

МГУ имени М.В. Ломоносова

Кафедра химии почв

№ госрегистрации
116011910186-5

УДК
631.41 Химические и физико-химические свойства почвы




ОТЧЕТ
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

Почва и почвенный покров России как основа её устойчивого развития.
по теме:

Химические основы экологической устойчивости почв природных и
техногенных ландшафтов
(промежуточный)

Зам. директора/декана
по научной работе


«20» декабря 2018 г.

Руководитель темы
Ладонин Д.В.


«20» декабря 2018 г.


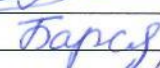
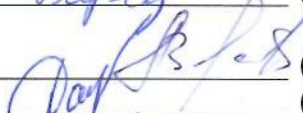

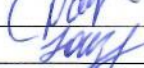


Москва 2018

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель темы:
доцент, доктор биологических
наук

 (Ладонин Д.В.)

Исполнители темы:
специалист
научный сотрудник, кандидат
биологических наук
специалист
специалист
научный сотрудник, кандидат
биологических наук
научный сотрудник, кандидат
биологических наук
ведущий научный сотрудник,
кандидат биологических наук,
доцент/с.н.с. по специальности

 (Аймалетдинов Р.А.)
 (Барсова Н.Ю.)
 (Вежливцева Л.А.)
 (Данилин И.В.)
 (Изосимова Ю.Г.)
 (Карпухин М.М.)
 (Малинина М.С.)

РЕФЕРАТ

Ключевые слова:

стабильные изотопы свинца, редкоземельные элементы, почвы, химическое загрязнение, гуминовые препараты, техногенные загрязняющие вещества, элементы платиновой группы, кислотно-основная буферность почв, глинистые минералы

Ключевые слова по-английски:

platinum group elements, technogenic pollutants, soils, humic substances, chemical pollution, clay minerals, lead stable isotopes, acid-base buffering, rare earth elements

Определено содержание пяти элементов платиновой группы (Ru, Rh, Pd, Ir и Pt) в почвах и уличной пыли Юго-Восточного административного округа г. Москвы и почв зоны воздействия Череповецкого металлургического комбината. Содержание элементов в почве может многократно превышать кларковый уровень в литосфере, отличается высоким варьированием и ассиметричным частотным распределением. Для Rh, Pd и Pt наблюдается тесная корреляция между содержанием элементов в почвах и в уличной пыли. Связи между химическими свойствами почв и содержанием элементов платиновой группы не выявлено. На основе уровней содержания элементов и элементных отношений сделан вывод о том, что главным источником загрязнения почв и уличной пыли Юго-Восточного округа является автомобильный транспорт.

Элементы платиновой группы в почвах

К элементам платиновой группы (ЭПГ, платиноидам) относят рутений (Ru), родий (Rh), палладий (Pd), осмий (Os), иридий (Ir) и платину (Pt). Первые три элемента иногда называют лёгкими ЭПГ, остальные три – тяжелыми ЭПГ. Совместно с золотом и серебром ЭПГ составляют группу благородных металлов. ЭПГ обладают схожими физическими и химическими свойствами, и, как правило, встречаются в составе одних и тех же полиметаллических руд. Платина была впервые ввезена в Европу в середине XVI века, остальные ЭПГ были открыты один за другим в начале XIX века.

До начала развития высокотехнологичных отраслей промышленности во второй половине XX века главными областями применения ЭПГ были ювелирная промышленность и изготовление монет. Это не требовало больших объёмов добычи и практически не приводило к загрязнению окружающей среды этими элементами. В настоящее время ситуация коренным образом изменилась, так как ЭПГ во всё возрастающих объёмах используются в различных отраслях промышленности. Это привело к растущему загрязнению окружающей среды и к поступлению в различные компоненты биосферы ЭПГ в количествах, на порядки превышающих их природные фоновые содержания. Поэтому изучение ЭПГ в почвах и особенностей техногенного загрязнения почв ЭПГ представляет важный научный интерес.

1. Фоновое содержание ЭПГ в почвах

Элементы платиновой группы встречаются в земной коре в очень низких концентрациях. В табл. 1 приведены средние содержания ЭПГ в земной коре (кларки) по данным различных авторов. Видно, что для каждого из элементов приведённые значения колеблются в очень широких пределах (до трёх порядков). Это говорит, во-первых, о различных представлениях авторов о составе земной коры, а, во-вторых, о сложной проблеме

достоверного определения содержания ЭПГ, которая не могла быть решена в годы публикации первых основополагающих работ по данному вопросу (Clarke, Washington, 1924; Ферсман, 1955-1959; Goldschmidt, 1937; Виноградов, 1956; Виноградов, 1962). На наш взгляд, современные данные, приведенные Greenwood и Earnshaw (1989), более достоверны, так как базируются на обширном и более новом фактическом материале.

Содержание ЭПГ в почвах чрезвычайно мало. До недавнего времени достоверные данные о содержании этих элементов в почвах отсутствовали (Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989). Это было связано прежде всего с отсутствием высокочувствительных методов анализа, доступных для почвоведов. Начиная с 90-х годов XX века, развитие масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой привело к появлению надёжных приборов, пригодных для определения в природных объектах почти любых химических элементов. Количество публикаций, посвященных элементам платиновой группы в почвах, стало резко увеличиваться (Ravindra et al., 2004). Однако до сих пор имеющиеся в литературе немногочисленные данные, касающиеся фонового содержания этих элементов в почвах различных типов, не всегда соответствуют не только друг другу, но и среднему содержанию элементов в земной коре. Сегодня, когда вследствие техногенного воздействия содержание ЭПГ в почвах быстро растёт, приходится констатировать, что во многих случаях истинный фоновый уровень содержания этих элементов может быть утрачен навсегда.

Данных о подвижности элементов платиновой группы в почвах и о фракционном составе соединений этих элементов чрезвычайно мало. Проведенные исследования показывают, что до 10% элементов платиновой группы, попавших в почву или находящихся в составе уличной пыли, существуют в виде растворимых комплексных соединений или солей (Ravindra et al., 2004). Детальное изучение форм соединений элементов платиновой группы в почвах важно, так как известно, что металлическая

платина и палладий биологически инертны, в то время, как растворимые соединения платины обладают цитотоксичностью, мутагенными и канцерогенными свойствами (Ravindra et al., 2004). Некоторые комплексные соединения платины могут связывать азот и серу в белках, снижая тем самым их ферментативную активность. Большую опасность представляют хлориды платины, вызывающие аллергические реакции, астму, дерматиты (Gomez et al., 2002). Есть данные, что хлориды родия и палладия также обладают канцерогенным эффектом (Ravindra et al., 2004).

Наибольшее количество исследований до сих пор ограничены изучением наиболее высокочистых ЭПГ - палладия и платины, поэтому данных по фоновому содержанию этих элементов больше всего. Так, например, по данным Gomez et al. (2002) и Ravindra et al., (2004), в незагрязненных почвах концентрация платины колеблется на уровне 0,6-0,8 мкг/кг, а палладия 0,05-0,18 мкг/кг, что во много раз меньше приведенных выше данных по содержанию элементов в литосфере. По данным Cicchella et al., (2003), фоновое содержание Pd и Pt в почвах окрестностей Неаполя составляет 18 и 6 мкг/кг соответственно. В почвах Мехико, отобранных до начала интенсивного техногенного загрязнения, содержание Pt, по данным Morton et al. (2001) составляет от 3 до 6 мкг/кг, Pd – от 2,5 до 8 мкг/кг, Rh– от 0,7 до 3 мкг/кг.

На наш взгляд, большой разброс значений и значительные отличия содержания ЭПГ в почвах от кларков имеют место из-за существования ряда не до конца разрешенных проблем. Во-первых, химико-аналитические аспекты определения элементов платиновой группы в почвах ещё не проработаны должным образом. Во-вторых, данные, появившиеся в конце XX, и, тем более, в первое десятилетие XXI века, не могут в полной мере отражать истинное фоновое содержание ЭПГ в почвах, так как в большинстве случаев получены уже после начала крупномасштабного загрязнения окружающей среды этими элементами. В-третьих, до сих пор

отсутствует систематизация накопленного экспериментального материала, в том числе его привязка к конкретным территориям/геохимическим провинциям/типам почв/почвообразующим породам, что не позволяет оценить репрезентативность единичных данных, приведенных в литературе.

2. Загрязнение почв ЭПГ

Гораздо большее количество данных получено для почв, испытывающих техногенное воздействие. В этом случае содержание элементов платиновой группы значительно возрастает, многократно превышая среднее содержание в земной коре (табл. 2). В ряде случаев по результатам повторных исследований отмечается тренд накопления ЭПГ в почвах (Farago et al., 1996; Farago et al., 2000; Wichmann et al., 2007).

Элементы платиновой группы встречаются в месторождениях никелевых, медных и железных руд (Ravindra et al., 2004) и, следовательно, могут поступать в почвы с выбросами металлургических предприятий. Однако эти источники загрязнения почв данными элементами сегодня не являются основными. Использование элементов платиновой группы увеличивается год от года и, в первую очередь, это связано с автотранспортом (табл. 3). Платина, палладий и родий являются наиболее важными элементами из группы ЭПГ, так как именно эти элементы входят в состав каталитических нейтрализаторов выхлопных газов и в настоящее время являются загрязняющими веществами, содержание которых в природных объектах растёт высокими темпами.

Установка на автомобили с бензиновыми двигателями каталитических нейтрализаторов выхлопных газов, содержащих ЭПГ, началось в США в 1975 году, а в Европе – в 1986 году.

Нейтрализаторы для дизельных двигателей стали применять в странах Евросоюза с 1991 года. Начиная с 1993 г. каталитические нейтрализаторы в

обязательном порядке устанавливаются на всех автомобилях, произведенных в Евросоюзе.

Как правило, трёхкомпонентные нейтрализаторы, содержащие Pt, Pd и Rh, используют на автомобилях с бензиновыми двигателями, тогда как для нейтрализации выбросов дизельных двигателей применяют платиновые нейтрализаторы. В последние годы появилась тенденция к снижению количества платины во вновь производимых нейтрализаторах и к выпуску нейтрализаторов для бензиновых двигателей, содержащих только Pd и Rh. Это связано с тем, что платина – более дорогой металл, а также с меньшей стойкостью Pt к каталитическим ядам по сравнению с Pd (Colombo et al., 2008).

Каталитические нейтрализаторы служат для преобразования таких вредных продуктов сгорания топлива, как CO, C_xH_y, NO_x, в менее вредные соединения – углекислый газ, воду и азот (Ravindra et al., 2004). В нейтрализаторах бензиновых двигателей платина и палладий используются как катализатор для реакций окисления оксида углерода и углеводородов, а родий – как катализатор реакций восстановления оксидов азота. В каталитических нейтрализаторах дизельных двигателей обычно используют только платину в качестве окислительного катализатора (Ek et al., 2004). В процессе использования каталитических нейтрализаторов под действием потока выхлопных газов и высокой температуры происходит отрыв частиц, содержащих ЭПГ, и, как следствие, их поступление в окружающую среду в виде аэрозолей, которые осаждаются на поверхности дорог и окружающих территорий.

Типичный трехкомпонентный нейтрализатор (рис. 1) для бензинового двигателя содержит 1,5-3 г элементов платиновой группы (Barefoot, 1997; Palacios et al., 2000). Размер металлических частиц (кристаллитов) ЭПГ, находящихся внутри нейтрализатора, варьирует от 0,3 мкм до 1 нм (Wang, Li, 2012). Ресурс каталитического нейтрализатора теоретически может

соответствовать пробегу автомобиля более 150000 км. В реальности, этот ресурс может быть существенно снижен отравляющими нейтрализатор соединениями свинца, цинка, фосфора и серы, ошибками в работе двигателя (пропусками зажигания, смещением момента зажигания и фаз газораспределения), частым использованием автомобилей на коротких дистанциях, недостаточных для разогрева нейтрализатора до оптимальной температуры в 400 °С, а также применением некачественного топлива.

Поступление ЭПГ в окружающую среду с выхлопными газами происходит вследствие износа нейтрализаторов. Количество ЭПГ, выбрасываемых с выхлопными газами автомобилей, зависит от мощности и объёма двигателя. Автомобиль с бензиновым двигателем объёмом 1,4 л выбрасывает в четыре раза меньше платины, чем аналогичный автомобиль с двигателем объёмом 1,8 л. Дизельные двигатели выбрасывают ЭПГ на порядок больше, чем равные по мощности бензиновые двигатели (Wang, Li, 2012). Эмиссии растут по мере увеличения скорости движения автомобиля. Со временем, по мере старения нейтрализатора, эмиссия ЭПГ существенно снижается (табл. 4).

Вероятно, при изготовлении нейтрализаторов какая-то часть ЭПГ оказывается прикрепленной к носителю недостаточно прочно и в первое время после начала эксплуатации легко от него отрывается.

В табл. 4 приведены данные о выбросах платины, палладия и родия с выхлопными газами автомобилей, оборудованными каталитическими нейтрализаторами, в зависимости от типа нейтрализатора и его возраста (пробега автомобиля).

Данные прямого определения содержания ЭПГ в выхлопных газах дают максимальное количество суммарных выбросов ЭПГ на уровне 0,2 мкг/км. Расчёты, основанные на результатах определения ЭПГ в почвах и уличной пыли, дают более высокие величины выбросов, достигающие единиц микрограмм на километр (Ravindra et al., 2004; Zereini et al., 2001). Это

противоречие трудно объяснить наличием каких-либо дополнительных источников загрязнения окружающей среды ЭПГ, более мощных, чем выбросы автомобильного транспорта (например, металлургические предприятия). Такие источники по определению являются точечными, их количество невелико и, тем самым, они не могут определять уровень загрязнения почв ЭПГ в любом месте. Скорее всего, реальные масштабы выбросов ЭПГ с выхлопными газами существенно выше, чем в модельных экспериментах, где нельзя адекватно учесть все возможные факторы и влияния, в первую очередь – автомобильные пробки и реальный температурный режим двигателей.

В расчетах, проведенных по состоянию на начало XXI века, годовая эмиссия платины от автомобилей, оснащенных каталитическими нейтрализаторами выхлопных газов, составляла 0,5-1,4 тонны. Эти расчеты основываются предположении, что каждый из 500 миллионов автомобилей, оснащенных нейтрализаторами, выбрасывает 0,065-0,180 микрограммов платины на километр пути при пробеге в среднем 15000 км в год (Barbante et al., 2001). В 2007 году мировой автопарк оценивался в 750 миллионов автомобилей. В этом случае выбросы платины могли составлять 0,75-2,1 тонны. В настоящее время парк автомобилей продолжает неуклонно возрастать и обновляться. Точное количество автомобилей, эксплуатирующихся в мире в данный момент времени, определить невозможно. По непроверенным оценочным данным, приводимым в Интернете (материалы сайта wiki.answers.com), количество автомобилей в мире гораздо больше одного миллиарда. Следует ожидать, что поступление ЭПГ в окружающую среду от этого источника в дальнейшем будет только увеличиваться до тех пор, пока не будет найдена полноценная и общедоступная замена двигателю внутреннего сгорания.

Исследование загрязнения почв ЭПГ имеет определённые сложности, прямо связанные с путями поступления загрязняющих веществ на

поверхность почв и возможностями пробоотбора. Выпавшие из атмосферы твёрдые частицы, содержащие ЭПГ, как и любые другие загрязняющие вещества, сосредотачиваются на поверхности почвы. Проникновение соединений ЭПГ вглубь почвенного профиля затруднено. При отборе почвенных проб происходит смешивание поверхностного слоя, обогащенного ЭПГ, с более глубокими слоями, менее затронутыми загрязнением. В итоге результат определения ЭПГ в загрязненных почвах будет зависеть от мощности слоя, из которого отбирают пробы для химического анализа. Из-за неоднородности почвенной поверхности невозможно до бесконечности уменьшать глубину отбора проб, что делает анализ одних лишь почвенных проб неинформативным и недостаточным для корректной оценки загрязнения окружающей среды выбросами автомобильного транспорта.

В такой ситуации при выборе объекта исследования загрязнения окружающей среды выбросами автотранспорта нельзя пренебрегать уличной пылью. В силу происхождения, содержание в уличной пыли ТМ и состав их соединений занимают промежуточное положение между современными атмосферными выпадениями и почвой, где загрязняющие вещества накапливаются в течение всего периода её существования. Кроме того, пыль оказывает значительное влияние на компоненты городской среды. Под воздействием ветра и поверхностного стока она может переноситься на значительные расстояния и являться вторичным источником загрязнения почв и атмосферы, а также наносить прямой вред здоровью человека, попадая в лёгкие при вдыхании, и растениям, оседая на листьях.

Поэтому уличная пыль является значимым самостоятельным объектом исследования. Её изучение дополняет информацию, полученную при анализе почв. Особенно часто уличную пыль используют при изучении загрязнения городской среды, так как производить отбор проб пыли с твёрдой

поверхности дорог и тротуаров гораздо проще и удобнее, нежели с отбирать пробы поверхностного слоя почв.

Как было показано нами ранее (Пляскина, Ладонин, 2007), состав ассоциаций тяжелых металлов в почве и уличной пыли может быть совершенно различным, из-за того, что химические элементы поступали и поступают в эти объекты из разных источников и в разные периоды времени. Однако, в силу того, что и почвы, и пространственно связанная с ними уличная пыль подвержены воздействию одного и того же загрязнения выбросами автотранспорта, следует ожидать тесной связи между содержанием ЭПГ в обоих объектах. На рис. 2 показаны корреляционные зависимости между содержанием ЭПГ в почве и уличной пыли (г. Перт, Австралия), (Whiteley, 2005). Для платины, палладия и родия получены высокие коэффициенты корреляции, что свидетельствует о едином процессе поступления этих элементов в эти объекты. Рисунок демонстрирует двукратное или трёхкратное превышение содержания ЭПГ в уличной пыли по сравнению с почвой. Это говорит о большей обогащённости уличной пыли загрязняющими веществами и упрощает проведение анализа пыли по сравнению с анализом почвы в случае низких концентраций аналитов.

Другим удобным объектом исследования для целей мониторинга окружающей среды является так называемая туннельная пыль, то есть уличная пыль, отобранная в автодорожных туннелях. В условиях ограниченного воздухообмена между пространством туннеля и окружающей атмосферой пыль, скапливающаяся в туннелях, ещё более обогащена ЭПГ по сравнению с обычной уличной пылью. По данным разных авторов, содержание ЭПГ в пробах туннельной пыли может достигать десятых долей миллиграмма на килограмм (Ravindra et al., 2004).

Повторный анализ проб уличной пыли, отобранных в одних и тех же местах в разный годы, показывает, что увеличение содержания ЭПГ в пыли, связанное с аэрогенным поступлением загрязняющих веществ растёт гораздо

быстрее, чем в почвах. В табл. 5 приведены данные по изменению содержания платины и палладия в уличной пыли г. Ноттингема, Великобритания (Hutchinson et al., 2000).

Данные таблицы 5 показывают, что за период с 1982 по 1996 год, включающий в себя начало массового использования каталитических нейтрализаторов, содержание в уличной пыли платины увеличилось в 77,7 раза, а палладия – в 75 раз. По сравнению с этими данными, увеличение содержания платины в почве за период с 1982 по 1996 год составило всего 1,3 раза (см. табл. 2).

Загрязнение почв ЭПГ, связанное с выбросами автотранспорта, можно диагностировать по изменению элементных соотношений. Отношения Pt/Rh, Pt/Pd, Pd/Rh в незагрязненных почвах изменяются слабо, так как зависят только от состава почвообразующих пород, содержание ЭПГ в которых, вероятно, варьирует незначительно. При загрязнении, связанном с автотранспортом, происходит существенное изменение этих отношений, что связано с соотношениями элементов в выхлопных газах. В табл. 6 приведены коэффициенты корреляции между платиной, палладием и родием в фоновых почвах горных районов Китая и уличной пыли Пекина, подверженного сильному воздействию выбросов автотранспорта. Высокие коэффициенты корреляции, полученные для загрязненных почв, подтверждают факт совместного поступления в почву всех трёх элементов.

На рис. 3 представлены зависимости содержания ЭПГ друг от друга, полученные для уличной пыли (г. Перт, Австралия) (Whiteley, 2005). Видно, что элементные отношения Rh/Pt, Pd/Pt, Pd/Rh для большинства проанализированных проб лежат в областях, характерных для выбросов современных трёхкомпонентных каталитических нейтрализаторов, вне зависимости от уровня содержания.

Таким образом, для идентификации загрязнения, связанного с выбросами автотранспорта, необходимо принимать во внимание не только

абсолютные содержания элементов в природных объектах, но и их отношения.

По результатам прямых определений ЭПГ в составе автомобильных выхлопных газов, более 95% платины, более 85% палладия и более 90% родия находятся в составе твёрдых частиц (Ravindra et al., 2004; Moldovan et al., 1999). Они представлены наночастицами металлов, окисленными с поверхности, которые присоединены к более крупным фрагментам носителя из оксида алюминия (см. рис. 1).

Оставшаяся часть представлена окисленными формами металлов, причём для платины преобладающей является степень окисления +4. Также отмечается, что перегрев нейтрализаторов свыше 500 °С, происходящий из-за технических неисправностей двигателя, может сопровождаться образованием летучего оксида платины (IV). По другим данным, доля ЭПГ в окисленной форме в составе автомобильных выхлопных газов может быть существенно больше, либо окисление ЭПГ может происходить достаточно быстро после поступления металлов в окружающую среду (Jarvis et al., 2001). Подобные выводы делаются на основе экспериментов, подтверждающих возможность окисления наночастиц, содержащих ЭПГ, в водной среде в условиях хорошего доступа кислорода воздуха (Ek et al., 2004).

Результаты исследований почв и уличной пыли, загрязнённых ЭПГ, дают нам данные о различной потенциальной подвижности этих элементов в почве. Так, по данным Jarvis et al. (2001), в пробах уличной пыли, отобранных на расстоянии 0 – 10 м от автомобильной дороги, отношение Pt/Rh остаётся относительно постоянным и составляет в среднем 7,1, тогда как отношение Pt/Pd в этих условиях значительно варьирует в интервале от 2,0 до 26,6, составляя в среднем 6,6. Это свидетельствует о различии в химических свойствах попавших на поверхность почвы соединений платины, палладия и родия. По результатам многократных наблюдений в течение одного года отношение Pt/Pd оставалось постоянным и хорошо

соответствовало этому отношению в каталитических нейтрализаторах, тогда как отношение Pt/Rh сильно варьировало от 1 до 18. Это служит косвенным подтверждением более сильной трансформации и изменения подвижности соединений палладия в почве по сравнению с платиной и родием (Jarvis et al., 2001).

По данным Zereini et al. (1997), отношение Pt/Rh в почвах, указывающее на каталитические нейтрализаторы как на источник их загрязнения, колеблется от 4,6 до 5,6. Такое относительно невысокое варьирование этого отношения свидетельствует об относительной химической инертности и малоподвижности платины и родия в почвах. Отношение Pt/Pd в поверхностном слое почв уменьшается в зависимости от расстояния от проезжей части, что также подтверждает факт относительно большой среди ЭПГ подвижности палладия в почвах.

Цель нашего исследования – оценить возможность прямого (без концентрирования и отделения матрицы) определения ЭПГ в почвах территорий, подверженных воздействию газо-пылевых выбросов Череповецкого металлургического комбината (ЧерМК) и почв Юго-Восточного административного округа (ЮВАО) г. Москвы, главным источником загрязнения которых ЭПГ является автотранспорт. Задачи: 1. Изучить валовое содержание ЭПГ в почвах. 2. Изучить содержание кислоторастворимых форм ЭПГ в почвах. 3. Оценить статистические параметры содержания ЭПГ в почвах и уличной пыли ЮВАО г. Москвы. 4. Оценить изменения валового содержания и степени извлечения кислоторастворимых форм ЭПГ в почвах, находящихся на различном расстоянии от ЧерМК. 4. Рассчитать элементные отношения и сравнить их с литературными данными для выявления возможных источников поступления техногенных соединений ЭПГ в почвы.

3. Объекты и методы исследования

Почвы зоны воздействия ЧерМК

Нами было проведено исследование ТМ в почвах, расположенных на различном удалении от Череповецкого металлургического комбината (ЧерМК) ОАО Северсталь. ЧерМК является одним из наиболее мощных источников аэротехногенного загрязнения окружающей среды на территории Русской равнины. Интенсивное загрязнение территории вокруг ЧерМК началось в 1955 году и продолжается до настоящего времени.

Было заложено 5 разрезов в северном направлении от источника загрязнения, начиная от участка, непосредственно примыкающего к территории предприятия (разрез Ч1). Разрез Ч2 заложен в 2 км от источника, разрез Ч3 – в 6 км, разрез Ч4 – в 12 км и разрез Ч5 – в 30 км от источника загрязнения.

Почва разреза Ч1 представлена индустринземом, сформированном на лёгком покровном суглинке. В поверхностном слое почвы (горизонт U) визуально наблюдается значительное количество техногенного материала (мелкие металлические частицы и частицы оксидов железа), почвенная масса прочно ими цементирована, что затрудняет отбор проб из более глубоких слоёв (отобрана одна проба из слоя 0-20 см).

Почвы остальных разрезов представлены дерново-карбонатными выщелоченными, также сформированными на подстилаемом карбонатной мореной лёгком покровном суглинке. В профилях этих почв нами были выделены гумусо-аккумулятивные горизонты А мощностью от 10 до 25 см, серого цвета, комковато-зернистой структуры, переходные горизонты В мощностью 15-30 см и карбонатные горизонты почвообразующей породы С. Из этих горизонтов были отобраны пробы для химических анализов.

По своим химическим свойствам исследованные почвы являются вполне типичными представителями дерново-карбонатных выщелоченных почв.

Верхний гумусо-аккумулятивный горизонт отличается достаточно высоким содержанием гумуса и слабо кислой реакцией среды, которая вниз по профилю становится слабощелочной. Вблизи источника загрязнения из-за

поступления на поверхность почвы большого количества техногенных соединений слабощелочная реакция наблюдается по всему профилю. Сумма обменных катионов типична для легкосуглинистых почв.

Почвы ЮВАО г. Москвы

ЮВАО – одна из самых экологически неблагоприятных территорий Москвы: его значительная часть занята промышленными зонами, а географические и климатические особенности способствуют поступлению на его территорию загрязняющих веществ из других округов города.

На территории округа в зонах различного использования (пустыри около промышленных предприятий, газоны вдоль автомобильных и железных дорог, благоустроенные скверы, дворы жилых домов) методом конверта отбирали смешанные пробы почв из слоя 0-10 см (36 шт.).

Урбо-дерново-подзолистые почвы наименее изменены и приурочены к лесопарковым зонам на территории округа. В рамках типа урбанозём выделяется два подтипа: собственно урбанозёмы и индустриозёмы – почвы, характеризующиеся высокими содержаниями ТМ.

Исследованные почвы характеризуются лёгким гранулометрическим составом, содержание частиц крупнее 0,1 мм практически во всех пробах превышает 70%. Содержание органического углерода сильно варьирует, в среднем составляя 2-3%. Обычно более высоким содержанием органического углерода отличаются почвы некоторых благоустроенных газонов.

Значительное превышение $C_{\text{общ.}}$ над $C_{\text{орг.}}$, высокое содержание кальция, переходящего в ААБ, а также вскипание проб при добавлении кислоты говорят о наличии в почвах карбонатов. Значения рН водной вытяжки в основном слабощелочные. Данные свойства городских почв сильно отличают их от почв окружающих город территорий и являются следствием пусть относительно малоинтенсивного, но очень длительного поступления на

поверхность почв гидролитически щелочных оксидов металлов – продуктов сжигания твёрдого топлива.

Состав обменных катионов городских почв характеризуется в первую очередь относительно высоким содержанием обменного натрия. Содержание натрия в ППК достигает до 5% от суммы катионов.

Строгого соответствия между характером использования территории и свойствами почв установить не удалось. Так, низкое содержание $C_{орг}$ встречается как в сильно нарушенных почвах пустырей, так и в почвах некоторых благоустроенных газонов, и в парках, характеризующихся меньшей нарушенностью почвенного покрова.

4. Методы исследования

Определение ЭПГ в исследованных почвах выполнено методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на приборе ICP-MS 7500a (Agilent Technologies, Inc).

При определении ЭПГ методом ИСП-МС содержание элементов, которые могут стать источниками интерференционных помех, должно быть определено в обязательном порядке. Это позволит учесть их количественно и провести необходимую коррекцию результатов. Рассмотрим в качестве примера влияние $^{179}\text{Hf}^{16}\text{O}$ на определение ^{195}Pt . По результатам анализа, техногенно-загрязнённая почва разреза Ч-1, отобранная вблизи ЧерМК, содержит 0,34 мг/кг гафния и 0,086 мг/кг платины. Это соответствует концентрациям элементов в растворах, полученных после разложения проб, равным 0,0017 и 0,00043 мг/л соответственно.

При настройке масс-спектрометра было получено отношение $\text{Ce}^{2+}/\text{Ce}^{+}$, равное 0,50%. Примем, что оксидное отношение для гафния также равно этой величине (в действительности, из-за менее прочной связи гафния с кислородом, чем церия с кислородом, это отношение должно быть существенно ниже). Относительная распространенность изотопа ^{179}Hf

составляет 13,62%. Следовательно, прибавка аналитического сигнала для $M/Z=195$, связанная с образованием $^{179}\text{Hf}^{16}\text{O}$, составит $0,0017 \cdot 0,1362 \cdot 0,005 = 0,0000012$ мг/л. Это соответствует прибавке к содержанию платины в почве, равной 0,28%, что значительно ниже как аналитической погрешности, так и природного варьирования содержания платины в почве. Следовательно, мы доказали несущественность влияния оксида гафния на определение платины в исследуемой почве, и в данном случае коррекция результата не обязательна. Подобным образом можно оценить и другие возможные помехи и скорректировать в случае необходимости полученные результаты.

При определении ЭПГ в почвах и других природных объектах нужно проводить параллельное определение интерферирующих элементов (благо метод ИСП-МС это легко позволяет). Если содержание в анализируемых пробах Hf, Cu, Zn, Mo, Y, Rb, Sr и Pb велико, то проведение математической коррекции результатов определений обязательно. В общем случае для этого могут быть использованы два подхода (Moldovan et al., 1999).

Первый подход включает в себя математическую коррекцию, основанную на измерении аналитического сигнала от интерферирующего элемента в растворе измеряемой пробы и использовании предварительно полученных при настройке прибора данных об уровне оксидов или двухзарядных ионов:

$$S_A = S_{A,s} - (S_{I,s} R_{IO}) \quad (1),$$

где S_A – скорректированный аналитический сигнал аналита;

$S_{A,s}$ – исходный аналитический сигнал аналита в анализируемой пробе;

$S_{I,s}$ – аналитический сигнал интерферирующего элемента в анализируемой пробе;

R_{IO} (или $R_{I^{2+}}$) – предварительно определенное оксидное отношение IO^+/I^+ или отношение двухзарядных ионов I^{2+}/I^+ .

Условием применимости уравнения (1) является линейная зависимость аналитического сигнала IO^+ от концентрации I^+ . Как показали исследования

(Moldovan et al., 1999), эта зависимость действительно является линейной в очень широком диапазоне концентраций.

Второй подход к математической коррекции интерференционных помех основан на модельных экспериментах по добавкам к анализируемым растворам известного количества интерферирующих элементов. По разности между аналитическими сигналами аналитов, полученных при анализе исходных растворов и растворов со стандартными добавками интерферирующих элементов может быть рассчитана поправка на интерференцию. После определения количественного содержания интерферирующих элементов вклад частиц IO^+ в искомый сигнал аналита может быть учтён в соответствии с уравнением (2) (Moldovan et al., 1999):

$$S_A = S_{A,s} - \frac{C_{I,s}(S_{A+I,s} - S_{A,s})}{C_{I,a}} \quad (2),$$

где S_A – скорректированный аналитический сигнал аналита;

$S_{A,s}$ – исходный аналитический сигнал аналита в анализируемой пробе;

$S_{A+I,s}$ – аналитический сигнал аналита в пробе с добавкой интерферирующего элемента;

$C_{I,s}$ – концентрация интерферирующего элемента в пробе;

$C_{I,a}$ – концентрация интерферирующего элемента, добавленного к пробе.

Как было показано (Moldovan et al., 1999), использование обоих рассмотренных подходов не приводит к получению существенно различающихся результатов. Так как первый подход к математической коррекции интерференций легче в осуществлении, предпочтение следует отдать ему. В соответствии с уравнением (1) при определении в почвах платины, палладия и родия можно использовать следующие интерференционные уравнения (3-5):

$$S_{Pt} = S_{Pt,s} - (S_{Hf,s} R_{HfO}) \quad (3),$$

$$S_{Pd} = S_{Pd,s} - (S_{Y,s} R_{YO} + S_{Cu,s} R_{CuO}) \quad (4),$$

$$S_{Rh} = S_{Rh,s} - (S_{Cu,s} R_{CuO} + S_{Rb,s} R_{RbO} + S_{Sr,s} R_{SrO} + S_{Pb,s} R_{Pb^{2+}}) \quad (5).$$

Для снижения аргоновых интерференций, не учитываемых в уравнении (5), определение родия можно проводить в охлажденной плазме, в отличие от платины и палладия, имеющих более высокие первые потенциалы ионизации.

Кардинальным способом борьбы с интерференционными помехами является использование масс-спектрометров с реакционными ячейками, в которых происходит устранение влияния полиатомных частиц (но не двухзарядных ионов!) в автоматическом режиме. При этом, за счёт увеличения отношения сигнала к шуму, может быть повышена чувствительность определения.

Ещё одной причиной получения завышенных результатов определения ЭПГ методом ИСП-МС может быть использование интерфейсных конусов, изготовленных из платины. Стандартный материал интерфейсных конусов, используемых в ИСП-МС для перевода ионов из зоны плазмы в вакуумную зону масс-спектрометра – никель. При полном кислотном разложении проб с применением фтористоводородной кислоты с царской водкой, никелевые конуса подвержены быстрой эрозии и требуют замены на более устойчивые к химическому воздействию конуса, изготавливаемые из платины. То же самое относится и к другим элементам системы ввода проб, например, к плазменной горелке и платиновому контакту для снятия электростатического заряда с раствора (если он предусмотрен конструкцией масс-спектрометра). При использовании платиновых деталей интерфейса и системы ввода проб происходит их контакт с царской водкой, что неизбежно ведёт к незначительному на первый взгляд, но достаточному для существенного завышения аналитического сигнала поступлению платины (а также других ЭПГ, ей сопутствующих) в прибор. Вследствие этого корректное определение ЭПГ в природных объектах с использованием платиновых компонентов системы ввода проб невозможно. Для того, чтобы можно было применять не содержащие платину стандартные интерфейсные конуса и

горелки, необходимо проводить неполное разложение проб без использования плавиковой кислоты.

Для минимизации помех, даже при идеальной настройке прибора, необходимо выбирать для анализа те изотопы определяемых элементов, для которых существует меньшее количество интерферирующих ионов и относительная распространенность которых по возможности самая высокая. Наибольшей опасности со стороны интерференционных помех подвержены рутений и родий. Любой из изотопов рутения, а также моноизотопный родий подвержены интерференциям со стороны элементов, содержание которых в почве обычно на несколько порядков больше. Принимая во внимание очень низкое содержание этих элементов в почвах, становятся очевидными проблемы их корректного определения и малое количество публикаций, посвященных рутению и родию в почвах. Осмий в меньшей степени подвержен помехам, однако из-за крайне низкого содержания в почве также малоизучен.

Обычно метод ИСП-МС позволяет проводить определение ЭПГ непосредственно в продуктах разложения почв с приемлемой чувствительностью и с низким уровнем помех. Но возможно и использование химических методов концентрирования аналитов и отделения матрицы.

На практике трудно создать условия, при которых концентрирование и отделение матрицы будут одинаково эффективны для всех ЭПГ (Dubiella-Jackowska et al., 2007; Nuclear Analytical..., 2005). Это сводит на нет превосходные полиэлементные возможности метода ИСП-МС и вынуждает либо искусственно ограничивать набор изучаемых элементов, либо существенно усложнять анализ и увеличивать время его проведения. Поэтому, несмотря на большое число публикаций, посвященных взаимодействию ЭПГ с ионообменными смолами, в последние годы всё большее число исследований ЭПГ в почвах выполняется с помощью прямого

определения элементов в продуктах кислотного разложения почв методом ИСП-МС (Lesniewska, 2006; Dubiella-Jackowska et al., 2007).

5. ЭПГ в исследованных почвах

ЭПГ в почвах зоны воздействия ЧерМК

Результаты определения валового содержания 5-и ЭПГ (Ru, Rh, Pd, Ir и Pt) приведены в таблице 9 и на рис. 4 – 6. Нами выявлено существенное (в 20-160 раз) превышение содержания всех определённых нами ЭПГ в почве разреза Ч1, уменьшающееся к разрезу Ч3 до уровня, близкого к кларковому (табл. 1). Профильное распределение ЭПГ показывает тенденцию к накоплению элементов в верхних горизонтах. С чем это может быть связано – с биологическим накоплением или с влиянием загрязнения – нельзя установить только по результатам определения валового содержания элементов.

Содержание ЭПГ в почвах зоны воздействия ЧерМК ранее не определялось, так как, по традиционным представлениям, эти элементы не могут в существенных количествах присутствовать в выбросах предприятия чёрной металлургии.

За последние двадцать лет доля автомобилей, оснащённых каталитическими нейтрализаторами выхлопных газов (в том числе грузовых) стремительно выросла и приближается к 100%. Это обуславливает при изучении загрязнения почв ЭПГ сильный перекоп в сторону влияния автомобильного транспорта. Более того, за последние десять лет, из-за сильной загруженности автомобильной дороги М10 и всего московского транспортного узла, количество автомобилей, прежде всего большегрузных, перевозящих грузы из Санкт-Петербурга и Прибалтики в обход Москвы в направлении Череповец - Вологда – Ярославль – Кострома – Иваново - Нижний Новгород и далее на восток, многократно возросло. Череповец, крупнейший и интенсивно развивающийся город Вологодской области,

также обладает большим и постоянно растущим автопарком. Пропускная способность дорог достигает своего предела, пробки на автомобильных дорогах А-114 и Р-104 в черте города становятся обычной картиной.

С другой стороны, как нами было показано выше, воздействие ЧерМК на окружающую территорию не ограничивается лишь загрязнением элементами группы железа, поэтому не принимать во внимание этот источник загрязнения нельзя.

В этих условиях определение источника загрязнения почв ЭПГ в окрестностях Череповца представляется важной задачей. Выявить принадлежность техногенных соединений ЭПГ к выбросам ЧерМК или к выбросам автотранспорта можно по степени извлечения ЭПГ из почв и по их элементным отношениям.

На рис. 7 – 9 приведена степень извлечения кислоторастворимых (1 н. HCl) форм родия, палладия и платины из почв разрезов Ч1-Ч5.

По имеющимся литературным данным (Moldovan et al., 1999; Ravindra et al., 2004), лишь несколько процентов от общего количества ЭПГ, поступающих в почву с выхлопными газами автомобилей, можно отнести к потенциально подвижным формам соединений, причём это соотношение не претерпевает существенных временных и пространственных изменений.

Наши результаты показывают, что изменение степени извлечения кислоторастворимых форм в зависимости от расстояния до ЧерМК является разнонаправленным для разных ЭПГ (рис. 7 – 9). Кроме того, степень извлечения кислоторастворимых форм палладия в исследуемых почвах является очень высокой, в том числе и в почвах, расположенных на значительном удалении от ЧерМК.

Существенные различия в извлечении кислоторастворимых форм ЭПГ из почв, расположенных на разном расстоянии от ЧерМК, но находящихся под влиянием города и автомобильных дорог с интенсивным движением,

позволяют нам предположить, что их причиной являются именно выбросы ЧерМК.

Дополнительную информацию о возможных источниках загрязнения почв ЭПГ нам даёт изучение элементных отношений ЭПГ в почвах. На рис. 10 и 11 приведены отношения Pt/Pd для валового содержания и кислоторастворимых форм.

По литературным данным (Ely et al., 2001; Whiteley, 2005; Zereini et al., 1997), отношение Pt/Pd при загрязнении почв выхлопными газами автомобилей изменяется от 2,0 до 26,6 (составляя в среднем 6,6). В нашем случае были получены гораздо более низкие отношения, находящиеся вне поля значений, характерных для выбросов автотранспорта (рис. 3). Кроме того, отношение Pt/Pd закономерно изменяется по мере удаления от территории ЧерМК, демонстрируя изменение качественного состава выбросов.

Таким образом, по степени извлечения кислоторастворимых форм и по величинам элементных отношений ЭПГ можно сделать однозначный вывод о том, что именно Череповецкий металлургический завод является источником загрязнения исследуемых почв ЭПГ. Выбросы автотранспорта, несмотря на их увеличение их интенсивности в последние годы, на фоне гораздо более мощного источника (ЧерМК) вносят в загрязнение ЭПГ почв исследуемой территории несоизмеримо меньший вклад.

ЭПГ в почвах ЮВАО г. Москвы

Случайный характер отбора проб городских почв и отсутствие на территории Москвы каких-либо мощных точечных источников загрязнения ЭПГ позволяют нам провести статистическую обработку полученных результатов. В таблицах 9 и 10 и на рисунках 12 и 13 представлены результаты определения валового содержания ЭПГ в 36-и пробах почв

ЮВАО и пространственно связанных с ними 36-и пробах уличной пыли. Изученные нами элементы чётко разделяются на две группы.

В первой группе находятся рутений и иридий. Статистические параметры содержания этих элементов в почвах и уличной пыли ЮВАО дают основание предположить, что загрязнение ими данных объектов незначительно и носит случайный характер. Содержание этих элементов (особенно рутения) находится на уровне (а в некоторых пробах – ниже) нижней границы диапазона определяемых прямым методом ИСП-МС концентраций, и, следовательно, отягощено значительной погрешностью. Этим объясняется малое количество публикаций о содержании рутения и иридия в почвах крупных городов.

Во вторую группу входят родий, палладий и платина – основные компоненты каталитических нейтрализаторов выхлопных газов. Содержание этих элементов в большинстве проанализированных проб почв и уличной пыли ЮВАО многократно превышает кларковый уровень, отличается сильным варьированием и асимметричным частотным распределением. Это позволяет сделать вывод о том, что почвы и уличная пыль ЮВАО испытывают весьма сильное (по сравнению с кларками) загрязнение Rh, Pd и Pt.

Представляет большой научный интерес выявление связей или зависимостей между содержанием ЭПГ в пробах почвы и уличной пыли, а также изучение элементных отношений. Полученные сведения позволяют сделать обоснованные предположения об особенностях поступления ЭПГ в городскую среду и об источниках её загрязнения.

Как отмечается в литературе (Whiteley, 2005), для городов с высокой автотранспортной нагрузкой характерно существенное превышение содержания Rh, Pd и Pt в пробах уличной пыли над их содержанием в почвах (рис. 2). Для почв ЮВАО эта закономерность в целом соблюдается (рис. 14 – 16), однако она не является столь ярко выраженной. В среднем содержание

родия, палладия и платины в уличной пыли ЮВАО в два раза выше, чем в соответствующих почвах.

Сравнительно небольшая разница между содержанием ЭПГ в почвах и в уличной пыли ЮВАО может быть связана с несколькими причинами. Во-первых, загрязнение почв Москвы ЭПГ пока ещё не достигло уровня, характерного для европейских городов, где массовое использование каталитических нейтрализаторов выхлопных газов началось раньше. Во-вторых, на полученные результаты не могут не влиять местные особенности образования уличной пыли, её возраст, возраст поверхностного слоя городских почв, откуда отбирали пробы и особенности их отбора.

Обращает на себя внимание достаточно тесная связь между содержанием Rh, Pd и Pt как в почвах, так и в уличной пыли. Это может говорить о том, что поступление в почву этих элементов происходит преимущественно из одного источника, которым являются выбросы автотранспорта. При этом доля техногенных соединений ЭПГ настолько велика, что природное варьирование их содержания почти не оказывает влияния на наблюдаемую связь.

В отличие от основных компонентов каталитических нейтрализаторов выхлопных газов, содержание в почвах и уличной пыли рутения и иридия не имеет чётко выраженных закономерностей (рис. 17 – 18). В данном случае мы наблюдаем преимущественно природное варьирование содержания этих элементов, усложнённое высокой аналитической погрешностью их определения.

В таблице 11 приведены элементные отношения Rh, Pd и Pt в почвах и уличной пыли ЮВАО. Видно, что эти отношения колеблются в широких пределах, и требуется их более подробный анализ. По отношению Pt/Pd исследуемые объекты существенно отличаются от результатов, полученных нами для почв зоны воздействия ЧерМК (см. рис. 10, 11).

Более наглядно элементные отношения отображены на рис. 19 и 20, куда нанесены области, соответствующие элементным отношениям ЭПГ, присутствующих в выхлопных газах автотранспорта (по литературным данным). Элементные отношения, полученные для почв и уличной пыли, очень близки. Это говорит о том, что оба объекта загрязняются ЭПГ от одного источника, причём это современное загрязнение, продолжающееся в настоящее время.

Таким источником на территории ЮВАО г. Москвы может быть только автотранспорт. Действительно, полученные нами данные в подавляющем большинстве случаев находятся в области, соответствующей элементным отношениям, характерным для выбросов автомобильных двигателей, снабжённых каталитическими нейтрализаторами выхлопных газов. Наши данные хорошо согласуются с результатами, полученными для других городов (рис. 3).

Для сравнения, на рис. 19 и 20 приведены данные, полученные для почв в зоне воздействия ЧерМК. Хорошо видно, что точки, соответствующие почвам зоны воздействия ЧерМК, находятся в других областях содержания элементов и их отношений.

Таким образом, по результатам статистической обработки полученных результатов и анализа элементных отношений можно сделать вывод, что почвы и уличная пыль ЮВАО г. Москвы в настоящее время испытывают загрязнение родием, палладием и платиной. Источник этого загрязнения – выбросы автомобильного транспорта, снабжённого каталитическими нейтрализаторами выхлопных газов.

6. Заключение

Использование метода ИСП-МС позволило достоверно определить содержание ЭПГ в почвах и уличной пыли двух территорий. Выявлены источники загрязнения ЭПГ – для почв зоны воздействия ЧерМК это выбросы металлургического комбината, для почв и уличной пыли ЮВАО г.

Москвы – это выбросы автотранспорта. Показано, что в зависимости от источника загрязнения элементные отношения ЭПГ существенно различаются. Определение элементных отношений позволяет выявить источник загрязнения природных объектов ЭПГ.

Почвы в зоне воздействия ЧерМК загрязнены в разной степени всеми пятью определёнными нами ЭПГ - рутением, родием, палладием, иридием и платиной. По мере удаления от источника состав атмосферных выпадений, степень извлечения кислоторастворимых форм и элементные отношения ЭПГ закономерно изменяются.

Почвы и уличная пыль ЮВАО г. Москвы в наибольшей степени загрязнены тремя ЭПГ – родием, палладием и платиной, являющимися основными активными компонентами каталитических нейтрализаторов выхлопных газов. Существует тесная связь между содержанием этих элементов почвах и уличной пыли, доказывающая существование одного и того же источника их загрязнения. Элементные отношения, соответствующие выбросам автотранспорта, это также подтверждают.