

Формирование химического состава и загрязнение почв

План

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

1). Почва как природная среда

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

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

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

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

обмена энергией и веществом в пределах географической оболочки планеты. S земных ресурсов мира составляет 129 млн. км² или 86,5% площади суши. Пашня и многолетние насаждения в составе с/х угодий занимает 10%, сенокосы и пастбища 25%. В.В. Докучаев – основоположник научного почвоведения-считал, что почва – это вполне самостоятельная естественноисторическое тело, которого является продуктом совокупной деятельности грунта, климата, растений и животных, рельефа местности.

2). Факторы почвообразования

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

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

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

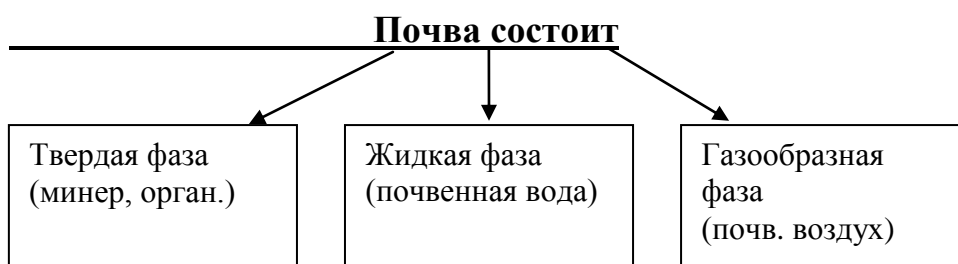
Климат – важнейший фактор почвообразования. С ним связаны тепловой и водный режим почвы, от которой зависят биологические, физические и химические почвенные процессы. Тепловой режим обуславливает процессы переноса и аккумуляции тепла в почве. Водный режим определяется атмосферными осадками и испаряемостью,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

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

Время - необходимое условие любого природного процесса.

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

3). Свойства почв



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

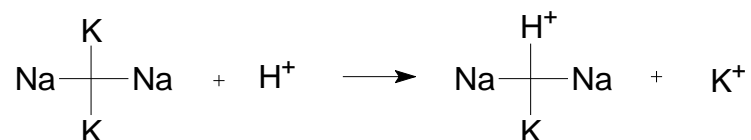
Твердая фаза состоит из минеральных и органических веществ. По степени дисперсности минерального вещества варьируют: грубодисперсность ($d > 0,001$ мм) и мелкодисперсность ($< 0,001$ мм). Дисперсность частиц обуславливает рыхлость почвы. Промежутки между частицами твердой фазы называется порами. Суммарный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

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

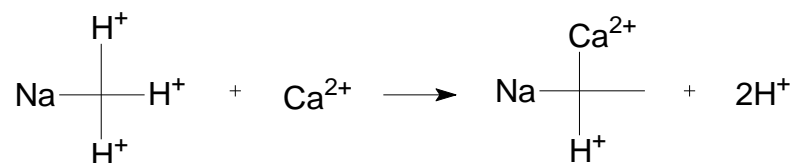
Чем больше глиниста почва и чем больше в ней гумуса, тем выше ее поглощительная способность.

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

Обменная поглощительная способность



Благодаря обменной поглощительной способности почва обладает буферными свойствами



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

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

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

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

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

Где m_1 – пустой стакан

m_2 – с почвой до сушки

m_3 – с почвой после сушки

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

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

С глубиной содержание CO₂ увеличивается, а O₂ –уменьшается

4). *Химический состав почвы*

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

Несуминовые вещества включают не полностью разложившиеся остатки растений и животных, жиры и дубильные вещества, пиктины, сахара, полисахара, легко разлагаемые.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

5). Процессы выветривания в литосфере

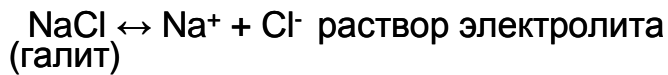
Поверхность континента коры подвержена действию атмосферы, что делает ее восприимчивой к физическим и химическим процессам.

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

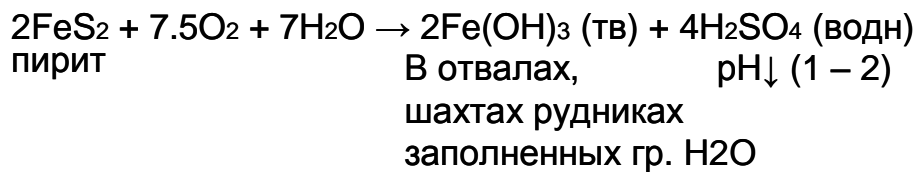
Химическое выветривание – вызывается водой (особ. кисл.), газами. Тонкозернистые твердые вещества могут вымываться из выветриваемого участка, оставляя химически измененные остатки, которые формируют основу почв. Минералогические изменения происходят для того, чтобы соединение вновь приобрело устойчивость к новой окружающей среде.

Известны различные механизмы химического выветривания

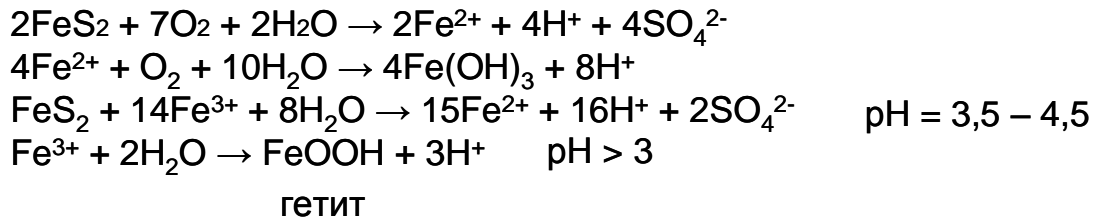
1. растворение минералов



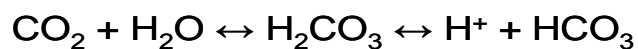
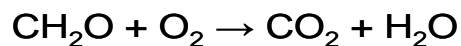
2. Окисление



Такие ОВР могут быть использованы бактериями в целях получения энергии для своего метаболизма и могут значит развиваться там, где нет органических веществ, используя в качестве источника C, CO₂



Окисление органических веществ в почве катализируется микроорганизмами.

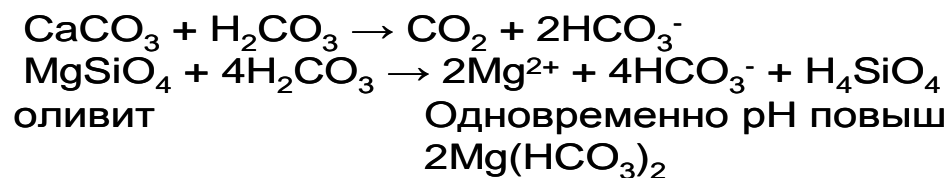


pH может снизиться от 5,6 до 4-5

Разложение не всегда до CO₂

3. Кислотный гидролиз Континентальные воды содержат растворимые формы которые придают им кислотность (H₂CO₃, H₂SO₃, H₂SO₄)

Реакцию м/у минералом и кислым агентами выветривания называют кислотным гидролизом



б). Загрязнение почв химическими веществами.

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

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

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

7). Сухое поглощение соединений серы и азота подстилающей поверхностью

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

8). Гигиеническое регламентирование химических веществ в почве

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

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

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

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

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

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

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

Принципиальная схема гигиенического нормирования предусматривается по шести показателям вредности:

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

9). Миграция химических элементов в почвенном профиле

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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