

Изменение химических свойств почв Калмыкии при нефтяном загрязнении в модельном эксперименте*

Changes Chemical Properties of Kalmykia's Oil-Polluted Soils: a Model Experiment

А. А. Булуктаев (A. A. Buluktaev)¹, Л. Х. Сангаджиева (L. Kh. Sangadzhieva)², Ц. Д. Даваев (Ts. D. Davayeva)³

¹ *младший научный сотрудник, Калмыцкий научный центр Российской академии наук (Элиста, Российская Федерация). E-mail: buluktaev89@mail.ru*

Junior Research Associate, Kalmyk Scientific Center of the RAS (Elista, Russian Federation). E-mail: buluktaev89@mail.ru

² *доктор биологических наук, профессор, Калмыцкий государственный университет им. Б. Б. Городовикова» (Элиста, Российская Федерация). E-mail: chalga_ls@mail.ru*
Ph.D. in Biology (Doct. of Biological Sc.), Professor, Gorodovikov Kalmyk State University (Elista, Russian Federation). E-mail: chalga_ls@mail.ru

³ *кандидат биологических наук, старший преподаватель, Калмыцкий государственный университет им. Б. Б. Городовикова (Элиста, Российская Федерация). E-mail: shagan_d@mail.ru*
Ph.D. in Biology (Cand. of Biological Sc.), Senior Lecturer, Gorodovikov Kalmyk State University (Elista, Russian Federation). E-mail: shagan_d@mail.ru

Аннотация. В статье рассматривается влияние нефтяного загрязнения на изменение химических свойств бурых полупустынных, светло-каштановых и черноземных почв Республики Калмыкия в условиях модельного эксперимента. Почвы помещены в вегетационные емкости и загрязнены нефтью в концентрациях 2,5 %, 5 % и 10 % от массы почв. В основе исследования лежит химический анализ солевого и микроэлементного составов: анализ содержания органического углерода и нефтепродуктов в исследуемых почвах.

* Исследование выполнено при финансовой поддержке проекта РФФИ № 16-05-00916.

В ходе исследования доказано, что в нефтезагрязненных почвах изменяется солевой состав, меняются тип и степень засоления. По анионному составу в них преобладают ионы хлора, из катионов в исследуемых почвах выделяется натрий, увеличивается соотношение углерода к азоту, происходит перестройка макроэлементного состава почв. Установлено, что нефтяное загрязнение способствует изменению соотношения азота нитратов к азоту аммония. В результате исследования доказано, что почвы Калмыкии не устойчивы к нефтяному загрязнению по ряду параметров.

Ключевые слова: почвы Калмыкии, нефтяное загрязнение, модельный опыт, химический анализ, солевой состав.

Abstract. The article studies changes in chemical properties of oil-polluted brown desert-steppe, light chestnut and chernozemic soils of Kalmykia within a model experiment. Soil samples were placed into vegetative chambers and polluted by oil which amounted to 2,5 %, 5 %, and 10 % of the soil samples' masses respectively. The research is based on chemical analysis of salt and trace element composition, organic carbon analysis, analysis of oil pollution of the investigated soils. The study proved that oil pollution promotes changes in salt composition of such soils, salinization type and degree vary, and in terms of anionic composition such oil-polluted soils are dominated by chloride ions; as for cations, sodium comes forth, carbon prevails over nitrogen; trace element composition of soils gets restructured, oil pollution contributing to a misbalance between basic nitrogens. Thus, it was proved that Kalmykia's soils are non-resistant to oil pollution in a number of parameters.

Keywords: Kalmykia's soils, oil pollution, model experiment, chemical analysis, salt composition.

Введение

Почвенный покров Республики Калмыкия характеризуется ярко выраженной комплексностью, обусловленной хорошо развитым микрорельефом, недостаточным и неустойчивым атмосферным увлажнением. Наибольшее распространение имеют зональные автоморфные светло-каштановые и бурые полупустынные почвы, сформировавшиеся на Ергенинской возвышенности и Прикаспийской низменности. В комплексе с ними значительно

распространены солонцы полупустынные. Темно-каштановые почвы и черноземы занимают небольшую площадь на западе республики [Бакинова, Воробьева, Зеленская 1994; Джапова 2008: 5–10].

Республика Калмыкия богата нефтяными месторождениями, одной из ведущих отраслей ее народного хозяйства является нефтегазовая промышленность, что сопряжено с загрязнением окружающей среды нефтью и нефтепродуктами [Даваева и др. 2014; Сангаджиева и др. 2005].

Антропогенные воздействия на биогеоценозы в последнее время возросли настолько, что затронули их самый консервативный компонент — почвы [Ташнинова 2000: 7–15]. Деградация земель, связанная с загрязнением почв нефтью в регионе, требует системного изучения ее влияния на изменение свойств почв. Исследованиями многих авторов установлено, что почвы Калмыкии не устойчивы к нефтяному загрязнению [Булуктаев и др. 2015; Булуктаев, Сангаджиева 2013; Колесников и др. 2006; Спивакова, Колесников 2010].

Попав в почву, нефть вызывает резкие изменения в физико-химическом составе почв, нарушается баланс в соотношении углерода и азота в сторону его увеличения, запускаются процессы химического осолонцевания, происходит подщелачивание почвенного раствора, нарушаются процессы нитрификации и аммонификации [Сангаджиева, Манджиев 2004].

Цель исследования заключается в изучении изменения физико-химических свойств почв Калмыкии при нефтяном загрязнении. Для достижения цели поставлены следующие задачи: отбор бурой полупустынной, светло-каштановой и черноземной почв Калмыкии; проведение модельного опыта — изменение свойств почв при их загрязнении нефтью различной концентрации; химический анализ исследуемых нефтезагрязненных почв.

Объект и методы исследования

Для изучения влияния нефтяного загрязнения на свойства почв Калмыкии была проведена серия модельных опытов. Опыт проводился на кафедре химии Калмыцкого государственного университета им. Б. Б. Городовикова. В качестве объектов исследования

были использованы светло-каштановая, бурая полупустынная и чернозем южный. Светло-каштановая почва отобрана на территории Целинного района, почва суглинистая, по степени засоления — незасоленная, реакция почвенного раствора слабощелочная. Бурая полупустынная отобрана на территории Черноземельского района в заповеднике «Черные земли», почва супесчаная, по степени засоления практически незасоленная, реакция почвенного раствора щелочная. Чернозем отобран на территории Городовиковского района, почва среднесуглинистая, незасоленная, реакция почвенного раствора слабощелочная. Почвы для модельных экспериментов были отобраны с глубины 10–20 см без нарушения и перемешивания почвенных горизонтов. Отбор проб был проведен на целине, на фоновых участках в отдалении от дорог, трубопроводов, линий электропередач.

Исследуемые почвы были распределены в вегетационные емкости массой 5 кг, почву загрязняли буровым раствором сырой нефти с Состинского месторождения, нефть легкая, малосернистая, имеет содержание серы — 0,27 %, содержание парафинов — 6,40 %, плотность — 0,735 г/см³, вязкость составляет — 0,99 мПа/с. Изучалось действие разных концентраций нефти: 2,5 %, 5 % и 10 % массы почвы, в результате разлива в вегетационную емкость 90 мл, 185 мл и 370 мл нефти. Контролем служили незагрязненные образцы. В качестве тест-культуры использовали фасоль.

Методы исследования. Для общей характеристики почв проводился анализ водной вытяжки в соотношении почва-вода 1:5. Определена величина сухого остатка — общая сумма водорастворимых веществ, дающая косвенное представление о концентрации почвенного раствора; катионы — Ca, Mg, K, Na и анионы — Cl, SO₄, HCO₃.

Хлориды в водной вытяжке определяли титриметрически: 0,1 н. раствором нитрата серебра в присутствии индикатора хромата калия. Сульфаты определяли нефелометрическим методом: осаждали 10 %-ным хлористым барием в кислой среде и фотокolorиметрировали: светофильтр (490 нм), толщина слоя 1 см. Анионы гидрокарбонатов (щелочность) определяли титрованием 0,1 н. HCl в присутствии индикатора метилового оранжевого.

Катионы кальция и магния определяли трилометрически: вначале сумма катионов кальция и катионов магния титрованием 0,1 н. трилоном Б в присутствии аммонийного буфера и индикатора хромогена черного, затем катионы кальция титрованием 0,1 н. трилоном Б в щелочной среде в присутствии индикатора мурексида. Определение катионов калия и натрия в почве и растениях проводили на пламенном фотометре.

Определение микроэлементов проводили в вытяжке из почв 1 н раствора HCl в соотношении почва-раствор 1:4. Раствор окисляли парами азотной кислоты (по методу Ринькиса).

Методы определения нефтепродуктов. Определение содержания нефтепродуктов проводили флуориметрическим методом. Нефтепродукты экстрагировались из почв органическими растворителями (гексан, хлороформ).

Для проведения исследований брали образцы сухой почвы массой 30–100 г. Экстракцию проводили хлороформом. Полученную хлороформную вытяжку выпаривали или удаляли хлороформ методом отгонки. Для очистки полученного экстракта готовили колонку, представляющую собой стеклянную трубку высотой 12–15 см, диаметром 1 см с оттянутым нижним концом до диаметра, равного 1 мм. Нижнюю часть колонки застелили слоем стеклянной ваты толщиной 1 см, затем колонку заполняли окисью алюминия на 2–8 см и покрывали слоем ваты. Оставшийся после испарения хлороформа осадок растворяли 5–10 мл н-гексана и переносили в колонку. После окончания фильтрации колонку промывали 2–3 порциями гексана. После получения гексанового раствора нефтепродуктов, освобожденных от полярных соединений, гексан испаряли в потоке воздуха при комнатной температуре. Гексановый раствор анализировали на флуорате с двумя светофильтрами.

Результаты исследования и их обсуждение

Контрольные образцы бурой полупустынной, светло-каштановой и черноземной почв, по степени засоления — незасоленные, реакция почвенного раствора — от слабощелочной до щелочной (табл. 1).

Таблица 1. Влияние нефтяного загрязнения на изменение солевого состава почв

Концентрация нефти в почве	рН	Сумма ионов	% от массы почвы (100 г)				Тип засоления		
			Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	HCO ₃ ⁻		Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
Бурая полупустынная почва									
Контроль	8,4	0,058	0,013	0,003	0,008	0,016	0,011	0,007	нет
2,5 %	8,7	0,418	0,010	0,003	0,141	0,024	0,126	0,014	Cl- Na
5 %	8,9	0,791	0,009	0,001	0,302	0,035	0,243	0,023	Cl- Na
10 %	9,1	1,789	0,005	0,001	0,586	0,060	0,638	0,038	Cl- Na
Светло-каштановая почва									
Контроль	7,4	0,110	0,004	0,012	0,010	0,032	0,007	0,048	нет
2,5 %	7,6	0,314	0,003	0,010	0,183	0,046	0,092	0,050	Cl- Na
5 %	7,8	1,100	0,003	0,005	0,420	0,059	0,204	0,139	Cl- Na
10 %	8,1	1,959	0,001	0,003	0,637	0,099	0,426	0,151	Cl- Na
Чернозем									
Контроль	7,8	0,108	0,050	0,002	0,002	0,036	0,003	0,015	нет
2,5 %	8,1	0,297	0,047	0,001	0,049	0,038	0,038	0,038	Cl- Na
5 %	8,5	0,816	0,042	нет	0,099	0,079	0,079	0,055	Cl- Na
10 %	8,9	1,415	0,032	нет	0,143	0,085	0,168	0,069	Cl- Na

Результаты анализа водной вытяжки из нефтезагрязненных почв показали, что все почвы относятся к засоленным, тип засоления хлоридно-натриевый, причем, чем больше концентрация вносимой нефти, тем сильнее проявляется степень засоления — от средне- до сильнозасоленных.

По анионному составу в нефтезагрязненных почвах преобладают ионы хлора. Так, в бурых полупустынных почвах нефтяное загрязнение вызывает увеличение содержания хлора в 11, 22 и 58 (при концентрации нефти 2,5 %, 5 %, 10 %) раз по сравнению с контрольным образцом. В светло-каштановых почвах содержание хлора при нефтяном загрязнении увеличивается в 13, 29 и 60 раз, в нефтезагрязненных черноземных почвах содержание ионов хлора превышает контроль в 12, 26 и 56 раз соответственно. Изменение содержания сульфат-ионов и гидрокарбонат-ионов во всех образцах исследуемых почв идет в сторону незначительного увеличения.

Из катионов в исследуемых почвах выделяется натрий, его содержание в бурых полупустынных почвах с концентрацией нефти 2,5 %, 5 %, 10 % увеличивается в 17, 38 и 73 раза по сравнению с контролем. В светло-каштановых почвах нефтяное загрязнение вызывает увеличение ионов натрия в 18, 42 и 64 раза соответственно. Изменение содержания натрия в черноземах при нефтяном загрязнении идет в сторону увеличения в 24, 49 и 71 раз по сравнению с контрольным образцом. Содержание ионов магния и кальция в почвах при нефтяном загрязнении уменьшается, это объясняется вытеснением и заменой их ионами натрия. Реакция почвенного раствора изменяется от слабощелочной в контроле до щелочной и сильнощелочной при максимальной концентрации нефти.

Высокое содержание натрия и хлора в загрязненных почвах, объясняется тем, что буровой раствор нефти Состинского месторождения содержит в большом количестве именно эти ионы.

Общее содержание азота в почвах контрольных образцов находится в пределах 980–2600 мг/кг почвы. Содержание фосфора варьирует от 24,9 до 118 мг/кг. Калий содержится в количестве 280–840 мг/кг.

Агрохимический анализ показал, что нефтяное загрязнение негативно влияет на макроэлементный состав всех исследуемых почв (табл. 2).

Таблица 2. *Макроэлементный состав исследуемых почв*

Концентрация нефти	Общий N, мг/кг	N-NO ₃ , мг/кг	N-NH ₄ , мг/кг	P ₂ O ₅ , мг/кг	K ₂ O, мг/кг
Бурая полупустынная почва					
Контроль	980	34,3	55,0	24,9	280
Нефт. загр.	2,5 %	1090	21,4	41,2	250
	5 %	1000	10,7	34,7	200
	10 %	1090	6,9	26,9	140
Светло-каштановая почва					
Контроль	1900	100,3	96,5	89,6	680
Нефт. загр.	2,5 %	1990	98,4	94,6	620
	5 %	1920	78,3	87,1	530
	10 %	2000	67,4	78,9	490
Чернозем					
Контроль	2600	182,3	168,2	118,0	840
Нефт. загр.	2,5 %	2650	169,8	143,3	820
	5 %	2680	150,1	130,2	760
	10 %	2420	138,7	111,4	680

Нефтяное загрязнение приводит к нарушению питания растений основными макроэлементами, так на контрольных образцах содержания азота, фосфора и калия выше, чем на загрязненных участках. Это объясняется нарушением почвенной микрофлоры, и нарушением питательного режима растений, произрастающих на этих почвах в условиях модельного эксперимента. На загрязненных участках азот, фосфор и калий не выносился, так как загрязнение угнетало или полностью прекращало рост и развитие растений тест-культур. Так:

— в бурых полупустынных почвах при нефтяном загрязнении происходит снижение содержания форм азота, подвижных форм фосфора и калия. При концентрации нефти 2,5 %, 5% и 10 % содержание азота уменьшается в 1,1, 1,3 и 1,8 раз, содержание фосфора снижается в 1,3, 1,6 и 2,0 раза, содержание калия понижается

в 1,1, 1,4 и 2,0 раз по сравнению с контрольными содержаниями микроэлементов;

В светло-каштановых почвах нефтяное загрязнение вызывает аналогичное изменение содержания азота, фосфора и калия. Содержание форм азота при нефтяном загрязнении 2,5 % снижается в 1,2 раза, при 5 % в 1,5 раз, при 10 % в 1,9 раз по отношению к контрольному образцу. Содержание P_2O_5 в нефтезагрязненных почвах уменьшается в 1,2, 1,7 и 2,1 раза по сравнению с контролем. Содержание K_2O при загрязнении нефтью снижается в 1,1, 1,3 и 1,4 раза соответственно.

В черноземах южных содержание форм азота при нефтяном загрязнении (2,5 %, 5 %, 10 %) снижается в 1,1, 1,3 и 1,8 раз, содержание подвижных форм фосфора ниже контрольных значений и находятся в пределах от 68,3 до 118,0 мг/кг. Содержание калия в нефтезагрязненных черноземных почвах снижается, так при 10 % содержание калия уменьшается в 1,2 раза по сравнению с контролем.

Установлено, что нефтяное загрязнение способствует изменению соотношения азота нитратов к азоту аммония. Так, с увеличением концентрации нефти снижаются содержания азота аммония и азота нитратов.

Для изучения выноса растениями техногенного углерода проводились химические анализы на содержание С орг. и нефтепродуктов. Содержание органического углерода в контрольном образце бурой полупустынной почвы составляет 0,60 %, в светло-каштановой почве этот показатель — 2,00 %, в черноземной — 4,04 % (табл. 3).

Установлено, что растения, выращенные при концентрациях нефти 2,5 % и 5 %, выносили углерод техногенной природы. Кроме того, нефтяное загрязнение вызывает резкое увеличение соотношения С орг. к общему азоту (рис. 1).

Таблица 3. Содержание органического углерода и нефтепродуктов в исследуемых почвах

Концентрация нефти	С орг., %	С орг., % от контроля	C:N	Нефтепродукты, %	
				в хлороформе	в гексане
Бурая полупустынная почва					
Контроль	0,60	100	6,9	0,13	-
Нефт. загр.	2,5 %	2,81	468	28,6	3,70
	5 %	5,40	900	49,5	6,01
	10 %	10,83	1805	98,4	10,09
Светло-каштановая почва					
Контроль	2,00	100	20,0	0,14	-
Нефт. загр.	2,5 %	4,30	215	32,8	3,97
	5 %	6,93	346	42,7	6,08
	10 %	11,98	599	63,0	9,62
Чернозем					
Контроль	4,04	100	28,4	0,17	-
Нефт. загр.	2,5 %	6,46	160	33,1	3,39
	5 %	9,68	239	40,6	5,72
	10 %	14,22	351	54,6	9,09

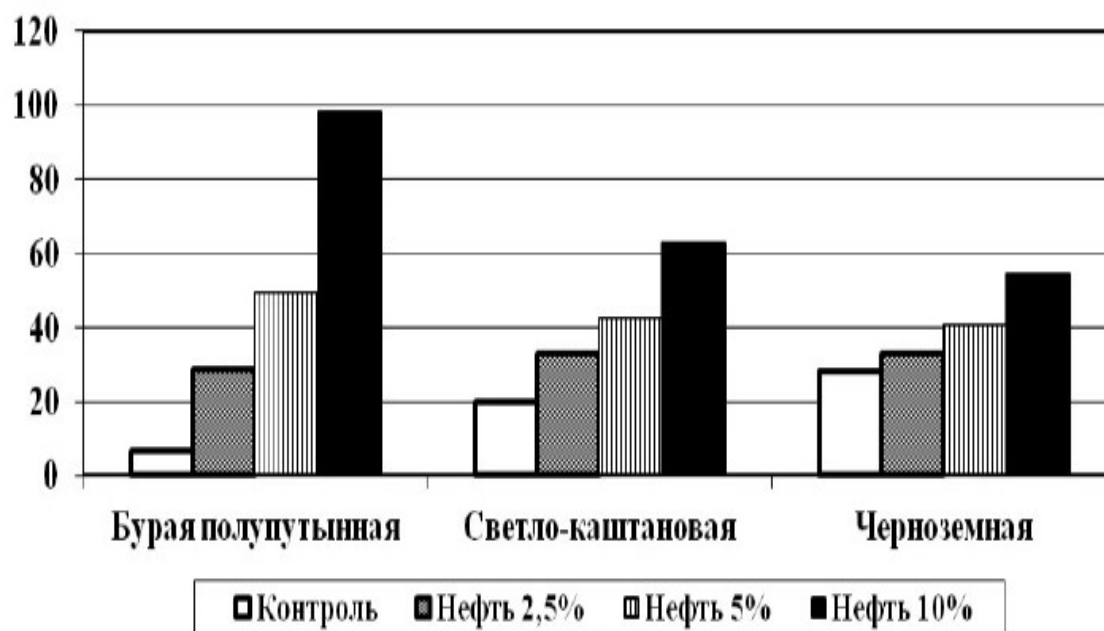


Рис. 1. Отношение C:N в нефтезагрязненных почвах

Нефть, взаимодействуя с почвенными органическими соединениями и минеральными компонентами, резко меняет качественные и количественные характеристики органических веществ. Взаимодействие нефти и нефтепродуктов с гумусовыми кислотами привело к значительному расширению отношений углерода к азоту, что ухудшило азотный режим почв.

Отношение C:N в бурых полупустынных почвах при нефтяном загрязнении увеличивается до 98,4, в светло-каштановых почвах это отношение достигает 63,0, в черноземных почвах — 54,6.

Выводы

В модельном эксперименте:

1. Доказано что бурые полупустынные, светло-каштановые и черноземные почвы Республики Калмыкия не устойчивы к нефтяному загрязнению, изменяются не только органическая, но и минеральная фаза.

2. Установлено, что загрязнение почв Калмыкии буровым раствором нефти приводит к увеличению содержания ионов хлора и натрия, что приводит к сильному хлоридно-натриевому засолению, натрий вытесняет из поглощающего комплекса почв кальций и магний. Происходит подщелачивание почвенного раствора.

3. Выявлено, что нефтяное загрязнение вызывает нарушения макроэлементного состава во всех исследуемых почвах, из-за нарушения почвенной микрофлоры.

4. Установлено, что в нефтезагрязненных почвах Калмыкии увеличивается отношение углерода к азоту вследствие резкого увеличения углерода нефти.

Литература

Бакинова Т. И., Воробьева Н. П., Зеленская Е. А. Почвы Республики Калмыкия. Элиста: ЗАОр «НПП „Джангар”», 1994. 231 с.

Будуктаев А. А., Сангаджиева Л. Х., Даваева Ц. Д. Влияние нефтедобывающего комплекса на свойства почв в зоне заповедного режима // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. Саратов: Изд-во: Саратовского национального исследовательского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского, 2015. № 4. С. 109–114.

Булуктаев А. А., Сангаджиева Л. Х. Устойчивость светло-каштановых почв Калмыкии к нефтяному загрязнению // Вестник Восточно-Сибирского государственного университета технологий и управления. Улан-Удэ: Изд-во ВСГУТУ, 2013. № 3. С. 173–180.

Даваева Ц. Д., Сангаджиева Л. Х., Бадмаева З. Б., Булуктаев А. А. Биоиндикация и мониторинг состояния нефтезагрязненных территорий Прикаспийской низменности. Элиста: ЗАОр «НПП „Джангар”», 2014. 152 с.

Джапова Р. Р. Динамика пастбищ и сенокосов Калмыкии. Элиста: Изд-во Калмыцкого ун-та, 2008. 286 с.

Колесников С. И., Казеев К. Ш., Татосян М. Л., Вальков В. Ф. Влияние загрязнения почв нефтью и нефтепродуктами на биологическое состояние чернозема обыкновенного // Почвоведение. 2006. № 5. С. 616–620.

Сангаджиева, Л. Х., Булуктаев А. А., Сангаджиева О. С. Направленность изменений свойств почв нефтезагрязненных экосистем в аридных условиях Прикаспийской низменности // Экосистемы Центральной Азии: Исследование, сохранение, рациональное использование. Кызыл: Изд-во Тувинского гос. ун-та, 2016. С. 126–129.

Сангаджиева Л. Х., Борликов Г. М., Сангаджиева О. С. Ландшафтно-геохимический анализ изменения природных сред в районах нефтедобычи (на примере Черных Земель Республики Калмыкия // Известия вузов Северо-Кавказского региона Естественные науки. № 4. 2005. С. 79–83.

Сангаджиева Л. Х., Манджиев В. У. Мониторинг загрязнения окружающей среды в Республике Калмыкия // Актуальные проблемы экологии и охраны окружающей среды: Тезисы докл. Всерос. конф. Уфа, 2004. С. 99–101.

Спивакова Н. А., Колесников С. И. Устойчивость почв сухих степей и полупустынь юга России к химическому загрязнению // Биологическая диагностика экологического состояния почв юга России. Ростов-на-Дону: Изд-во «Эверест», 2010. С. 213–231.

Ташнинова Л. Н. Красная книга почв и экосистем Калмыкии. Элиста: АПП «Джангар», 2000. 213 с.