Электронный научно-производственный журнал
«АгроЭкоИнфо»
==========

УДК 543.421

Локальный мониторинг содержания тяжёлых металлов и их подвижных форм в почвах воронок образовавшихся в результате боевых действий в городском округе Донецк

Добрыдин А.В., Шама М.А.

Донецкий государственный университет

Аннотация

В представленной работе атомно-абсорбционным методом в пламенном и электотермическом варианте определено содержание тяжёлых металлов (Ni(II), Cd(II), Pb(II), Cu(II), $Cr_{общ.}$) и их подвижных форм в пробах почв отобранных непосредственно из воронок полученных в результате артиллерийских обстрелов г. Донецка. Фотометрическим методом с 1,5-дифенилкарбазидом определено содержание подвижных форм Cr(VI) экстрагируемых из почвы 0,1 М растворами HNO_3, $NaHCO_3$, и ацетатно-аммиачным буферным раствором с pH = 4,8. Методом «введено-найдено» доказана правильность и работоспособность применённых методик путём введения добавок растворов стандартных образцов. В исследованных образцах почв установлено содержание Pb(II) колеблющееся в широком диапазоне, достигающее экстремально высокого значения в 7,2 ПДК для отдельных проб. Наблюдается превышение 2,7 ПДК для $Cr_{общ.}$. Содержание Ni(II), Cu(II) и Cd(II) во всех пробах находится в пределах установленных норм ПДК. Выявлено наличие подвижных форм Cr(VI) в исследованных образцах почв. Проведен локальный мониторинг подвижных форм Cr (VI) в почвах воронок от артиллерийских обстрелов в черте города Донецка. Установлено, что почвенная система за год самоочищается от высокотоксичных подвижных форм Cr (VI).

Ключевые слова: ТЯЖЁЛЫЕ МЕТАЛЛЫ, ПОДВИЖНЫЕ ФОРМЫ, ХРОМ ШЕСТИВАЛЕНТНЫЙ, ПОЧВЫ, МОНИТОРИНГ

Электронный научно-производственный журнал
«АгроЭкоИнфо»

Введение

Одной из причин загрязнения почв тяжёлыми металлами (ТМ) стало ведение боевых действий на Донбассе с 2014 года и проведение Специальной Военной Операции по настоящее время. Взрывы боеприпасов приводят к высвобождению опасных химических элементов, таких как никель(II), кадмий(II), свинец(II), медь(II), хром(III) и хром(VI). Эти металлы аккумулируются в почве, претерпевают различные химические изменения и делают её непригодной для проживания в населённых пунктах, ведения сельского хозяйства и снижают разнообразие биологических видов. Проведение локальных мониторинговых исследований в зоне поражения почв различными видами вооружений актуально для успешной интеграции присоединённых территорий в экономику Российской Федерации и связано с необходимостью обеспечить агрономическую устойчивость почв. Вследствие высокой токсичности соединений ТМ и их способности к накоплению, возможности миграции, проблема локального загрязнения почв в местах ведения боевых действий является актуальной задачей химического мониторинга. Результаты локального мониторинга могут стать основой для разработки и реализации комплекса мер по реабилитации загрязненных территорий. Эти меры могут включать в себя фиторемедиацию (использование растений для извлечения тяжелых металлов из почвы), химическую мелиорацию (добавление веществ, связывающих ТМ и снижающих их подвижность), а также механическое удаление загрязненного слоя почвы. Определение содержания ТМ в почвах Донецка методом атомной абсорбции выступает одним из важнейших способов определения уровня загрязнения территории, учитывая наличие необходимого оборудования в местных экологических лабораториях.

При проведении исследования было отобрано восемь образцов почв непосредственно из воронок, образовавшихся после разрывов артиллерийских боеприпасов в двух районах г. Донецка. Места отбора были определены по данным опубликованным СЦКК в открытой печати.

Цель исследования: локальный мониторинг общего (валового) содержания тяжёлых металлов (Ni(II), Cd(II), Pb(II), Cu(II), $Cr_{общ.}$), выделение и определение подвижных форм Cr(VI) при экстракционном извлечении 0,1 М растворами HNO_3, $NaHCO_3$, и ацетатно-аммиачным буферным раствором (ААБ) с pH = 4,8. Исследование позволит выявить уровень

Электронный научно-производственный журнал
«АгроЭкоИнфо»

загрязнения и оценить потенциальные риски для экосистемы и здоровья населения.

Объект и методы исследования

Исследовали пробы почв на валовое содержание тяжёлых металлов и их подвижных форм, отобранные в соответствии с [1] в местах поражения почвенного слоя различными видами вооружения в городской черте двух районов (Куйбышевский и Киевский) г. Донецка. В качестве методов исследования были выбраны пламенный и электротермический атомно-абсорбционный, а также фотометрический [2] методы (при определении Cr(VI)). Содержание общего хрома определяли в пламени закись азота – ацетилен. Проверку правильности и градуировку атомно-абсорбционного спектрометра Сатурн-3 проводили по государственным стандартным образцам: стандартный образец состава водного раствора ионов никеля ГСО 7873-2000, кадмия ГСО 7874-2000, свинца ГСО 7877-2000, меди ГСО 7836-2000, хрома (VI) ГСО 7836-2000. Фотометрические измерения проводили на КФК-3КМ.

Результаты и обсуждение

Для исследования в феврале 2024 г были отобраны восемь проб почвы непосредственно из воронок после попадания артиллерийских снарядов в двух районах города Донецка. Повторный отбор проб с целью определить возможное изменение концентрации превышающих ПДК компонентов проводили в феврале 2025 года. Пробы отбирали с глубины 0-30 см. Растворение проб при определении валового содержания ТМ проводили в смеси концентрированной азотной кислоты и перекиси водорода в соотношении 10:1. Растворы фильтровали и доводили до 100,0 мл дистиллированной водой [3]. В полученных растворах проб определяли содержание ТМ пламенным и электротермическим атомно-абсорбционным методом на атомно-абсорбционном спектрометре Сатурн-3. Для каждого элемента прибор настраивали на соответствующую резонансную линию, согласно руководству по эксплуатации. При работе в пламенном варианте атомизации применяли два вида пламени C_2H_2 – воздух (определение Ni, Cd, Pb, Cu) и C_2H_2 – N_2O (определение $Cr_{общ.}$). При определении подвижной формы Cr (VI) в экстрагирующих растворах 0,1 М HNO_3, $NaHCO_3$, и ААБ с pH = 4,8 использовали фотометрический метод с 1,5-дифенилкарбазидом [2]. Содержание хрома (VI) находили по

градуировочному графику, линейному в интервале от 1,0 до 150,0 мкг/дм^3.

Результаты определения ТМ в исследуемых образцах почвы и ПДК приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты определения валового содержания и ПДК ТМ в почве, мг/кг (n = 5, P = 0,95)

№	Ni(II)	S_r	Cd(II)	S_r	Pb(II)	S_r	Cu(II)	S_r	$Cr_{общ.}$	S_r
1	6,2±0,3	0,04	0,048±0,002	0,03	10,8±0,2	0,01	0,31±0,01	0,03	16,1±0,2	0,01
2	2,3±0,2	0,07	0,070±0,005	0,05	2,0±0,2	0,07	0,52±0,01	0,02	15,8±0,2	0,01
3	3,4±0,3	0,07	0,017±0,001	0,04	4,2±0,3	0,05	2,20±0,09	0,04	15,8±0,2	0,01
4	5,4±0,3	0,04	0,091±0,004	0,03	216,6±0,3	0,02	5,20±0,09	0,02	16,7±0,2	0,01
5	5,3±0,3	0,05	0,072±0,003	0,03	26,6±0,5	0,08	2,4±0,1	0,04	15,9±0,2	0,01
6	12,7±0,2	0,02	0,030±0,002	0,06	29,2±0,1	0,03	2,8±0,1	0,04	16,3±0,3	0,01
7	3,3±0,3	0,07	0,032±0,002	0,06	17,3±0,1	0,07	0,31±0,01	0,03	16,3±0,4	0,02
8	2,8±0,2	0,07	0,042±0,003	0,05	17,6±0,2	0,09	2,1±0,1	0,05	15,9±0,3	0,01
ПДК [4]	85		5		30		55		6	

Согласно полученным данным таблицы 1 наблюдается значительная вариативность концентраций ТМ между пробами. В частности, содержание Pb(II) колеблется в широком диапазоне, достигая экстремально высокого значения в 7,2 ПДК для пробы №4. Концентрации Cd(II) относительно невелики и демонстрируют меньший разброс значений. Сопоставление полученных значений с установленными ПДК позволяет оценить степень загрязнения проб почвы ТМ. Превышение ПДК наблюдается для $Cr_{общ.}$ во всех пробах и составляет 2,7 ПДК. Концентрации Ni(II), Cu(II) и Cd(II) находятся в пределах установленных норм ПДК.

Проверку правильности определения ТМ в почвах воронок обстреливаемых районов г. Донецка проводили методом добавок стандартных образцов состава водных растворов ионов никеля (II), кадмия (II), свинца (II), меди (II), хрома (VI) к пробе № 1. Растворы стандартных образцов вводили непосредственно в пробу и проводили через все стадии анализа.

Результаты проверки правильности определения общего содержания ТМ в почве методом добавок представлены в таблице 2.

Таблица 2. Проверка правильности определения общего содержания ТМ в почве методом добавок (n = 5, P = 0,95)

ТМ	№ ГСО	Введено ТМ, мг/кг	Найдено ТМ, мг/кг $\bar{x} \pm \frac{t_{p,f} S}{\sqrt{n}}$	S_r
Ni(II)	7873-2000	–	6,2±0,3	0,04
		15,0	20,7±0,5	0,02
Cd(II)	7874-2000	–	0,048±0,002	0,03
		0,10	0,142±0,010	0,06
Pb(II)	7877-2000	–	10,8±0,2	0,01
		10,0	20,5±0,4	0,02
Cu(II)	7836-2000	–	0,31±0,01	0,03
		0,60	0,92±0,02	0,02
$Cr_{общ.}$	7836-2000	–	16,1±0,2	0,01
		20,0	35,8±0,3	0,01

Для понимания процессов, влияющих на поведение ТМ в окружающей среде, необходимо проводить исследования по определению содержания форм металлов в различных средах кислой, слабокислой и щелочной. В качестве экстрагирующих растворов нами были выбраны: 0,1 М растворы HNO_3, $NaHCO_3$, и ААБ с pH = 4,8. Раствор HNO_3 позволяет оценить наличие кислоторастворимых форм ТМ, а раствор $NaHCO_3$ форм ТМ подвижных в щелочной среде. ААБ с pH = 4,8 рекомендован агрохимической службой для экстрагирования биодоступных микроэлементов и металлов-токсикантов [3]. Определение соотношения между растворимыми и нерастворимыми формами металлов позволяет оценить их подвижность и доступность для биоты. Соотношение между растворимыми и нерастворимыми формами ТМ оценивали по формуле:

$$\omega = \frac{\text{С подв. формы}}{\text{С вал. формы}} \cdot 100\%$$

где $C_{подв.формы}$ – концентрация ТМ в соответствующем экстрагирующем растворе мг/кг,

$C_{вал.формы}$ – валовое содержание ТМ, определённое по методике [3] мг/кг,

ω – массовая доля подвижной формы ТМ, %.

В таблице 3 приведены результаты определения содержания подвижных форм ТМ в мг/кг и массовая доля подвижных форм в соответствующих экстрагирующих растворах.

Электронный научно-производственный журнал
«АгроЭкоИнфо»
==========

Таблица 3. Содержание подвижных форм ТМ в почвах воронок от артиллерийских обстрелов районов г. Донецка (мг/кг / ω %) в различных экстрагентах

Номер пробы	Ni(II)	Cd(II)	Pb(II)	Cu(II)	$Cr_{общ.}$
	0,1 М HNO_3				
1	0,060/1	0,038/79	0,018/0,2	0,062/20	0,15/0,9
2	0,14/6	0,026/37	1,1/58	0,038/7	0,14/0,9
3	0,30/9	0,016/94	0,73/17	0,048/2	0,14/0,9
4	0,14/3	0,054/59	2,5/1	0,040/1	0,10/0,6
5	0,080/2	0,038/53	2,6/9	0,040/2	0,22/1,4
6	0,090/1	0,020/67	1,8/6	0,066/2	0,24/1,5
7	0,030/1	0,030/94	1,9/11	0,050/16	0,20/1,2
8	0,15/5	0,022/52	2,5/14	0,068/3	0,10/0,6
0,1 М $NaHCO_3$					
1	0,086/1	0,020/42	1,3/12	0,080/26	0,14/0,9
2	0,056/2	0,024/34	1,1/54	0,048/9	0,10/0,6
3	0,11/3	0,016/94	1,1/26	0,050/2	0,68/4,3
4	0,11/2	0,026/29	1,4/1	0,056/1	0,80/4,8
5	0,16/3	0,024/33	1,3/5	0,20/8	0,50/3,1
6	0,066/0,5	0,026/87	1,3/4	0,058/2	0,76/4,7
7	0,25/8	0,024/75	1,2/7	0,052/17	0,48/3,9
8	0,11/4	0,024/57	1,2/7	0,060/3	0,54/3,4
ААБ pH = 4,8					
1	0,15/2	0,024/50	1,2/11	0,16/52	0,28/1,7
2	0,060/3	0,020/29	1,3/64	0,10/19	0,20/1,3
3	0,016/0,5	0,017/100	1,2/29	0,060/3	0,14/0,9
4	0,038/1	0,026/29	1,2/0,6	0,31/6	0,32/1,9
5	0,040/1	0,010/14	1,2/4	0,40/17	0,10/0,6
6	0,036/0,3	0,008/27	1,2/4	0,14/5	0,10/0,6
7	0,018/0,5	0,010/31	1,2/7	0,064/21	0,40/2,5
8	0,076/3	0,008/19	1,2/7	0,090/4	0,24/1,5

Из данных таблицы 3 видно, что наиболее легко и полно всеми экстрагирующими растворами извлекается Cd (II), однако валовое содержание Cd (II) приведенное в таблице 1 не превышает ПДК равное 5 мг/кг. Pb (II) в пробах 2 и 3 также хорошо извлекается экстрагирующими растворами, но массовая доля подвижных форм свинца значительно ниже. Ni(II) и Cu(II) в исследованных образцах почв извлекаются довольно слабо.

Особый интерес представляло поведение подвижных форм хрома (VI). В почвенном слое хром присутствует в двух валентных состояниях (III) и (VI). Для трёхвалентного состояния характерно наличие катиона Cr^{3+} и аниона CrO_2^-, а шестивалентного двух анионных форм CrO_4^- и $Cr_2O_7^{2-}$. Авторы работы [5] указывают на схожесть поведения хрома и алюминия в почвенных растворах по растворимости форм, pH начала осаждения хрома

(III) составляет менее 4,0, а при 5,5 происходит практически полное его осаждение. Вследствие малой подвижности и стабильности формы трёхвалентного хрома имеют малую токсичность, шестивалентный хром напротив проявляет сильные окислительные свойства и обладает высокой подвижностью и токсичностью.

Нами проведен локальный мониторинг подвижных форм Cr (VI) в почвах воронок в черте города Донецка в 2024 году, непосредственно после артиллерийских обстрелов, и спустя год в 2025 году. С целью выявления изменения содержания подвижных форм Cr (VI). Результаты определения представлены в таблице 4.

Таблица 4. Результаты локального мониторинга подвижных форм Cr (VI) в почвах воронок от артиллерийских обстрелов в районах г. Донецка (мг/кг) (период 2024-2025 гг.)

№	2024 г.			2025 г.		
	0,1 М HNO_3	0,1 М $NaHCO_3$	ААБ pH = 4,8	0,1 М HNO_3	0,1 М $NaHCO_3$	ААБ pH = 4,8
1	0,07	0,09	0,08	0,008	0,007	0,009
2	0,07	0,07	0,07	0,009	0,008	0,010
3	0,08	0,07	0,09	0,007	0,006	0,007
4	0,05	0,05	0,05	0,007	0,007	0,008
5	0,09	0,10	0,10	0,005	0,006	0,006
6	0,11	0,11	0,12	0,005	0,005	0,006
7	0,11	0,10	0,11	0,010	0,010	0,011
8	0,05	0,05	0,05	0,004	0,005	0,005
ПДК [4]	0,05 мг/кг					

Установлено, что в пробах почв, отобранных непосредственно после обстрела (2024 г.) наблюдается содержание подвижных форм Cr (VI) на уровне ПДК (пробы 4 и 8), в остальных случаях наблюдается превышение ПДК от 1,4 до 2,2 раза. Результаты анализа повторно отобранных спустя год проб почвы (2025 год) показывают резкое снижение содержания подвижных форм Cr (VI) в образцах, что, по-видимому, связано с процессами, происходящими в почвенном слое при смене времён года, и с процессом восстановления Cr (VI) до Cr (III) восстановителями, содержащимися в почвенном слое (железо (II), сульфиды, органические кислоты). Процесс восстановления Cr (VI) до Cr (III) обобщённо можно представить следующим уравнением реакции:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\bar{e} \rightarrow 2\ Cr^{3+}\downarrow + 7\ H_2O$$

При этом содержание $Cr_{общ.}$ в исследованных пробах не изменилось, что свидетельствует только об изменении валентной формы хрома и переход его в более стабильную малоподвижную трёхвалентную форму, имеющую меньшую токсичность [5].

В таблице 5 представлены результаты проверки правильности фотометрического определения подвижных форм Cr (VI) в почве методом добавок в среде различных экстрагирующих растворов.

Таблица 5. Проверка правильности определения подвижных форм Cr(VI) в почве методом добавок в среде различных экстрагирующих растворов (n = 5, P = 0,95)

Экстрагент	Введено Cr(VI), мг/кг	Найдено Cr(VI), мг/кг $\bar{x} \pm \frac{t_{p,f} S}{\sqrt{n}}$	S_r
0,1 М HNO_3	–	0,072±0,01	0,11
	0,10	0,17±0,01	0,06
0,1 М $NaHCO_3$	–	0,084±0,01	0,10
	0,10	0,18±0,01	0,06
ААБ pH = 4,8	–	0,078±0,01	0,11
	0,10	0,18±0,01	0,06

В пробе с добавкой Cr (VI) определяли концентрацию Cr (VI) по методике [2], равную сумме концентраций хрома, находящихся в пробе, и добавленной к ней путём ввода стандартного образца состава водного раствора хрома (VI) ГСО 7836-2000, что подтверждает правильность полученных результатов.

Заключение

Анализ образцов почв, взятых из воронок, образовавшихся в результате артиллерийских обстрелов жилых районов г. Донецка, выявил значительное загрязнение. Отмечается существенное превышение предельно допустимых концентраций свинца, общего хрома и подвижных форм Cr (VI). Артиллерийские обстрелы оказывают существенное воздействие на окружающую среду, приводя к образованию воронок, изменению рельефа и загрязнению почв. Одним из наиболее значимых аспектов этого загрязнения является поступление в почву ТМ из боеприпасов и разрушенных объектов. Распределение ТМ в почвах воронок и их подвижность представляют собой сложную

проблему, требующую детального изучения. Подвижность ТМ в почвах воронок зависит от множества факторов, включая химический состав почвы, pH, содержание органического вещества и наличие других элементов. Высокая кислотность почвы способствует миграции ТМ в более глубокие горизонты, увеличивая риск загрязнения грунтовых вод. Наличие органического вещества, напротив, может способствовать связыванию ТМ и снижению их подвижности.

Актуальность работы обусловлена не только локальными последствиями для Донецка, но и глобальными вызовами, связанными с экологической безопасностью в условиях военных конфликтов. Важно понимать, как загрязнение почвы ТМ может повлиять на восстановление территорий и здоровье населения в постконфликтный период.

Исследования проводились в рамках государственного задания (номер госрегистрации 124012400348-9).

Список использованных источников:

1. ГОСТ 17.4.4.02-2017 Межгосударственный стандарт охрана природы почвы методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа = Nature protection. Soils. Methods for sampling and preparation of soil for chemical, bacteriological, helmintological analysis.: Межгосударственный стандарт: издание официальное: утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 17 апреля 2018 г. N 202-ст: введен впервые: дата введения 2019-01-01 / Ассоциацией "Некоммерческое партнерство Координационно-информационный центр государств - участников СНГ по сближению регуляторных практик" (Ассоциация "НП КИЦ СНГ") — Москва: Стандартинформ, 2019 —14 с.

2. РД 52.24.446-2008 Массовая концентрация хрома (VI) в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с дифененилкарбазидом: утвержден Заместителем руководителя Росгидромета 25.08.2008: введен 01.11.2008. – Ростов-на-Дону, 2008.

3. Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства / Центр. ин-т агрохим. обслуж. сел. хоз-ва; [Подгот. А. В. Кузнецов и др.]. — 2-е изд., перераб. и доп. — Москва: ЦИНАО, 1992 — 61 с.

4. ГН 2.1.7.2041-06 Гигиенический норматив. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве: утвержден Главным государственным санитарным

врачом Российской Федерации 19.01.2006: введен 01.04.2006. – Москва, 2006. – 16 с.

5. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. – М.: Мир, 1989. – 439 с.

Цитирование: Добрыдин А.В., Шама М.А. Локальный мониторинг содержания тяжёлых металлов и их подвижных форм в почвах воронок образовавшихся в результате боевых действий в городском округе Донецк [Электрон. ресурс] // АгроЭкоИнфо: Электронный научно-производственный журнал. – 2026. – № 5. – Режим доступа: http://agroecoinfo.ru/STATYI/2026/5/st_506.pdf DOI: https://doi.org/10.51419/202165506.