Отмечены различия по уровням содержания фтора в 0,1 н NaOH-вытяжке (№ 1) (по [26]) бурых гуминовых кислот, свободных и связанных с подвижными полуторными оксидами анализируемых черноземов. В гумусовом горизонте черноземов увала, обогащенных кальцием, содержание фтора в данной вытяжке составляет 4–8 %, а в черноземах долины Енисея — 24–31 %. Указанное различие соответствует физико-химическим свойствам почв долины, т. е. повышенному содержанию в них железа (вследствие его гидрогенной аккумуляции в прошлом) и алюминия (в результате загрязнения). Следовательно, аккумуляция фтора в верхнем слое почв осуществляется вследствие не только механического оседания

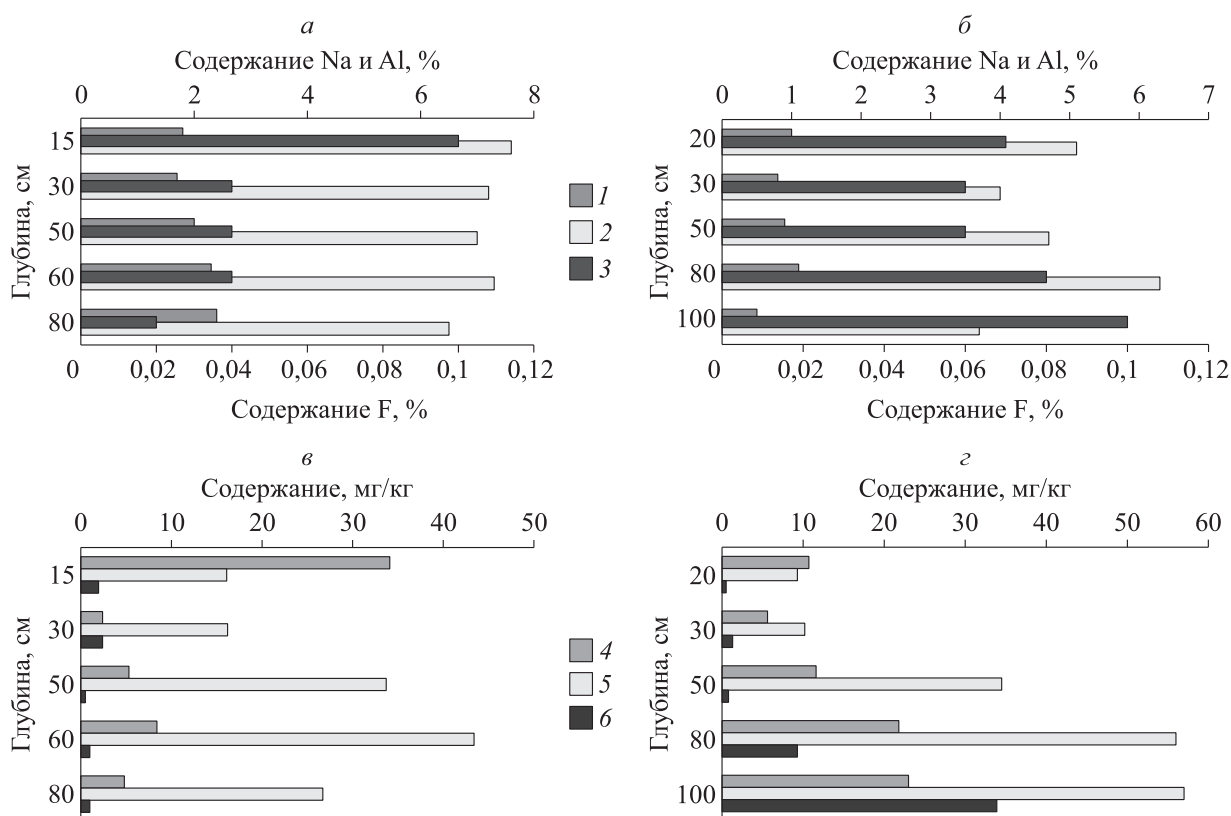


Рис. 2. Содержание поллютантов в почвенном профиле черноземов: а, в — дисперсно-карбонатный (разрез 450, расположенный вблизи Саяногорского алюминиевого завода), б, г — текстурно-карбонатный (разрез 456 на вершине гряды, в 7 км к северу).

а, б — валовая форма, %: 1 — Na, 2 — Al, 3 — F; в, г — подвижная ионная форма элементов, мг/кг: 4 — F⁻, 5 — Na⁺, 6 — Al³⁺.

твердых частиц из атмосферы, но и их взаимодействия с органическим веществом почв, выступающим в качестве гумусового адсорбционного геохимического барьера.

Седиментационный и испарительный геохимические барьеры. В профиле исследуемых черноземов проявляется такая особенность, как обеднение подгумусового горизонта поллютантами (см. рис. 2, в, г) вследствие промачивания почв на глубину 30–50 см. Ниже 50 см осуществляется частичное закрепление элементов на испарительном барьере, совмещенном с кальциевым барьером. Уровень содержания элементов зависит от техногенных нагрузок, количества атмосферных осадков, водоудерживающей способности почв, глубины ее промачивания и повторяемости увлажнения в течение весны, лета и осени.

Механизм действия заключается в концентрировании растворимых солей при испарении и переходе их в твердую фазу в зависимости от растворимости. Так, на испарительном барьере осуществляется седиментация малорастворимого карбоната кальция (CaCO_3) и соосаждение фтора (см. рис. 2, б). Среди почвенных компонентов, способных связывать фтор, первостепенное значение обычно придается кальцию, реже — магнию. Поэтому столь важным считается наличие кальциевого карбонатного горизонта (см. табл. 3), который служит геохимическим барьером на пути миграции водорастворимых форм фтора, где фторид-ион из подвижного состояния в условиях внутрипочвенного испарения переходит в малорастворимое соединение (16 мг/дм^3) — флюорит (CaF_2). Максимальное количество элемента отмечается, как правило, в карбонатных горизонтах, наиболее обогащенных кальцием, но при наличии растворимых солей часть фтора остается в их составе (см. рис. 2, г). В богатых кальцием (9–12 %) карбонатных горизонтах, находящихся на глубине 50–100 см, аккумулируется наибольшее количество кислоторастворимого (0,1 н H_2SO_4 -вытяжка) фтора (12–88 %). Повышенные концентрации элемента (разной размерности) по слоям отмечаются на протяжении 100–150 см, в том числе в отложениях на валунах и галечнике в виде белесоватых натеков и мелкокристаллических рыхлых новообразований. Вероятно, это соответствует той глубине, на которую чаще всего проникают атмосферные осадки. Такому распределению элемента способствуют трещины (часто в виде гумусовых затеков), образующиеся в результате иссушения почв летом и промерзания зимой. Кроме флюорита, на испарительном барьере накапливаются соли разной степени растворимости: сульфат кальция, сульфат натрия, сода, фториды и алюминаты. Таким образом, осуществляется детоксикация верхних горизонтов почв путем постепенного выщелачивания элементов. На примере фтора это в большей степени характерно для почв долины (рис. 3), которые проявляют высокую скорость фильтрации растворов (до 9 м/сут).

Полифункциональный (солонцовый) геохимический барьер. Своеобразие внутрипочвенной дифференциации фтора в текстурно-карбонатных солонцовых черноземах объясняется наличием плотного солонцового горизонта, выполняющего функции нескольких геохимических барьеров. Так, несмотря на значительную удаленность (11,5 км) от источника эмиссий разреза 460 (чернозем текстурно-карбонатный среднесолонцовый), он в этом отношении показателен (см. рис. 3, а). Солонцовый горизонт совмещает в себе несколько барьеров, что устанавливалось по величине коэффициентов корреля-

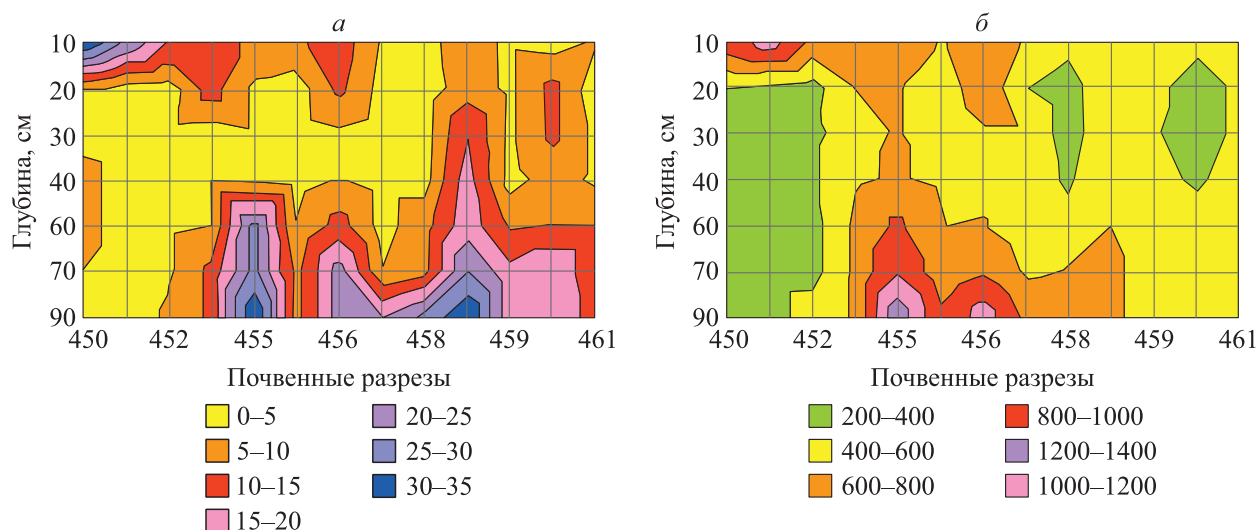


Рис. 3. Распределение содержания фтора в степных почвах ландшафтно-геохимического профиля территории, прилегающей к алюминиевым заводам Хакасии.

а — ионная форма, мг/кг; б — валовая форма, %.

ции между фтором и рядом показателей, определяющих его миграционную способность. Надсолонцовый гумусовый горизонт содержит повышенное количество валового фтора и пониженное водорастворимого вследствие его миграции в нижележащий солонцовый горизонт, где он накапливается в подвижной форме и практически не переходит в твердую фазу почв. Содержание элемента в валовой форме по профилю здесь наиболее низкое (см. рис. 3, б). Его удерживанию в подвижном состоянии способствует щелочная среда [2, 5, 6], т. е. щелочной барьер, который в данном случае является активобарьером, или барьером-стартером, и не вполне соответствует классическому пониманию функции барьера как перехода элементов в малоподвижную форму. В условиях техногенеза вследствие поступления через атмосферу ионов сильных кислот часто образуется кислый барьер, на котором происходит мобилизация тяжелых металлов, в результате чего он получил определение «реакционный» [31]. Для Cd отмечен случай перехода в различные подвижные формы до 88 % от его валового содержания [32]. О сильном обогащении подвижными формами элементов городских почв сообщается в [11, 14].

Свойство солонцового слоя набухать при намокании ставит его в ряд механических барьеров, которые способствуют аккумуляции растворимых веществ. На это направлено также действие испарительного барьера, что диагностируется по положительной связи поллютанта с общей минерализацией и, соответственно, с составляющими ее компонентами Na^+ , Ca^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} . Сорбционные свойства горизонта выявляются по наличию прямой положительной связи ($r = 0,93$) подвижного фтора с фракцией мелкозема (частицы $<0,01$ мм). Можно предположить, что связь эта не очень прочная, так как увеличения валовой формы элемента не происходит. Препятствием могут служить поглощенные катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} и Na^+ , о чем свидетельствует их отрицательная корреляционная связь ($r = -0,99$) с содержанием валового фтора. В той или иной мере барьер проницаем, фтор мигрирует в более глубокие слои почвенного профиля, где постепенно происходит его аккумуляция, в том числе и в составе растворимых солей, на других геохимических барьерах. В результате этого накопление водорастворимого фтора (до 2 ПДК) в солонцеватых почвах наблюдается на достаточно удаленной от источника эмиссий территории.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поступившее из пылегазового потока техногенное вещество в ландшафтах присутствует в твердой малорастворимой и растворимой формах. Из 20 анализируемых химических элементов как потенциальные загрязнители выделены четыре: $\text{F}_{23}\text{Ni}_{15,9}\text{Al}_{5,6}$ — малорастворимое вещество, $\text{F}_{524,3}\text{Al}_{434,9}\text{Na}_{76,3}\text{Ni}_{59,8}$ — растворимое вещество. Однако под действием факторов природной среды привнесенное вещество трансформируется и рассеивается. При этом уровни загрязнения почв поллютантами снижаются. За 30-летний период эксплуатации алюминиевых заводов верхний почвенный горизонт (0–10, 10–15 см) вблизи предприятий по сравнению с почвами фона содержит $\text{F}_{6,0}\text{Ni}_{2,1}\text{Al}_{1,4}\text{Na}_{1,2}$, почвенные растворы — $\text{F}_{40}\text{Na}_8\text{Al}_{1,2}$. В качестве приоритетного элемента-загрязнителя выделен фтор.

В целом аккумуляция элемента в почвах исследуемой территории определяется как массой его потока из атмосферы, так и формами нахождения, а также условиями миграции: количеством атмосферных осадков, глубиной их проникновения, наличием геохимических барьеров. Вследствие действия геохимических барьеров, в том числе щелочного барьера-стартера, который способствует нахождению фтора в подвижном состоянии, его содержание в почвах исследуемой территории составляет 0,5–4 ПДК. В почвенном покрове территории, прилегающей к предприятиям по производству алюминия, сформировалась техногенная фторидная аномалия радиусом 3–6 км с высоким содержанием водорастворимого фтора — от 1 (10 мг/кг) до 5 ПДК. Далее (на удалении 25–30 км) уровень его загрязнения снижается от 1 до 0,5 ПДК. При этом относительно повышенным содержанием элемента выделяются почвы пониженных участков, наветренных склонов и вершин. Следовательно, по данному показателю почвы, находящиеся на расстоянии до 5–6 км от источника эмиссий в направлении основного массопереноса, относятся к техногенно загрязненным объектам природной среды. Наличие почвенно-геохимических барьеров, определяющих особенности загрязнения почв исследуемой территории, с одной стороны, увеличивает экологическую опасность, с другой — позволяет проводить мероприятия по детоксикации фтора верхнего гумусового горизонта и его локализации на глубине 50–80 см в сфере действия седиментационного и испарительного барьеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Перельман А.И. Законы гипергенной миграции элементов как теоретические основы геохимических поисков // Стратегия геохимических поисков рудных месторождений. — Новосибирск: Наука, 1980. — С. 28–47.
2. Перельман А.И. Геохимия элементов в зоне гипергенеза. — М.: Недра, 1972. — 288 с.

3. Перельман А.И. Геохимия. — М.: Высш. шк., 1989. — 528 с.
4. Перельман А.И., Касимов Н.С. Геохимия ландшафта. — М.: Астрей, 2000, 1999. — 768 с.
5. Давыдова Н.Д., Снытко В.А. Ландшафтно-геохимические барьеры и их классификация // География и природ. ресурсы. — 2005. — № 4. — С. 24–30.
6. Глазовская М.А. Теория геохимии ландшафтов в приложении к изучению техногенных потоков рассеяния и анализу способности природных систем к самоочищению // Техногенные потоки вещества в ландшафтах и состояние экосистем. — М.: Наука, 1981. — С. 7–41.
7. Глазовская М.А. Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР. — М.: Высш. шк., 1988. — 328 с.
8. Глазовская М.А. Геохимические барьеры в почвах: типология, функциональные особенности и экологическое значение // Геохимия ландшафтов и география почв. 100 лет со дня рождения М.А. Глазовской. — М.: АПР, 2012. — С. 26–44.
9. Давыдова Н.Д. Трансформация геохимической среды в техногенной аномалии // Проблемы биогеохимии и геохимической экологии. — 2012. — № 3 (20). — С. 56–65.
10. Pavlov I.N. Formation of fluorine technogenic anomalies in above-ground ecosystems of Siberia: biological sorption, monitoring, possibility of lowering the negative impact // Contemporary Problems of Ecology. — 2014. — Vol. 7, N 3. — P. 353–362.
11. Kosheleva N.E., Kasimov N.S., Vlasov D.V. Factors of the accumulation of heavy metals and metalloids at geochemical barriers in urban soils // Eurasian Soil Science. — 2015. — Vol. 48, N 5. — P. 476–492.
12. Геохимия ландшафтов. К 100-летию со дня рождения А.И. Перельмана / Ред. Н.С. Касимов — М.: АПР, 2017. — 544 с.
13. Экогеохимия городских ландшафтов / Ред. Н.С. Касимов, А.Н. Геннадиев. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1995. — 336 с.
14. Касимов Н.С., Власов Д.В., Кошелева Н.Е., Никифорова Е.М. Геохимия ландшафтов восточной Москвы. — М.: АПР, 2016. — 276 с.
15. Касимов Н.С. Экогеохимия ландшафтов. — М., 2013. — 208 с.
16. Давыдова Н.Д., Снытко В.А. Ландшафтно-геохимические барьеры в геосистемах бассейна реки Голоустной (Прибайкалье) // География и природ. ресурсы. — 2000. — № 2. — С. 42–48.
17. Глазовская М.А., Богданова М.Д. Почвенные горизонты как геохимические барьеры // Национальный атлас почв Российской Федерации. — М.: Астрель, 2011. — С. 248–249.
18. Герасимова М.И., Богданова М.Д. Мелкомасштабные карты геохимических барьеров // География и природ. ресурсы. — 2013. — № 3. — С. 9–17.
19. Алексеев В.А., Алексеев Л.П. Геохимические барьеры: Учебное пособие. — М.: Логос, 2003. — 144 с.
20. Максимович Н.Г., Хайрулина Е.А. Геохимические барьеры и охрана окружающей среды: Учебное пособие. — Пермь: Изд-во Перм. ун-та, 2011. — 248 с.
21. Яшин И.М., Васенев И.И., Рамазанов С.Р., Черников В.А. Экогеохимия: Учебное пособие. — М.: Изд-во Рос. аграрн. ун-та — Моск. сельскохозяйств. академии, 2015. — 210 с.
22. Полевой определитель почв России / Ред. Н.Б. Хитров. — М.: Изд-во Почв. ин-та им. В.В. Докучаева, 2008. — 182 с.
23. Шишов Л.Л., Тонконогов В.Д., Лебедева И.И., Герасимова М.И. Классификация и диагностика почв России. — Смоленск: Ойкумена, 2004. — 342 с.
24. ГОСТ 17.4.4.02–2008. Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа. — М.: Стандартинформ, 2008. — 11 с.
25. РД 52.24.360–2008. Массовая концентрация фторидов в водах. Методика выполнения измерений потенциометрическим методом с ионселективным электродом. — Ростов-на-Дону: Росгидромет, 2008. — 25 с.
26. Пономарёва В.В., Плотникова Т.А. Гумус и почвообразование. — Л.: Наука, 1980. — 223 с.
27. Дмитриев Е.А. Математическая статистика в почвоведении. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1972. — 292 с.
28. Губин В.И., Осташков В.Н. Статистические методы обработки экспериментальных данных: Учебное пособие для студентов технических вузов. — Тюмень: Изд-во Тюмен. нефтегаз. ун-та, 2007. — 202 с.
29. ГН 2.1.7.2041–06. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве: Гигиенические нормативы. — М.: Федер. центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2006. — 15 с.
30. Davydova N.D., Znamenskaya T.I., Lopatkin D.A. Landscape-geochemical approach to solving problems of environmental pollution // Contemporary Problems of Ecology. — 2014. — Vol. 7, N 2. — P. 345–352.
31. Шабанов М.В., Маричев М.С. Характер изменения кислотно-основных свойств почв в зоне техногенеза (на примере Красноуральского промузла) // Изв. Урал. горн. ун-та. — 2018. — Вып. 1 (49). — С. 55–61.
32. Elspa B.R. Mobile und Mobilisierbare Schwermetall fraktionen in Bűden und im Bodenwasser: Dargestellt für die Elemente Blei, Cadmium, Eisen, Mangan, Nickel, und Zink unter Landwirtschaftlichen (Selbstverlag der Marburger Geographischen Gesellschaft. Nutz flächen). — 1988. — N 109. — 176 s.

Поступила в редакцию 14.01.2019

После доработки 16.04.2019

Принята к публикации 26.06.2019