

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Южный федеральный университет»

На правах рукописи

Бурачевская Марина Викторовна

**ФРАКЦИОННЫЙ СОСТАВ СОЕДИНЕНИЙ ТЯЖЕЛЫХ
МЕТАЛЛОВ В ЧЕРНОЗЕМАХ ОБЫКНОВЕННЫХ НИЖНЕГО
ДОНА**

03.02.13 – почвоведение

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата биологических наук

Научный руководитель:
доктор биологических наук,
профессор Минкина Т.М.

Ростов-на-Дону
2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	5
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	12
1.1. История развития изучения проблемы содержания тяжелых металлов в почве	12
1.2. Соединения тяжелых металлов, экстрагируемые из почв	15
1.3. Методы фракционирования соединений тяжелых металлов из почв	23
1.4. Содержание соединений тяжелых металлов в различных почвах	49
2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	60
2.1. Объекты исследований	60
2.2. Методы исследований	70
3. ФРАКЦИОННЫЙ СОСТАВ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ, СВИНЦА И ЦИНКА В ЧЕРНОЗЕМАХ ОБЫКНОВЕННЫХ	78
3.1 Фракционный состав соединений меди, свинца и цинка в почве района Новочеркасской ГРЭС	78
3.1.1. Общее содержание меди, свинца и цинка в почвах района Новочеркасской ГРЭС	80
3.1.2. Фракционирование меди из почв	83
3.1.3. Фракционирование свинца из почв	88
3.1.4. Фракционирование цинка из почв	91
3.2 Фракционный состав соединений меди, свинца и цинка в почве модельного эксперимента	94
3.2.1 Фракционный состав меди в почве модельного опыта	95
3.2.2 Фракционный состав свинца в почве модельного опыта	97
3.2.3 Фракционный состав цинка в почве модельного опыта	99

4.	СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МЕТОДОВ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ЧЕРНОЗЕМАХ ОБЫКНОВЕННЫХ	102
4.1.	Сопоставление результатов по формам соединений меди, свинца и цинка в почве, полученных разными методами последовательного фракционирования	102
4.1.1	Обменная фракция тяжелых металлов	104
4.1.2	Фракция, связанная с карбонатами	108
4.1.3	Фракция, связанная с Fe-Mn оксидами	111
4.1.4	Фракция, связанная с органическим веществом	116
4.1.5	Остаточная фракция	120
4.2.	Фракционное распределение меди, свинца и цинка при удалении почвенных компонентов	125
4.2.1.	Фракционное распределение меди, свинца и цинка при удалении карбонатов из почвы	139
4.2.2.	Фракционное распределение меди, свинца и цинка при удалении несиликатных соединений Fe из почвы	140
4.2.3.	Фракционное распределение меди, свинца и цинка при удалении органического вещества из почвы	143
5.	ПРИМЕНЕНИЕ КОМБИНИРОВАННОЙ СХЕМЫ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ДЛЯ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОЕДИНЕНИЙ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ЧЕРНОЗЕМАХ ОБЫКНОВЕННЫХ	146
5.1.	Содержание подвижных форм меди, свинца и цинка в черноземах обыкновенных района Новочеркасской ГРЭС	146
5.2	Общие черты группового состава соединений меди, свинца и цинка в черноземах обыкновенных района Новочеркасской ГРЭС и модельного эксперимента	154

5.3.	Особенности группового состава соединений меди, свинца и цинка в черноземах обыкновенных при разном уровне загрязнения	162
5.3.1.	Распределение меди по группам соединений в почве	162
5.3.2.	Распределение свинца по группам соединений в почве	163
5.3.3.	Распределение цинка по группам соединений в почве	164
	ВЫВОДЫ	167
	СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	169
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	170
	ПРИЛОЖЕНИЕ	200

ВВЕДЕНИЕ

Почва – специфический компонент биосферы, ввиду того, что она не только способна аккумулировать загрязняющие вещества, но и играет роль природного буфера, контролирующего перенос химических элементов и соединений в атмосферу, гидросферу и живое вещество (Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989). В связи с бурным развитием промышленности в последнее время увеличилось количество выбросов вредных веществ в атмосферу. Ростовская область характеризуется развитой промышленностью и является транзитной зоной между Европейской частью России, Ближним Зарубежьем и республиками Северного Кавказа, что определяет присутствие в ней мощных источников загрязнения.

Тяжелые металлы (ТМ), поступающие из различных источников, оказываются в итоге на поверхности почвы и их трансформация зависит от ее химических и физических свойств. Выявлено, что поведение загрязняющих веществ в ландшафте характеризуется не столько уровнем их общего содержания в почве, сколько их фракционным составом. Вместе с тем, несмотря на полувековой опыт изучения состава соединений ТМ в почвах, закономерности формирования фракционного состава ТМ в различных почвах изучены явно недостаточно. В настоящее время для определения фракционного состава металлов в почве используется множество схем последовательного фракционирования, что определяет необходимость выявления особенностей действия различных экстрагентов на основные фазы носители ТМ и проведения сравнительного анализа на почвах, различающихся по содержанию в них металлов.

Все методы последовательного фракционирования соединений металлов созданы для выделения в общем составе соединений элементов двух групп. Одну группу представляют соединения относительно прочно связанные с почвенными компонентами. Другая группа включает непрочно удерживаемые соединения металлов. Фракционирование

проводят реагентами, позволяющими обнаружить различия в прочности удерживания металлов (Минкина и др., 2009). Для определения непрочно связанных соединений ТМ в почвах используют экстрагенты, имитирующие действие корневых выделений растений.

Однако перечень анализируемых соединений поллютантов, способы их определения недостаточно обоснованы методически и теоретически. Не разработана единая концепция о формировании и закономерностях изменения фракционно-группового состава соединений поллютантов в почвах.

Неоднозначность способов определения содержания форм соединений ТМ, их подвижности и доступности для растений, трудность сравнения применяемых при этом методов дает необходимость исследований в этом направлении. Данная проблема должна решаться с учетом региональных особенностей нахождения элементов в почвах.

Цель работы – изучить состав соединений ТМ в черноземах обыкновенных при техногенном загрязнении на основе разных подходов и методов их фракционирования.

В задачи исследований входило:

1. Установить фракционный состав соединений Cu, Pb и Zn в почвах природных и техногенных ландшафтов Нижнего Дона.
2. Провести сравнительный анализ результатов фракционирования соединений Cu, Pb и Zn в почвах, определенных путем последовательного фракционирования ТМ по методам Миллера в модификации Берти, Джакобс (Berti, Jacobs, 1996) и Тессьера (Tessier et al., 1979), комбинированной схемы фракционирования.
3. Сопоставить результаты фракционного состава ТМ в почвах при загрязнении аэрозольными выбросами предприятия и искусственном загрязнении в условиях модельного эксперимента.

4. Выявить роль почвенных компонентов (органического вещества, несиликатных соединений Fe и карбонатов) в поглощении и прочности закрепления ТМ.

5. Определить фракционно-групповой состав соединений Cu, Pb и Zn в черноземе обыкновенном на основе комбинированной схемы фракционирования и его изменение при различной техногенной нагрузке.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Экстрагенты, используемые в методах Тессьера (Tessier et al., 1979) и Миллера в модификации Берти, Джакобс (Berti, Jacobs, 1996), Минкиной (2008) адекватно отражают связь ТМ с почвенными компонентами и могут быть использованы для анализа фракционного состава соединений металлов в черноземах обыкновенных.

2. Закономерности изменения фракционного состава Cu, Pb и Zn в черноземе обыкновенном при загрязнении, полученные на основе методов последовательного фракционирования Миллера в модификации Берти, Джакобс (Berti, Jacobs, 1996) и Тессьера (Tessier et al., 1979) в целом аналогичны. Различия заключаются в большей экстрагирующей способности реагентов, используемых в методе Тессьера, по сравнению с методом Миллера при выделении ТМ, связанных с органическим веществом и гидр(оксидами) Fe и Mn.

3. Комбинированная схема фракционирования ТМ в почве по методу Т.М. Минкиной и др. (2008) позволяет определить фракционно-групповой состав соединений ТМ и роль почвенных компонентов в процессах мобилизации и иммобилизации металлов.

4. Органическое вещество и несиликатные соединения железа являются основными компонентами, удерживающими поступающие в почву из антропогенных источников Cu, Pb и Zn. Загрязнение почв приводит к уменьшению прочности связи соединений ТМ с данными компонентами в связи с преимущественным их взаимодействием с аморфными формами Fe и образованием неустойчивых органо-

минеральных соединений. По влиянию на увеличение подвижности Cu, Pb и Zn в загрязненных почвах почвенные компоненты располагаются в следующий убывающий ряд: органическое вещество > несиликатные соединения Fe > карбонаты.

Научная новизна. Установлен фракционный состав соединений Cu, Pb и Zn в черноземах обыкновенных Нижнего Дона. Изучена трансформация соединений Cu, Pb и Zn в почвах и изменение прочности взаимодействия ТМ с основными почвенными компонентами в условиях загрязнения. Проведен сравнительный анализ результатов последовательного экстрагирования соединений ТМ в почве методами Миллера в модификации Берти, Джакобс (Berti, Jacobs, 1996) и Тессьера (Tessier et al., 1979). Выявлены особенности применяемых методов фракционирования соединений ТМ, в том числе их селективность по отношению к выделяемой фракции ТМ из почвы, а также характерные черты воздействия экстрагентов на металлы и почвенные компоненты. Исследовано перераспределение ТМ по формам соединений после удаления почвенных компонентов и роль органического вещества, несиликатных соединений Fe и карбонатов в поглощении металлов. Сопоставлены результаты определения фракционного состава Cu, Pb и Zn в черноземе обыкновенном при загрязнении аэрозольными выбросами предприятия и при искусственном загрязнении в условиях модельного эксперимента. Определен групповой состав соединений Cu, Pb и Zn в черноземе обыкновенном и его изменение при различной техногенной нагрузке.

Практическая значимость. Установлен фракционный состав соединений ТМ в почве территории, подверженной загрязнению аэрозольными выбросами филиала ОАО «ОГК-2» Новочеркасской ГРЭС (НчГРЭС), и в почве модельного опыта. Фракционный состав ТМ характеризует степень доступности и подвижности металлов в экосистеме. Сравнительный анализ методов последовательного фракционирования ТМ

в почвах может служить основанием для выбора метода, эффективного решения конкретных задач в различных условиях с учетом поставленных задач, что найдет применение при организации мониторинговых исследований и экологическом зонировании территорий. Выполненные исследования позволяют прогнозировать перераспределение ТМ между почвенными компонентами и возможные формы их связи с металлами при возрастании загрязнения.

Результаты работы используются в учебном процессе на кафедре почвоведения и оценки земельных ресурсов Южного федерального университета в курсах: «Химическое загрязнение почв», «Экология», «Химия почв», «Экологические функции почв» и на кафедре экологии и природопользования по курсу «Рациональное природопользование и охрана природы» и спецкурсам: «Экологический мониторинг и биоиндикация», «Нормирование качества окружающей среды», «Охрана окружающей среды».

Личный вклад автора. Тема, цель, задачи, объекты, методы и план исследования определены автором совместно с научным руководителем. Полевые исследования, отбор образцов почвы, лабораторные опыты осуществлены при непосредственном участии автора. Анализ и обобщение полученных результатов, формулировка выводов и основных защищаемых положений выполнены лично автором при направляющем и корректирующем участии научного руководителя.

Апробация работы. Результаты исследований, представленные в диссертационной работе, доложены и обсуждены на Международной школе-семинаре молодых исследователей «Биогеохимия химических элементов и соединений в природных средах» (Тюмень, 2014), III Международной конференции по окружающей среде (Дубай, 2014), VIII Международной Биогеохимической Школе, посвященной 150-летию со дня рождения академика В.И. Вернадского (Гродненский государственный университет, Беларусь, 2013); Международной научной конференции

«Современное состояние черноземов» (Ростов-на-Дону, 2013 г.); VI Всероссийском съезде общества почвоведов им. В.В. Докучаева (Петрозаводск, 2012); XVIII, XIX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2011, 2012» (Москва, 2011, 2012); III Общероссийской студенческой электронной научной конференции «Студенческий научный форум» (Москва, 2011); Всероссийской научной конференции, посвященной 40-летию юбилею Института физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН «Биосферные функции почвенного покрова» (Пушино, 2010); XI Конгрессе Хорватского общества почвоведов (XI Congress of the Croatian Society of Soil Science) (Хорватия, 2010); Симпозиуме по динамике и контролю поллютантов в переувлажненных почвах (Symposium on Dynamics and Control of Pollutants in Wetlands) (Испания, 2009); V, VI Международной конференции по новым технологиям и приложениям современных физико-химических методов для изучения окружающей среды, включая секции молодых ученых НОЦ России (Ростов-на-Дону, 2009, 2011); X Международном семинаре по магнитному резонансу (спектроскопия, томография и экология) (Ростов-на-Дону, 2010); Всероссийской научно-практической конференции «Инновационные подходы в решении экологических проблем сельскохозяйственного производства» (пос. Персиановский, 2010); VI Международной научно-практической конференции «Экологические проблемы. Взгляд в будущее» (СОЛ «Лиманчик», 2010).

Работа поддержана грантами Министерства образования и науки РФ № 5.885.2014/К, Президента РФ № МК-6448.2014.4, РФФИ № 14-05-00586 А, № 12-05-33078_мол_а_вед, Ведущими научными школами НШ-5548.2014.5, НШ-2449.2014.4

Публикации. Материалы исследований изложены в 39 публикациях, включая 10 статей, из которых 3 опубликованы в изданиях,

рекомендованных ВАК, 1 патент, объемом 2,8 п. л. Личный вклад автора составил 55 %.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав (в том числе обзора литературы), выводов, списка использованных источников, приложения изложена на 214 страницах машинописного текста. Содержит 27 таблиц, 28 рисунков. Список литературы включает 270 наименований, в том числе 117 иностранных источников.

Благодарности. Автор выражает свою глубокую признательность и искреннюю благодарность научному руководителю, профессору кафедры почвоведения и оценки земельных ресурсов ЮФУ, д.б.н. Татьяне Михайловне Минкиной за совместную работу, незаменимые консультации, бесценную помощь, всестороннее внимание и поддержку.

Автор выражает благодарность заведующему, д.б.н., профессору В.С. Крыщенко и всем сотрудникам кафедры почвоведения и оценки земельных ресурсов ЮФУ за постоянное внимание к работе и помощь в проведении исследований. Автор благодарен за совместное сотрудничество и ценные консультации д.б.н., профессору кафедры химии почв МГУ Г.В. Мотузовой, к.б.н., с.н.с. Академии биологии и биотехнологии ЮФУ С.С. Манджиевой.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. История развития изучения проблемы содержания тяжелых металлов в почве

Химическое загрязнение биосферы – одна из причин возможного экологического кризиса на планете. К числу приоритетных загрязняющих веществ относятся тяжелые металлы (ТМ). Понятие «тяжелые металлы», по сути, совпадает с понятием «микроэлементы», хотя здесь следует сделать терминологические оговорки. Под микроэлементами понимают такие химические элементы, облигатные для растительных и животных организмов, содержание которых измеряется величинами порядка $n \cdot 10^{-2}$ - $n \cdot 10^{-5}$ %. Для экзогенных, повышенных концентраций элементов термин «микроэлементы» не пригоден. В таких случаях обычно применяют термин «тяжелые металлы».

Специфическая способность почвы поглощать попавшие из антропогенных источников металлы и удерживать их, связанными с определенными компонентами почвенного происхождения, имеет важное значение в становлении экологической ситуации на планете. Показателями состояния элементов в почвах являются содержание и формы их соединений. Несмотря на более чем полувековую историю исследования состава соединений металлов в почвах и механизмов их трансформации актуальность этого вопроса растет, в связи с необходимостью оценки состояния загрязненных почв на сегодняшний день. Также важно и прогнозирование их изменений и поиски путей улучшения. Форма нахождения металла определяет его подвижность, миграционную способность, доступность для растений и, вследствие этого, токсичность элемента. Именно с этим связан многолетний интерес ученых к экспериментальным методам оценки форм соединений ТМ в почвах.

Еще в 1921 году В.И. Вернадский обратил внимание и более детально обосновал в 1934 году в «Очерках геохимии» на важность изучения форм нахождения химических элементов в земной коре (Вернадский, 1934). Он считал, что изучение форм элементов представляет одну из основных задач геохимии. В то время эти утверждения имели больше теоритический характер, накопление экспериментальных данных тогда только начиналось.

Большой вклад в микроэлементную проблему внес академик Я.В. Пейве. Он стал одним из основоположников нового направления в советском почвоведении: биохимии микроэлементов. Еще в 1930-е годы он исследует роль бора, меди и других микроэлементов в повышении урожайности льна. Это направление было развито его последователями — А. П. Виноградовым, В. В. Ковальским.

Постановка микроэлементной проблемы в СССР связана главным образом с именами академиков В.И. Вернадского и А.П. Виноградова, определенное внимание микроэлементам уделял К.К. Гедройц. В 1957 году вышла книга А.П. Виноградова «Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах».

На основе данных о содержании подвижных форм микроэлементов в почвах А.П. Виноградовым и В.В. Ковальским была основана теория о биогеохимических провинциях, под которыми имелись ввиду «области самого различного размера, отличающиеся более или менее одинаковой концентрацией в среде (почвах, водах, воздухе) от соседних областей уровнем одного или нескольких химических элементов (нормальным, избыточным или недостаточным), с чем связана характерная биологическая реакция флоры и фауны данной области» (Виноградов, 1957). На таких территориях могут наблюдаться определенные болезни, непосредственно связанные с недостатком или избытком этих элементов. Эти болезни получили название эндемических.

В связи с бурным развитием в 60-70-е годы 20 века промышленности, транспорта, широким применением удобрений и ядохимикатов появилась новая проблема и задача для химии почв – проблема химического техногенного загрязнения окружающей среды. Ведется поиск путей предотвращения вредного влияния загрязняющих веществ на урожай и качество сельскохозяйственной продукции. Большой вклад в решение этой проблемы сделали ученые: Г.В. Добровольский, Н.Г. Зырин, М.А. Глазовская, Ф.А. Тихомиров.

Н.Г. Зырин внес весомую лепту в изучение микроэлементов в почвах, придав этим работам экологическую направленность. Итоги работ по исследованию микроэлементов в почвах обобщены в ряде монографий, подготовленных под редакцией Н.Г. Зырина: «Микроэлементы в почвах и использование микроудобрений в виноградарстве» (1972), «Микроэлементы в почвах Советского Союза» (1973), «Микроэлементы в почвах Европейской части СССР» (1973), «Микроэлементы в почвах Советского Союза. Подвижные формы» (1981), «Содержание и формы соединений микроэлементов в почвах» (1979), «Химия тяжелых металлов, мышьяка и молибдена в почвах» (1985). В 1986 г. под его редакцией вышла коллективная монография «Импактное загрязнение почв металлами и фторидами», обобщившая часть этих работ.

Г.В. Добровольский совместно с Е.Д. Никитиным разработал концепцию эколого-генетических функций почв в биосфере (1990).

М.А. Глазовская, одна из создателей новой науки – геохимии ландшафтов, впервые изложила общую теорию техногенного загрязнения и предложила геохимическую классификацию ландшафтов (Глазовская, 1964).

В.Б. Ильин изучил микроэлементный состав почв Западной Сибири («Тяжелые металлы в системе почва-растение» (1991), «Микроэлементы и тяжелые металлы в почвах и растениях Новосибирской области» (2001), «Тяжелые металлы и неметаллы в системе почва-растение» (2012)) и

разработал теорию буферности почв по отношению к загрязнению тяжелыми металлами (Ильин, 1997; Ильин, Сысо, 2001).

А. Кабáта-Пендиас обобщила мировой опыт изучения микроэлементов в почвах, создав ряд монографий: «Биогеохимия следовых элементов» (1993), «Микроэлементы в почвах и растениях» (1989).

Исследования микроэлементного состояния почв Ростовской области, особенно, в связи с их карбонатностью, сдерживающей подвижность микроэлементов, велись ранее (В.В. Акимцев, М.Н. Кудрявцев, К.В., Руденская (1962); Б.М. Хорошкин (1968); П.А. Садименко и др. (1973); И.Г. Соборникова, Л.Я. Кизильштейн (1990); Е.В. Агафонов (1994);) и ведутся в настоящее время (В.В. Приваленко (1993); О.С. Безуглова и др. (1999); В.А. Алексеенко (2002); В.Е. Закруткин, М.М. Рышков (1997); С.И. Колесников и др. (2000); Т.М. Минкина и др. (2008)).

1.2. Соединения тяжелых металлов, экстрагируемые из почв

Для того, чтобы иметь возможность обсуждения проблем изучения форм нахождения ТМ в почвах, необходимо привести определение понятий, которые мы будем использовать в дальнейшем.

В отечественной литературе чаще всего используют такое понятие как формы соединений химических элементов в почвах (Зонн, Травлеев, 1992; Зырин, 1983; Мотузова, 1972). Это понятие было заимствовано из геохимии в основном для характеристики месторождений металлических руд. Строго говоря, «химическое соединение – это индивидуальное вещество, в котором атомы одного или нескольких химических элементов соединены между собой тем или иным видом химической связи. Они, как правило, подчиняются закону постоянства состава и кратных отношений» (Советская энциклопедия, том хим. энциклопедия, 1992). Определение справедливо, когда речь идет о природных месторождениях ТМ. Рассматриваемые химические элементы находятся там, как правило, либо

в составе собственных минералов, либо в виде изоморфных примесей в других минералах известного состава. Нахождение ТМ в почвах между тем значительно отличается от нахождения ТМ в природных месторождениях. Хотя почвы и наследуют содержание элементов от почвообразующих пород, дальнейшая их судьба существенно меняется. Происходит перераспределение ТМ между теми почвенными компонентами, к которым они имеют большее сродство. При загрязнении почвы к унаследованным ТМ добавляются элементы техногенного происхождения, которые также вовлекаются в процесс перераспределения вещества. В этом случае нельзя говорить о химической индивидуальности, тем более о постоянстве состава почвенных соединений ТМ. Это связано в первую очередь с тем, что основные почвенные компоненты, с которыми связаны ТМ, могут менять свой состав в зависимости от условий почвообразования.

Слово «форма» в термине «формы соединений» подчеркивает тот факт, что речь идет не об индивидуальных химических соединениях, а о некоем их множестве, которое отличается от других множеств по каким-либо признакам. В качестве синонима термина «форма соединений тяжелых металлов» употребляют термины «фракция тяжелых металлов» и «форма нахождения тяжелых металлов» (этот термин заимствован из геохимии)

По Д.В. Ладонину (2002) «Формой соединений, формой нахождения или фракцией тяжелых металлов в почве называют совокупность атомов или ионов химических элементов, переведенных из твердой фазы в раствор при помощи определенного экстрагента. Они обладают близкой степенью подвижности в почве, зависящей от применяемого экстрагента и/или связаны в почве с определенным типом реакционных центров».

Еще в XIX веке Н.М. Сибирцевым применялся термин «подвижность» по отношению к химическим элементам в почве. В геологии и геохимии под подвижностью понимают способность элемента участвовать в миграции с водными или иными потоками в растворе, либо в

сорбированном состоянии в составе твердой фазы. В почвоведении и агрохимии «подвижный» и «мобильный» синонимы и часто считаются равноценными «доступным растениям». Поэтому подвижные соединения элементов выделяют из почв экстрагентами, имитирующими в определенной степени растворяющее действие на почвенные частицы природных вод и растений.

Д.Л. Пинский (1997) рассмотрел основные процессы, регулирующие перераспределение ТМ между отдельными компонентами почвенной массы. Для этого почву представил в виде системы, состоящей из нескольких эффективных фаз (рис. 1.1).



Рис. 1.1. Процессы, регулирующие перераспределение ТМ между отдельными компонентами почвенной массы (Пинский, 1997)

Под эффективной фазой понимается совокупность составляющих почвы, для которых характерен определенный тип взаимодействия с другими составляющими. И показал основные процессы, которые приводят к формированию в почвах системы термодинамически

устойчивых в данных условиях соединений. Устойчивость системы соединений химических элементов приобретена в процессе длительной эволюции почв.

Г.В. Мотузова (1999, 2007) обосновала концепцию о системной организации соединений химических элементов в почвах. Системный анализ состояния химических элементов почвы основан на анализе механизмов взаимодействия между их соединениями, которые взаимосвязаны процессами трансформации и перераспределения вещества и энергии, протекающими на вещественно-фазовом, почвенно-профильном и ландшафтно-геохимическом уровнях. Вещественный состав любой почвы описывается как элементарная система соединений химических элементов почвы. Эта система состоит из соединений химического элемента в составе твердых, жидких, газообразных фаз почвы. В нее входят прочносвязанные минеральные, органоминеральные и органические соединения, подвижные соединения твердых фаз, вещества почвенного раствора, почвенного воздуха и биоты (рис. 1.2).

Формы металлов делятся: по связи с компонентами почвы (органическим веществом, гидроксидами Fe и Mn, карбонатами, сульфидами), по характеру связи с почвенными частицами (обменные, специфически и химически сорбированные, окклюдированные), по способности освобождаться при изменении внешних факторов (Eh, pH, концентрация раствора). Также подразделяют на мобильные соединения (источник и ближайший резерв металлов для растений), фиксированные соединения (потенциальный резерв) и изоморфные примеси в минералах (стратегический резерв) (Зырин, 1968). Еще выделяют формы металлов, связанные с различными гранулометрическими фракциями почв (Мотузова, 1972). Водорастворимые, обменные, специфически сорбированные или кислоторастворимые соединения тяжелых металлов относят к формам, не связанным с одним определенным компонентом почвы.

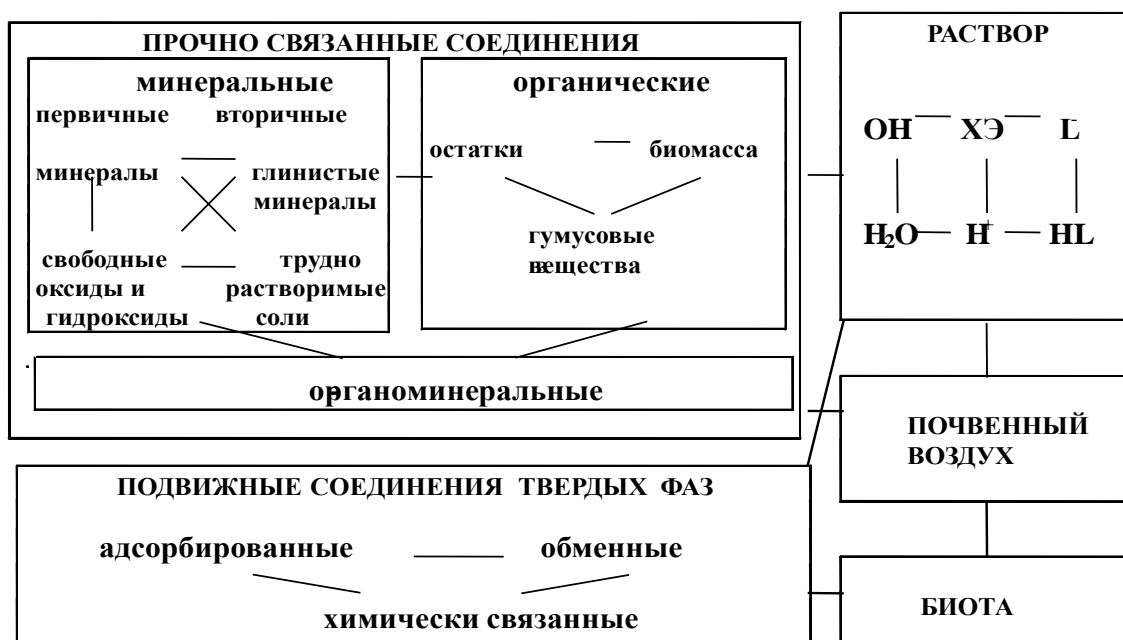


Рисунок 1.2. Элементарная система соединений химических элементов почвы (Мотузова, 1999)

Обобщая разнообразные методы выделения, можно назвать следующие формы ТМ, экстрагируемые из почв (Садовникова, 1997):

- Водорастворимые и растворимые – свободные ионы ТМ, легкорастворимые соединения ТМ, растворимые комплексы ТМ с неорганическими анионами или органическими лигандами различной прочности. Для извлечения этих соединений из почвы наиболее часто используют бидистиллированную воду.
- Обменные – ТМ удерживаются в основном электростатическими силами на поверхности глинистых и других минералов, органическими веществами и аморфными соединениями с низким рН нулевого заряда. Для их извлечения часто используются различные экстрагенты.
- Специфически сорбированные – ТМ, удерживаемые в основном ковалентными и координационными связями. Входят в состав внешне- и внутрисферных комплексов поверхностных преципитатов, которые закреплены на дефектах кристаллических решеток.

- ТМ на устойчивом органическом веществе – удерживаются с помощью комплексообразования и хелатирования на собственно органическом веществе или органическом веществе, связанном с катионами железа, алюминия, кальция, с оксидами и гидроксидами железа и алюминия, с глинистыми минералами.

- ТМ на оксидах-гидроксидах железа, алюминия, марганца – окклюдированные или адсорбированные катионы внутри или на поверхности аморфных соединений.

- Осадки (преципитаты) – соли ТМ (карбонаты, сульфиды, фосфаты, гидроксиды) в составе смешанных кристаллов или смеси кристаллов разных элементов; ТМ первичных и глинистых минералов.

В начале данного списка находятся наиболее легко извлекаемые соединения ТМ, в конце – наиболее прочно связанные с почвой.

Водорастворимые и растворимые, обменные, специфически сорбированные формы соединений принято считать «подвижными», т.е. доступными для растений и вследствие этого активно включающимися в круговорот веществ и наиболее опасными для экосистемы.

Для понимания всего разнообразия форм ТМ и оценки влияния различных факторов на их трансформацию нужна их систематизация. Ее эффективность зависит от понятийно-терминологического аппарата.

Т.М. Минкиной с соавт. (2008) предложена систематизация групп соединений ТМ для выявления зональных и генетических особенностей почв и воздействия на них различных факторов (табл. 1.1, 1.2).

Соединения металлов, прочно связанных с почвенными компонентами (Минкина и др., 2008)

Группа металлов	Металлы, прочно связанные с минеральными и органическими компонентами почвы					
С каким компонентом почвы связаны металлы	С минеральными компонентами				С органическими компонентами	
Выделяемая фракция	Остаточная			С полуторными оксидами Fe и Mn	С органическим веществом	
Вещественный состав фракции	Силикатные минералы	Труднорастворимые соли металлов		Несиликатные окристаллизованные минералы	Специфические органические соединения	
Форма металла во фракции	Металлы, входящие в кристаллическую решетку первичных и вторичных минералов	Хемосорбированные, окклюдируемые соединения	Осадки труднорастворимых солей	Окклюдируемые соединения	Хелатные соединения	Хемосорбционные комплексы
Процесс	Изоморфное замещение, окклюзия	Хемосорбция, окклюзия	Осадкообразование	Окклюзия	Специфическая сорбция	Комплексообразование
Вид связи	Ионная ковалентная, донорно-акцепторная, водородная	Ионная		Отсутствие химической связи	Координационная, донорно-акцепторная, водородная	

Соединения металлов, непрочно связанных с почвенными компонентами (Минкина и др., 2008)

Группа металлов	Металлы, непрочно связанные с минеральными и органическими компонентами почвы		
С каким компонентом почвы связаны металлы	С минеральными компонентами		С органическими компонентами
Выделяемая фракция	Специфически сорбированные		Обменные
Вещественный состав фракции	На карбонатах	На аморфных полуторных оксидах	Ионообменные высокодисперсные органические, минеральные и органо-минеральные компоненты почв (ППК)
Форма металла во фракции	Поверхностные (специфически сорбированные) координационные соединения		Поверхностные неспецифически сорбированные соединения (обменные)
Процесс	Специфическая сорбция		Неспецифическая сорбция (ионный обмен)
Вид связи	Донорно-акцепторная, водородная		Ион-ионная, ион-дипольная
			Донорно-акцепторная, координационная, водородная

В почвенных исследованиях широко применяются приемы оценки группового состава соединений железа, алюминия, кремния, фосфора, гумусовых веществ. Основаны они на различной растворимости этих соединений.

По Т.М. Минкиной и др. (2008) группа – совокупность соединений металлов, сходных по прочности взаимодействия с почвенными компонентами, и потому обладающих близкой миграционной способностью и биологической доступностью.

Выделяются соединения металлов в группы:

- по механизму связи ТМ с почвенными компонентами, то есть по прочности их удержания твердыми фазами и соответственно по скорости их перехода в почвенный раствор;

- по способам извлечения ТМ из состава почвенных компонентов.

Эти показатели взаимообусловлены. Чем более прочно связан металл с твердыми фазами почв, тем более сильный экстрагент необходим для его выделения, и наоборот.

Внутри каждой группы металлов также наблюдается неоднородность по прочности связи и, следовательно, они могут быть фракционированы по этому показателю. Фракцией предложено называть часть группы, отличающуюся от других частей той же группы формой связи с тем или иным компонентом почвы.

1.3 Методы фракционирования соединений тяжелых металлов из почв

Металлы, попадая в почву, принимают участие во множестве одновременно протекающих химических реакций, образуя разнообразные соединения. Поведение потенциально токсичных элементов в окружающей среде зависит от формы, в которой они находятся. Сбор и обобщение данных по формам металлов в почвах требует сильного внимания к методам их анализа.

Действие каждого экстрагента можно рассматривать с двух сторон: по степени агрессивности воздействия и по степени избирательности к определенной фракции. Выделяются основные виды действия применяемых вытяжек на почву: катионный обмен, комплексообразование, пептизация, гидролиз, реакции восстановления.

Судя по схеме (рис. 1.3) для извлечения прочно связанных соединений ТМ применяют сильные экстрагенты (различные восстановители, окислители, концентрированные кислоты и сплавление). Применение таких реагентов служит для разрушения компонента, с которым связан металл.

Разнообразные процессы взаимодействия ТМ с почвенными компонентами приводят к образованию различных форм, устойчивость которых определяется видом связи.

Для выделения непрочно связанных соединений ТМ используются «мягкие» экстрагенты, действие которых основано на десорбции металлов из почвы и растворении карбонатов, с высвобождением связанных с ними ТМ процессами специфической сорбции. Это бидистиллированная вода, буферные растворы, растворы солей, разбавленные растворы кислот.

Извлечение неспецифически сорбированных соединений металла основано на его вытеснении избытком обменно сорбирующегося катиона. При выборе экстрагентов для выделения обменных форм ТМ катион вытесняющей соли должен отвечать следующим условиям (Горбатов, Зырин, 1987):

- 1) иметь высокую энергию внедрения;
- 2) не взаимодействовать специфически с почвенными компонентами, не образовывать с ними осадки и комплексные соединения;
- 3) его ионный радиус должен быть близок к ионному радиусу вытесняемого катиона;
- 4) не должен создавать помех при анализе.

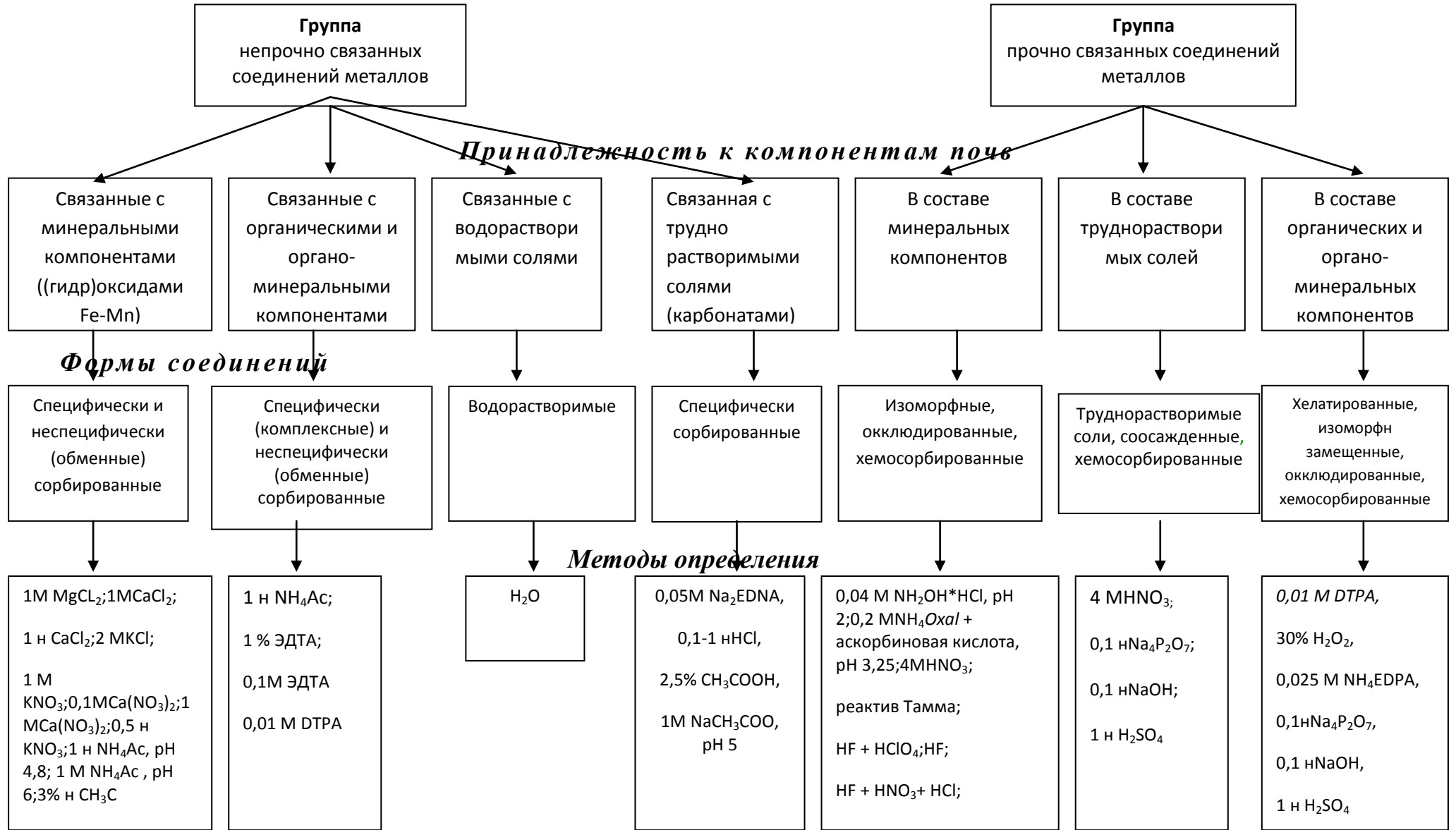


Рис. 1.3. Формы соединений тяжелых металлов в почвах и методы их определения (Минкина и др., 2008)

Второе и четвертое требование применимо и для аниона экстрагирующей соли. Строгое соответствие всем этим условиям является весьма сложным, особенно при выделении сразу нескольких элементов. В связи с этим, на практике часто применяют различные экстрагенты, что затрудняет сравнение полученных результатов.

Для извлечения специфически сорбированных соединений ТМ используются методы, основанные на двух разных подходах. Первый построен на реакции вытеснения сорбированного металла протоном (McLaren, Crawford, 1973). Другой подход основан на вытеснении специфически сорбированного металла другим, который пребывает в избытке и способен к специфической сорбции (Ramamoorthy, Rust, 1978).

Благодаря применению различных вытяжек, экстрагирующая способность которых разная, проводится определение специфически сорбированных форм ТМ. Данная форма ТМ включает широкий набор соединений ТМ, связанных с почвенными компонентами. Поэтому весьма затруднительно выбрать экстрагент одинаково взаимодействующий со всеми компонентами, определяющими данную форму ТМ (Ладонин, 2002). На практике чаще всего применяют для вытяжек разбавленные кислоты и буферные растворы.

Для выделения комплексосвязанных соединений ТМ – специфически сорбированных металлов на органическом веществе используют, как правило, разнообразные комплексообразователи, в основном ДТРА, ЭДТА, EDNA. Главное условие выбора реагента для их экстракции то, что прочность связи комплекса с металлом должна быть выше, чем с органическим веществом.

При извлечении из почвы соединений ТМ, прочно связанных с почвенными компонентами, экстрагенты должны переводить в раствор те почвенные соединения, с которыми связаны металлы. В поглощении ТМ самое активное участие в почве принимают несиликатные соединения Fe,

Al, Mn и органические вещества. В случае засоленных почв это еще и карбонаты и другие соли.

Сложности при фракционировании возникают при необходимости селективно разделить несиликатные соединения железа и органические вещества почвы. В естественных условиях основная часть этих компонентов взаимосвязана и разделение их в лаборатории имеет больше научные цели. Прочно связанных соединения ТМ (органические вещества, минеральные соединения), которые являются носителями поглотительных центров разной природы, вносят свою лепту в удерживании подвижных соединений металлов. Но они экстрагируются и при выделении непрочно связанных соединений ТМ.

Схемы почвенного фракционирования делятся на две основные группы:

1. Фракционирование в зависимости от содержания ТМ в почвенных компонентах – органическом веществе, гидроксидах железа, алюминия, марганца, илистой фракции.

2. Фракционирование с учетом доступности ТМ той или иной вытяжке – выделение, например, водорастворимой, обменной, органической, минеральной фракций.

Такие схемы, имея разную направленность (в одной ТМ фракционируются по почвенным компонентам и затем рассматривается их подвижность, в другой – фракционируются по подвижности и затем рассматривается их принадлежность к почвенным компонентам), по сути принципиально не различаются. Кроме того, следует учитывать, что нельзя полностью разделить почву на компоненты, что не будет приводить к перераспределению ТМ. Например, при применении $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ как экстрагента обменной фракции происходит смещение равновесия в почве и остальные фракции ТМ (связанные с органическим веществом, оксидами и гидроксидами) начинают восстанавливать равновесие, причем часть ТМ переходит в более подвижную форму (восстановление равновесия твердая

фаза – раствор, твердая фаза – легкорастворимые металлоорганические комплексы). Во время экстрагирования не исключен переход некоторого количества ТМ в обменную форму, которая извлекается частично с фракцией органического вещества, причем наиболее растворимые и наименее устойчивые соединения будут извлечены вместе с органическим веществом. Таким образом, разделение почвы на определенные фракции условно. При использовании такой схемы фракционирования наименее устойчивые фракции извлекаются менее агрессивным экстрагентом, а более устойчивые – последующим, более агрессивным реагентом (Садовникова, 1997).

Существует множество вытяжек, используемых для выделения различных соединений ТМ. Проблеме выбора наилучших экстрагентов и условий фракционирования посвящено большое количество работ (Chao, 1972; Miller et al., 1986; Shuman, 1980; Tessier et al., 1979). Обзор применяемых экстрагентов приводится в работах В.А. Кузнецова и Г.А. Шимко (1990), Л.К. Садовниковой (1997), А.А. Поздковского и Е.В. Мироненко (2001), Д.В. Ладонина (2002).

Для выделения отдельных элементов предлагались различные экстрагенты (например, для извлечения подвижной меди – 1н. соляная кислота, цинка – 1н. хлористый калий, кобальта – 1н. азотная кислота, однако в последнее время с целью унификации, сопоставимости и упрощения экспериментальных методик чаще применяют групповые экстрагенты, особенно при мониторинге и оценке экологического состояния почв (приложение 1.1).

Наиболее распространенный способ контроля за состоянием тяжелых металлов в почве – это определение содержания их доступных форм. Для определения усвояемых форм было предложено много методов, построенных на принципе идентичности воздействия растворителей и корней растений на почву. Однако эти методы являются условными,

поскольку корни растений воздействуют на почву более длительное время, а продукты растворения удаляются из ризосферы (приложение 1.2).

Для выделения отдельных элементов предлагались различные экстрагенты, Я. В. Пейве и Г. Я. Ринькис использовали для каждого элемента отдельную вытяжку (например, для Mn - 0,1н. H₂SO₄, для Cu - 1н. HCl, для Zn - 1н. KCl и т.д.), однако в последнее время с целью сопоставимости и упрощения экспериментальных методик чаще применяют групповые экстрагенты, особенно при мониторинге и оценке экологического состояния почв.

Широко распространен в практике раствор 1н. CH₃COONH₄ с различными уровнями pH: pH=4 (Baron, 1955), pH=3,5 (Аринушкина, 1962), pH=4,8 (Крупский, Александрова, 1964) для перевода в раствор подвижных соединений ТМ. Главное достоинство ацетатно-аммонийного буферного раствора в том, что количество элементов, извлекаемые буфером, во многих почвах пропорциональны потреблению их растениями (Зырин, Зборишук, 1981). В различных схемах фракционирования подвижные соединения ТМ извлекаются обычно первыми вытяжками.

В качестве групповых экстрагентов при исследовании подвижных форм ТМ в почвах широко используют разбавленные растворы азотной, соляной и серной кислот, ацетатно-аммонийный буферный раствор, растворы ЭДТА и других комплексонов, нейтральные растворы солей (например, три параллельные вытяжки по методу Г.А. Соловьева (Практикум по агрохимии, 1989)).

Таким образом, для оценки подвижности металлов в почвах в основном используют отдельные вытяжки. Для изучения процессов трансформации ТМ в почвах, оценки устойчивости почв к загрязнению металлами используют методы последовательного фракционирования ТМ, которые в научных исследованиях получили очень широкое распространение.

Эти методы, как предполагается, селективно воздействуют на тот или иной почвенный компонент или реагируют с определенным видом реакционных центров и переводят в раствор те ионы ТМ, которые были с ними связаны.

Среди первых методов фракционирования соединений микроэлементов можно назвать отечественные (Тарновский, Сочилина, 1963; Зырин и др., 1974; Зырин, Титова, 1979) и зарубежные (Baron, 1955; Le Rich, Weir, 1963; Kline, Rust, 1966; Grimme, 1967; McLaren, Crawford, 1973; Gatenhouse et al., 1977; Quy et al., 1978; Elsokkary, 1979) разработки. В последнее время повысилось внимание к фракционированию соединений элементов, что связано с усилением техногенной нагрузки на почвы и их загрязнением. Оценка и прогноз экологического состояния таких почв невозможны без данных о поглощенных поллютантах и формах их соединений (Heckey, Kuttrick, 1984; Li et al., 1995a; Li et al., 1995b).

Сравнение различных схем фракционирования отражает наличие ряда сходств: применение слабо солевых растворов для перевода в раствор обменных ионов, растворов разбавленных кислот - для растворения карбонатов, растворов восстановителей - для растворения оксидов железа, алюминия, марганца. Разрушение органических веществ почв осуществляют чаще всего путем их окисления при нагревании с азотной и хлорной кислотами или с перекисью водорода в кислой среде.

Использование последовательной экстракции металлов позволяет получить более детальную информацию о природе, формах существования, биологической и физико-химической доступности, мобилизации и транспорте ТМ. Почва последовательно обрабатывается различными реагентами, разрушающими, как предполагается, тот или иной тип связи (Самохин и др., 2002) (приложение 1.3).

Следует признать существование тесных взаимосвязей и динамических равновесий в почве, когда органическая и минеральная, твердые и жидкая фазы находятся в полном контакте, а ТМ в составе

почвенных оксидов, карбонатов, гуминовых кислот, фульвокислот представлены соединениями различной подвижности – от водорастворимой до кислоторастворимой.

С помощью метода последовательного фракционирования можно оценить относительную подвижность ТМ и их формы связи с почвенными компонентами, что следует использовать в сложных теоретических исследованиях при описании процессов, протекающих в почве (Садовникова, 1997). В приложении 1.4 представлены методы последовательного фракционирования ТМ, применяемые на различных почвах.

30 лет тому назад возник заметный интерес к применению метода последовательной экстракции химических элементов (рис. 1.4). При проведении такого экстрагирования используется набор реагентов для одного и того же образца с целью выявления общего содержания металла. «Убедительность» обработки возрастает в определенной последовательности от одной стадии к другой, от исходных слабых условий (взбалтывание с водой, солевым раствором или разбавленной уксусной кислотой) до применения более жестких реактивов (обработка горячей водой или кислотой).

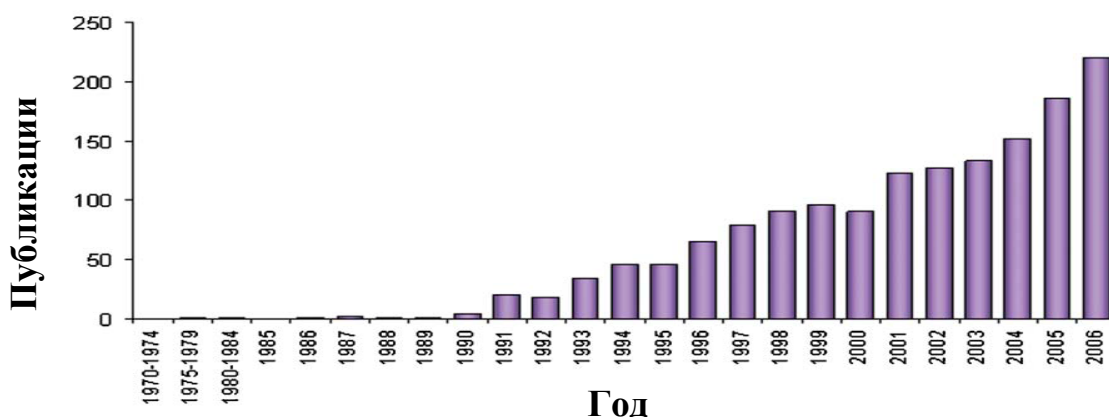


Рис. 1.4. Рост количества публикаций, посвященных использованию последовательного фракционирования тяжелых металлов (ISI Web of Science)

Извлекаемые ранее потенциально токсичные элементы слабо связаны с твердой фазой и поэтому имеют большую потенциальную подвижность и оказывают большее влияние на окружающую среду по сравнению с теми, которые высвобождаются позднее. Что касается микроэлементов, связанных с почвенными фракциями, то, не смотря на некоторые недостатки, метод последовательной экстракции может служить ценным инструментом для выявления фракций микроэлемента различной растворимости, связанной с минералогическими фазами. Постоянно возрастающее использование этого метода указывает на то, что такой подход обеспечивает значимую и полезную информацию, и ни в одной публикации не делается попыток интерпретировать данные иначе, как говорить о том, какое количество металла связано с определенной фазой.

Как видно из количества публикаций по результатам фракционирования, в последнее время повысилось внимание к фракционированию соединений ТМ в связи с усилением загрязнения ими почв.

Возросший интерес к последовательному экстрагированию можно отнести еще к классической работе Tessier, Bison and Campbell, появившейся в 1979 году. Они использовали пять стадий экстрагирования, чтобы фракционировать кадмий, кобальт, медь, железо, свинец, марганец, никель и цинк в речных отложениях с низким уровнем потенциально токсичных элементов. Реагенты выбирали в соответствии с их способностью извлекать определяемые элементы из специфических фаз этих отложений – либо процессами обмена, либо растворения. Стадии экстрагирования соответствовали наиболее важным изменениям экологических условий, которые могли бы повлиять на связывание определяемого элемента в осадениях: подкисление (т.е. в соответствии с поступлением кислых дождей или промышленных отходов); восстановление (появление осадка после осаждения) и окисление (отложение бескислородных осадков).

Последовательная экстракция впервые появилась, чтобы получить информацию о влиянии потенциально опасных элементов в отложениях, на качество воды. Однако, вскоре метод стали использовать и в отношении почвы, и к началу 1990-х ряд почвоведов воспользовались этим подходом для фракционирования токсичных элементов (а в некоторых случаях и радионуклидов) в различных субстратах (Bacon, Davidson, 2008).

Особенностью метода Тессьера считается высокая способность к извлечению ТМ, связанных с железистыми минералами. В целом метод Тессьера предстает более жестким за счет применения сильных экстрагентов, способных изменять свойства почвы. Метод лучше подходит для выделения суммарной техногенной составляющей из загрязненных почв, но дает мало информации о фракциях металлов, прочно связанных с почвой. Это является недостатком метода, учитывая большую роль в почвенных процессах именно наиболее подвижных соединений ТМ (Ладонин, Карпухин, 2003). В системе фракционирования Тессьера выявлены еще некоторые недостатки. В карбонатных почвах свинец, освободившийся из состава карбонатов вновь сорбируется на (гидр)оксидами железа и марганца и гумусовых кислотах, изменяя характер распределения Рb по фракциям. В присутствии фосфата Рb извлекается из обменного состояния и образует фосфат свинца – трудно растворимый пироморфит (Водяницкий, 2010).

Показано, что для одних почв снижение селективности реагентов очень весомо, для других несущественно. Возможно, можно будет выделить типы почв, абсолютно непригодных для такого фракционирования, пригодных условно и пригодных вполне. Малопригодными для фракционирования скорее всего будут органогенные почвы, где удерживание тяжелых металлов определяется химией и минералогией серы. Наряду с методом Тессьера в таблице 1.3 представлены также наиболее используемые методы экстракции тяжелых металлов из почв и их модификации.

Различные методы экстракции тяжелых металлов из почв

Авторы метода	Выделяемые фракции соединений ТМ	Экстрагенты
Метод Макларена-Кроуфорда (McLaren, Crawford, 1973)	Обменные формы ТМ	0,05 МCaCl ₂
	Специфически сорбированные металлы	2,5% CH ₃ COOH
	Металлы, связанные с органическим веществом	1 МК ₄ P ₂ O ₇ , pH 11
	Металлы, связанные с (гидр)оксидами Fe и Mn	0,14 МН ₂ C ₂ O ₄ + 0,2 М (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ (реактив Тамма) при ультрафиолетовом облучении
	Остаточная фракция	HClO ₄ + HNO ₃ , кипячение
Метод Тессьера (Tessier et al., 1979)	Обменные формы	1М раствором MgCl ₂ (pH 7,0) в течение 1 часа при комнатной температуре, при соотношении почва:раствор 1:8
	ТМ, связанные с карбонатами	1МNaCH ₃ COO, pH 5,0 (сCH ₃ COOH) в течение 5 часов при комнатной температуре (при соотношении почва:раствор 1:8)
	ТМ, связанные с оксидами Fe и Mn	0,04М раствор NH ₂ OH·HCl в 25%-ой CH ₃ COOH нагреваем до 96±3°C, периодически взбалтывая, в течение 8 часов (при соотношении почва:раствор 1:20)
	ТМ, связанные с органическим веществом	0,02МHNO ₃ +30% H ₂ O ₂ , pH 2,0 (сHNO ₃), затем 3,2МNH ₄ CH ₃ COO в 20%-ой HNO ₃ . После нагреваем в течение 5 часов при температуре 85±2°C при периодическом взбалтывании (соотношение почва:раствор 1:20)
	Остаточная фракция	HF+HClO ₄ , затем HNO ₃ конц., (при соотношении почва:раствор 1:25). После производим выпаривание
Zeien, Brummer, 1991	Обменные	1 MNH ₄ NO ₃
	Специфически сорбированные	1М NH ₄ CH ₃ COO, pH 6
	Связанные с органическим веществом	0,025 MNH ₄ -EDTA, pH 4,6
	Связанные с (гидр)оксидами Mn	0,1 М NH ₂ OH·HCl + 1М NH ₄ CH ₃ COO, pH 6
	Связанные с аморфными (гидр)оксидами Fe	0,2 М (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ , pH 3,25 в темноте
	Связанные с окристаллизованными (гидр)оксидами Fe	0,1 М аскорбиновая кислота + 0,2 М (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ , кипячение
	Связанные с алюмосиликатами	Кипячение остатка в смеси HNO ₃ +HClO ₄ 3:1, растворение осадка в 5 МHNO ₃

Авторы метода	Выделяемые фракции соединений ТМ	Экстрагенты
Схема BCR (Европейское бюро по стандартам, 1994)	Кислоторастворимая (обменная, специфически сорбированная и связанная с карбонатами, «1-я фракция»)	20 мл 0,11 М CH_3COOH , pH 3, взбалтывать 16 часов
	Восстанавливаемая (связанная с гидроксидами и оксидами Fe и Mn, «железистая»)	20 мл 0,1 М $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ в 25% CH_3COOH , pH 2, взбалтывать 16 часов
	Окисляемая (связанная с органическим веществом, «органическая»)	27% H_2O_2 при нагревании, затем 1 М $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$, pH 2
	Остаточный этап (прочно связанная с алюмосиликатами)	Конц. H_2O_2 + конц. HNO_3 при нагревании, затем растворение осадка в 1 н. HNO_3
Метод Миллера (Miller et al., 1986) в модификации (Berti, Jacobs, 1996)	Водорастворимые формы	встряхивание навески исследуемой почвы с 50 мл дистиллированной воды в течение 16 часов
	Обменные формы ТМ	почву встряхиваем с 0,5 М раствором $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ с pH, доведенным до 7 единиц насыщенным раствором CaO , в течение 16 часов
	Кислоторастворимые формы ТМ	почву встряхиваем с 0,44 М раствором CH_3COOH и 0,1 М $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ в течение 8 часов
	ТМ, связанные с оксидами Mn	почву встряхиваем с 0,1 М раствором $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ и 0,01 М раствором HNO_3 в течение 30 минут
	ТМ, связанные с органическим веществом	почву встряхиваем с 0,1 М $\text{MnNa}_4\text{P}_2\text{O}_7$ в течение 24 часов
	ТМ, связанные с аморфными оксидами Fe	встряхиваем в темноте в течение 4 часов почву с раствором 0,175 М $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0,1 М $\text{MnH}_2\text{C}_2\text{O}_4$
	ТМ, связанные с кристаллическими оксидами Fe	почву с раствором 0,175 М $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0,1 М $\text{MnH}_2\text{C}_2\text{O}_4$ помещаем на кипящую водяную баню и под ультрафиолетовую лампу и периодически встряхиваем руками
	Остаточная	Остаток после предыдущих обработок

Авторы метода	Выделяемые фракции соединений ТМ	Экстрагенты
Мотузова, 1999	Водорастворимые	Водная вытяжка
	Обменные, легкорастворимые	1н. $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$, pH 4,8
	Связанные с карбонатами	1 н. HCl
	Связанные с органическим веществом	Разность в вытяжке 1н. HCl (1н. H_2SO_4) после и до обработки почвы 30% H_2O_2
	Связанные с оксидами и гидроксидами Fe	а) вытяжка Мера-Джексона; б) реактив Тамма при облучении образца ультрафиолетом
	Связанные с алюмосиликатами	а) 20% HCl после прокаливания при 450 град.; б) В глинистых в составе фракции <0,01 мм после предыдущих обработок; в первичных в составе фракции >0,01 мм после предыдущих обработок
Ладонин, 1995	Обменные	0,05 $\text{M Ca}(\text{NO}_3)_2$
	Специфически сорбированные	2,5% CH_3COOH
	Связанные с органическим веществом	0,1 М EDTA, 1 М $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, pH 11
	Связанные с оксидами и гидроксидами Fe и Mn	Реактив Тамма при облучении ультрафиолетом
	Связанные с алюмосиликатами	Остаток после предыдущих обработок
Плеханова, Бамбушева, 2010	Растворимая в воде	H_2O 1 ч на ротаторе, центрифугирование, упаривание
	Обменная	0,1 $\text{M Ca}(\text{NO}_3)_2$ 1 ч на ротаторе, центрифугирование
	Специфически адсорбированная	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$ pH 4,8 1 ч на ротаторе, центрифугирование
	Связанная с органическим веществом	30% H_2O_2 2 ч при 85°C, затем $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ pH 4,8 1 ч на ротаторе, центрифугирование
	Связанная с аморфными оксидами и гидроксидами Fe	Реактив Тамма встряхивание на ротаторе 1 ч
	Связанная с окристаллизованными оксидами и гидроксидами Fe	Реактив Тамма с облучением почвенной суспензии ультрафиолетом, 2 ч. Встряхивание на ротаторе 1 ч
	Остаточная	Царская водка, настаивание 12 ч, выпаривание до влажных солей

Авторы метода	Выделяемые фракции соединений ТМ	Экстрагенты
Комбинированный прием фракционирования (Минкина и др., 2008)	Общее содержание обменных форм	1 н. $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$, pH 4,8
	Легкообменные	1 MMgCl_2
	Труднообменные	Разность между 1 н $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ - 1 MMgCl_2
	Общее содержание ТМ, связанных с карбонатами	Нет метода
	Непрочносвязанные с карбонатами (специфически сорбированные)	1 М NaCH_3COO , pH 5
	Прочносвязанные с карбонатами (соосажденные, окклюдированные, хемосорбированные, осадки малорастворимых соединений ТМ)	Нет метода
	Общее содержание металла, связанного с несиликатными соединениями Fe, Al, Mn	0,04 М $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$
	Непрочносвязанные с несиликатными соединениями Fe, Al, Mn (специфически сорбированные)	Разность между (1 н. HCl – 1 н. ААБ) - 1 MNaCH_3COO
	Прочносвязанные с несиликатными соединениями Fe, Al, Mn (окклюдированные)	Разность 0,04 М $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ - (1 н. HCl – 1 н. ААБ - 1 MNaCH_3COO)
	Общее содержание металла, связанного с органическим веществом	30% H_2O_2
	Непрочносвязанные с органическим веществом (комплексные)	Разность 1% ЭДТА в 1 н. ААБ – 1н. ААБ
	Прочносвязанные с органическим веществом (хелаты)	Разность 30% H_2O_2 – 1% ЭДТА в 1 н. ААБ
	Содержание металла, прочно связанного с силикатами	Вытяжка $\text{HF}+\text{HClO}_4$ из остаточной фракции почвы (после всех экстракций). Разность между общим содержанием элемента в почве и суммарным содержанием всех фракций (кроме остаточной)

Метод Макларена (McLaren, Crawford, 1973) первоначально был разработан для фракционирования соединений меди. На практике он давно применяется для фракционирования соединений различных ТМ. В методе Макларена применяется 0,1 н. раствор пиродифосфата калия с рН 11. Пиродифосфат калия имеет щелочную реакцию раствора, которая приводит к растворению гуминовых кислот. Мнение о том, что раствор пиродифосфата во всех почвах растворяет исключительно металлоорганические комплексы подвергается сомнению, т.к. этот экстрагент иногда извлекает металлы, связанные с глинистыми частицами и минералами железа (Карпухин, 2009).

Система фракционирования Макларена-Кроуфорда отличается использованием оксалата для извлечения тяжелых металлов, связанных с (гидр)оксидами железа и марганца. В ходе этой обработки образуются слаборастворимые осадки оксалата цинка и свинца, что подтверждается низкими произведениями растворимости солей. Полезность оксалата, как экстрагента Рb и Zn, уменьшается со степенью загрязненности почвы. Кроме того, у оксалата низкая селективность. Он способен растворять слабоупорядоченные металлосодержащие алюмосиликаты, включая алюмокремнегели. Помимо них оксалат растворяет другие алюмосиликаты. Это завышает долю ТМ, связанного с (гидр)оксидами железа и марганца и занижает его долю в составе остатка, связанного с алюмосиликатами. То же относится к Рb, закрепленному в решетке смектитов (Водяницкий, 2010).

Метод Макларена дает возможность проследить за непрочно связанными с почвой фракциями ТМ. Вследствие применения «слабых» и достаточно селективных экстрагентов, позволяет пронаблюдать влияние ионов ТМ друг на друга при полиэлементном загрязнении и способствует логической интерпретации этого влияния. При оценке содержания прочно связанных с органическим веществом и железистыми минералами фракций ТМ этот метод, вероятно, дает не совсем адекватную картину, т.к. реактив

Тамма, применяемый в методе, вероятно, не способен полностью разрушить все железистые минералы, даже при ультрафиолетовом облучении (Ладонин, Карпухин, 2003).

Проведение различных процедур с использованием разных стадий, реагентов и условий экстрагирования показало, что довольно трудно проводить сравнение получаемых результатов в различных лабораториях. Возник вопрос о стандартизации. Бюро при комиссии европейских сообществ (BCR) провело соответствующую работу по стандартизации трех-ступенчатой экстракции. Принципиальное отличие в новой схеме экстрагирования состояло в том, что первые две предложенные Tessier стадии были заменены одной простой. Кроме того, стали использовать всевозможные образцы с большим уровнем содержания химических элементов для их экстрагирования, что позволило усовершенствовать приемы сбора образцов и избежать аналитических трудностей, связанных с использованием образцов с низким уровнем экстрагируемых элементов. Возникли проблемы, в частности со второй стадией в новой схеме экстрагирования, и после тщательного изучения этого вопроса в конце 1990-х годов была рекомендована другая, более усовершенствованная схема использования данного метода (табл. 1.3). В начале 1990-х годов метод продолжал приобретать популярность. Помимо геологических отложений и всевозможных осадений этот метод нашел широкое применение и для экстрагирования химических элементов из других субстратов, включая почвы, используемые в сельском хозяйстве, почвы, загрязненные органическими сточными водами, городские почвы, лесные почвы, почвы, загрязненные промышленными отходами, слои почвы в зоне ризосферы и т. д. (Bacon, Davidson, 2008).

Для метода BCR характерно преобладание в закреплении металлов остаточной и восстанавливаемой фракций практически для всех элементов. Для выделения ТМ, связанных с органическим веществом, применяется сильный окислитель – пероксид водорода, который взаимодействует с

почвой и полностью разрушает органическое вещество, но при этом могут затрагиваться глинистые минералы и несиликатные соединения железа (Карпухин, 2009).

Эту систему используют для мониторинга окружающей среды. Но и новая система имеет свои недостатки. Реагенты действуют не совсем селективно. Переход металлов в раствор из силикатов может быть скорее результатом равновесного ионного обмена, чем химически обусловленного изменения поверхностных мест. Не ясно, какой процесс доминирует. Среди них могут быть реакции окислительно-восстановительные и комплексообразования. Не исключено кислотно-основное взаимодействие вследствие того, что у последующего реагента величина pH ниже, чем у предыдущего (Водяницкий, 2006).

Подробный анализ результатов опыта по оценке селективности системы BCR при последовательном экстрагировании цинка из различных фаз-носителей показал, что среди них был кальцит CaCO_3 , ферригидрит $\text{FeOOH}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, гумусовые кислоты, каолинит, Na-полевые шпаты, монтмориллонит и диоксид марганца (Whalley, Grant, 1994). Цинк фиксировали на модельных фазах. Впоследствии под воздействием конкретного селективного реагента металл должен полностью высвободиться из фазы-носителя. Предполагаемое действие разных реагентов сравнивали с фактическим. Ожидаемым было вытеснение уксусной кислотой основной массы металла, ассоциированного с кальцитом. Металл, ассоциированный с диоксидом марганца, успешно извлекали за счет деструкции фазы носителя солянокислым гидроксиламином. Результат действия реагентов не всегда согласовывался с ожидаемым. Характер высвобождения Zn, связанного с гидроксидом железа – ферригидритом, оказался иным: большая доля металла переходила в уксуснокислую вытяжку, тогда как предполагаемое влияние гидроксилamina оказалось минимальным.

Второй неожиданный эффект – это экстракция Zn, связанного с гумусовыми кислотами, в ходе третьей обработки $\text{H}_2\text{O}_2\text{-NH}_4\text{Ac}$. Цинк, предположительно связанный с гумусовыми кислотами, в основном удаляется в результате первых двух (оказавшихся неспецифическими) экстракций. Столь легкое разрушение органо-минеральных связей показало, что Zn был адсорбирован непрочно, и его высвобождение произошло до начала деградации органического вещества. Очевидно, что органические комплексы Zn – непрочные, их доля в почве вряд ли существенна.

Из изученных минералов только каолинит и Na-полевой шпат высвобождают большую долю адсорбированных металлов при обработке уксусной кислотой. В то же время значительную долю Zn, предварительно адсорбированного монтмориллонитом, извлекали гидроксиламином на 2-м этапе (Whalley, Grant, 1994). Таким образом, реагенты действуют неселективно. (Водяницкий, 2010).

У системы BCR выявился и другой недостаток: свинец реадсорбируется на органическом веществе, (гидр)оксидами железа и марганца (Raksasataya, 1996).

В ряде работ (Mossop, Davidson, 2003) показано несовпадение результатов по сумме фракций и общему содержанию ТМ для метода BCR. Отмечается (Tlustos, 2005; Bacon et al., 2005), что метод BCR показывает хорошую сходимость при исследованиях одних и тех же почв в разных лабораториях, а все несоответствия связаны с различными условиями фракционирования: температурой, скоростью центрифугирования, скоростью ротатора, различной концентрацией и pH раствора гидроксиламина. Несомненно, высокая воспроизводимость метода BCR является его явным преимуществом. Однако неоднозначность и неопределенность при интерпретации результатов легко могут поставить под сомнение применение этого метода (Карпухин, 2009).

Метод Миллера (в модификации Berti, Jacobs, 1996) по извлечению фракции, связанной с органическим веществом, с карбонатами и оксидами и гидроксидами Fe схож с методом Макларена, хотя имеет ряд отличий, которые позволяют более полно увидеть распределение ТМ по фракциям в почвах: например, наличие водорастворимой фракции. Также следует отметить предпочтительное применение раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ для извлечения обменных ионов ТМ, в связи с выполнением требований к катиону вытесняющей соли (Горбатов, Зырин, 1987). Как отмечают Д.В. Ладонин и М.М. Карпучин (2003), хлорид магния является термически устойчивой солью и при определении содержания металлов методом ААС может давать аналитическую ошибку.

В методе Миллера отдельно выделяются фракции, связанные с оксидами марганца, связанные с аморфными оксидами железа и кристаллическими оксидами железа, тогда как в большинстве методов определяется только одна фракция, связанная с оксидами марганца и железа.

Как отмечает Д.В. Ладонин (2002), ионы ТМ, поглощенные оксидами железа и марганца, определяют после растворения этих почвенных компонентов. Методы по их извлечению имеют недостатки, связанные с тем, что применяемые экстрагенты могут затрагивать и другие почвенные компоненты (прежде всего, гумус), завышая при этом результаты. Реактивы, используемые в методе вместе с оксидами железа, извлекают также и оксиды марганца. Для выделения ТМ, связанных с оксидами марганца, в методе Миллера их экстракция должна предшествовать извлечению ТМ, связанных с органическим веществом.

В схеме фракционирования, предложенной Г.В. Мотузовой (1972), выделяется водорастворимая фракция металлов. Также автор предлагает извлечение обменных соединений металлов аммонийно-ацетатным буфером, что часто применяется при параллельном экстрагировании

соединений металлов, например по методу Г.А. Соловьева (Практикум по агрохимии, 1989).

Для определения соединений ТМ, удерживаемых свободными соединениями железа, алюминия, марганца, используется вытяжка Мера-Джексона. Она содержит дитионит натрия для восстановления оксидов металлов и цитрат-ион для предотвращения их переосаждения и удерживания в растворе. Вытяжка успешно применялась для определения металлов в составе несиликатных соединений железа (Зырин и др., 1974; Зырин, Титова, 1979). Возможными недостатками этой вытяжки являются частичное разрушение вторичных минералов, а также неполное разрушение магнетита и гематита (Водяницкий, 2003). Также для выделения оксидов и гидроксидов Fe возможно по этой схеме применение реактива Тамма. Применение этого реактива дает преимущество для выделения отдельно аморфных и кристаллических (при облучении ультрафиолетом) соединений железа.

Выделение ТМ, связанных с органическим веществом почв, осуществляется с помощью перекиси водорода, но для уменьшения потерь количеств ТМ при извлечении данным экстрагентом, содержание ТМ рассчитывается как разность в вытяжке 1н. HCl после и до обработки почвы 30% H₂O₂, т.е. после извлечения ТМ, связанных с карбонатами. Кроме того, обработка перекисью водорода растворяет оксиды марганца, что может привести к значительному завышению содержания связанных с ними ТМ в богатых марганцем почвах (Shuman, 1980). Существенным недостатком этого метода является получение завышенных показателей по содержанию микроэлементов в составе органического вещества исследуемых почв, что наиболее ярко проявляется в случае почвенных горизонтов с низким содержанием гумуса (Шибеева, 1990). С другой стороны контролем полноты окисления органического вещества перекисью водорода служит лишь потеря пробой визуальных признаков

его наличия, при этом не окисленным может оставаться до 10-30% общего содержания гумуса.

Выделение ТМ, связанных с минералами почв, происходит при довольно жестких условиях с применением 20% HCl и прокаливании при 450°C. При этом должно происходить разрушение решеток минералов, удерживающих ТМ. Предложено выделение ТМ, связанных с глинистыми минералами почв в составе фракции <0,01 мм после предыдущих обработок, также выделение ТМ, связанных с первичными минералами почв в составе фракции >0,01 мм после предыдущих обработок.

Схема, предложенная И.О. Плехановой и В.А. Бамбушевой (2010), основана на опыте отечественных исследователей и базируется, в основном, на схеме определения группового состава соединений кобальта и железа (Зонн, 1982; Зырин и др., 1974) с некоторыми изменениями, касающимися стандартизации и сокращения времени экстрагирования металлов (табл. 1.3). Это условие принято с целью сохранения почвенных свойств и ограничения процессов трансформации при длительном взаимодействии почвы с раствором. Специфически сорбированные ионы металлов были определены с помощью широко используемой в агрохимической и почвенной практике вытяжки ацетатом аммония с pH 4,8 (ААБ). Количество металлов, извлекаемое ААБ, согласуется с константами устойчивости ацетатных комплексов: чем больше константа, тем больше металла извлекается. Следует отметить, что константы устойчивости комплексов металлов с ацетат ионами меньше, чем с гуминовыми и фульвокислотами. Следовательно, этот раствор вытесняет не все ионы металлов, входящие в состав внутрисферных комплексов с органическим веществом или полуторными оксидами. Этой вытяжкой извлекается лишь часть слабо специфически сорбированных соединений, однако она является показателем подвижности соединений металлов в почвах и характеризует их доступность растениям (Ильин, 1991).

В основу метода М.С. Панина и Н.В. Калентьевой (2009) положена схема Макларена. Для извлечения обменной формы дополнительно использован еще один экстрагент – ацетатно-аммонийный буферный раствор с рН 4,8. Определение форм соединений осуществлялось из отдельных навесок почвы. Как отмечает Д.В. Ладонин (2002), при использовании отдельных навесок почвы для каждого экстрагента можно достичь несколько лучшей селективности экстракций.

Можно выделить следующие факторы, влияющие на извлечение металлов из почвы:

1. Пробоподготовка. Большое влияние на получаемые результаты последовательных вытяжек оказывает состояние анализируемого образца. Например, если исследуемый образец почвы хранится в анаэробных условиях, то насыщенные кислородом реагенты вызовут окислительные реакции, что может значительно изменить подвижность ТМ. Если же такой образец высушить, то количество извлекаемых из свежего и высушенного образца ТМ будет значительно различаться. Изменения могут происходить в процессе сушки, хранения и экстрагирования.

Измельчение образца вызывает освобождение глинистых частиц и первичных минералов от органических и оксидных пленок, увеличивает площадь поверхности, изменяя тем самым характеристики образца в отношении доступности тяжелых металлов вытяжкам.

С увеличением удельной поверхности почвенных частиц экстрагирующая способность используемых реагентов существенно возрастает. Для селективных экстракций ТМ из почв и их последовательно фракционирования предусмотрена различная пробоподготовка почвы. Так, в метод селективных экстракций включается процедура просеивания образца почв через сито 1 мм, в то время как при последовательном фракционировании из одной навески почв серией последовательных вытяжек подготовка образца состоит в просеивании его через сито 0,25 мм.

2. **Переосаждение.** При изучении соединений тяжелых металлов с помощью почвенных вытяжек следует иметь в виду факт переосаждения металлов. Реагент, удаляя почвенный компонент путем комплексообразования или разрушения, порождает образование новых адсорбционных мест на аморфных соединениях, вызывая переосаждение поступивших в раствор металлов. Частично эту проблему можно решить добавлением в реагент комплексонов, иона аммония, блокирующего новые сорбционные места, солей меди, свинца, цинка, усиливающих селективность адсорбции (Садовникова, 1997).

3. **Селективность экстрагентов.** Микроэлементы в почве чаще всего не образуют самостоятельные фазы, а входят в состав соединений макроэлементов. Так как микроэлементы связываются макроэлементами почвы в результате разных реакций взаимодействия, фракционирование соединений микроэлементов путем экстракции в большинстве случаев не является селективным. В этом источник неизбежных погрешностей любых экстракционных методов. Исследователи чаще всего следуют за И.В. Тюриным, называвшим фракции гумусовых веществ, выделенные по предложенной им схеме, «предположительно связанными» с теми или другими компонентами (Тюрин, 1951).

Удаление органического вещества и полуторных оксидов показало неполную селективность применяемых в методе Миллера экстрагентов.

4. **Последовательность применения экстрагентов.** Следует учитывать изменчивость значений в экстрагируемых тяжелых металлов как во времени, так и при смене экстрагентов. Наблюдаемая изменчивость реакции тяжелых металлов в почве на химические экстрагенты вызвала необходимость перехода от единичных экстрагентов к их последовательности. С помощью последовательных вытяжек или чередования экстрагентов от наиболее мягких до наиболее крепких оказалось возможным:

- выделить фракции тяжелых металлов, различающиеся по подвижности и доступности растениям;

- проследить изменения в подвижности тяжелых металлов со временем;

- исследовать динамику тяжелых металлов – переход из одной химической формы в другую в зависимости от изменения почвенных условий.

Последовательность применения реагентов оказывает большое значение в селективности извлечения форм соединений ТМ. В работе Г.В. Мотузовой и Р.С. Аптикаева (2006) показано, как изменения в последовательности применения реагентов влияет на результаты определения форм мышьяка в почвах.

Итак, в целом можно заключить, что метод последовательной химической экстракции имеет ряд достоинств и свои недостатки (рис. 1.5):



Рис. 1.5. Достоинства и недостатки метода последовательной химической экстракции (Водяницкий, 2010)

Следует заметить, что при химическом фракционировании не выделяются некоторые типы соединений металлов, такие как оксиды, фосфаты, металлы в составе алюмосиликатов, различающихся по устойчивости. Однако химическое фракционирование достаточно быстро и легко разделяет металлы по фракциям, соответствующим процедурам экстракции, хоть и не полностью отражает их природные формы и сложные процессы, протекающие в почвах.

Исходя из вышеизложенного, можно сказать, что определяемые формы соединений ТМ в почве с помощью различных вытяжек являются условными. Современное направление выражается не в поиске «наилучших» химических экстрагентов, а в установлении особенностей действия «стандартных» экстрагентов на почвы. Поэтому задача сводится не к получению строго селективной вытяжки, какой не может быть в принципе, а к повышению информативности получаемых с помощью вытяжек результатов (Водяницкий, 2010).

В связи с этим для большей информативности получаемых результатов Т.М. Минкиной с соавторами (2008, 2013) предложен комбинированный прием фракционирования соединений металлов на основе их последовательного и параллельного экстрагирования. С помощью данного метода можно дать оценку фракционно-группового состава соединений ТМ.

Комбинированный прием определения форм позволяет условно разделить всю совокупность ионов ТМ, связанных как с органическим веществом, так и с оксидами Fe, Al, Mn, на непрочно и прочно связанные соединения.

Сложность разделения состоит в методических трудностях (недостаточная селективность действия экстрагентов) и в реальном распространении в природе не свободных органических и минеральных веществ, а связанных их форм. Все идентифицируемые формы ТМ объединены в группы непрочно и прочно связанных соединений на основе

их подвижности в почве. Обменные, комплексные и специфически сорбированные формы составляют группу непрочных соединений. Группа прочно связанных соединений включает ТМ в составе несиликатных соединений Fe и Mn, органического вещества и силикатных минералов.

Метод предусматривает последовательное извлечение из почв обменных соединений и соединений металлов, предположительно удерживаемых отдельными почвенными компонентами (карбонатами, органическим веществом, несиликатными соединениями Fe, Mn); оставшаяся фракция характеризует содержание металлов, прочно удерживаемых силикатными минералами. Параллельное экстрагирование направлено на определение содержания соединений металлов, непрочно связанных с почвой (вытяжка 1н.НNO₃) и прочно связанных с ней (остаток), в качестве экстрагентов используют растворы 1 н. NH₄Ac (pH 4,8), 1% раствор ЭДТА в 1 н. NH₄Ac, 1 н. HCl. Извлекаемые металлы характеризуют содержание обменных соединений (вытяжка 1 н. NH₄Ac), комплексных (разность между количествами металлов, экстрагируемых второй и первой вытяжками), специфически сорбированных соединений (разность между количествами металлов, экстрагируемых вытяжками 1 н. HCl и 1 н. NH₄Ac) (Минкина и др., 2011).

1.4 Содержание соединений тяжелых металлов в различных почвах

Формирование уровня содержания микроэлементов в почвах и соотношения их соединений определяется процессами литогенной и педогенной природы. В таблице 1.4 приведены данные о распределении соединений металлов в различных почвах.

Содержание соединений ТМ в некоторых почвах, % от общего содержания (среднее, интервальная оценка)

Почва, регион	Элемент	Водорастворимые	Обменные	Связанные с карбонатами	Связанные с Fe- Mn (гидр)оксидами	Связанные с органическим веществом	В составе первичных и вторичных минералов	Источник
Дерново-подзолистая, Средний Урал	Cu	-	3-5	-	24-32	14-34	49-67	Решетников, 1990
Дерново-подзолистые супесчаные, Московская область	Cu	-	0,3	5,0	29,0	4,0	54,0	Плеханова и др., 2001
	Pb	-	5,0	11,0	14,0	8,0	55,0	
	Zn	-	1,0	33,0	11,0	0,9	51,0	
Дерново-подзолистая легкоглинистая, республика Беларусь	Cu	-	4,0	-	41,0	13,0	42,0	Головатый, 2002
	Pb	-	6,0	-	7,0	38,0	50,0	
	Zn	-	5,0	-	8,0	60,0	27,0	
Серые лесные почвы Тульской области	Zn	-	-	5,0	6,0	35,0	54,0	Переломов, Пинский, 2003
	Pb	-	-	7,0	31,0	29,0	34,0	
Чернозем типичный, Курской области	Cu	-	-	-	35,0	0,6	59,0	Пампура и др., 1993
	Zn	-	6,0	0,2	3,0	6,0	91,0	
Темно-каштановая, республика Казахстан	Zn	-	3,0	12,0	31,0	20,0	50,0	Панин, Кушнарева, 2007
Светло-каштановая, Республика Казахстан	Zn	0,3	0,7	5,2	13,1	7,1	80,0	Панин, Калентьева, 2009

Продолжение таблицы 1.8

Почва, регион	Элемент	Водорастворимые	Обменные	Связанные с карбонатами	Связанные с Fe- Mn (гидр)оксидами	Связанные с органическим веществом	В составе первичных и вторичных минералов	Источник
Чернозем обыкновенный карбонатный, Ростовская область	Cu	-	2,5	8,6	12,4	15,6	54,3	Минкина и др., 2011
	Pb	-	1,4	7,0	8,4	23,4	48,1	
	Zn	-	1,8	8,2	5,4	7,1	73,9	
Чернозем обыкновенный, Каменная степь, Воронежская область	Zn	-	0,1	0,2	-	-	-	Протасова, Горбунова, 2010
	Ni	-	2,5	7,6	-	-	-	
	Pb	-	6,8	14,0	-	-	-	
	Cd	-	9,7	19,4	-	-	-	
Дерново-подзолистая, Тверская область	Ni	-	4,5	2,5	13,3	4,6	75,1	Карпухин, 2009
	Cu	-	1,8	2,5	21,3	22,3	48,4	
	Zn	-	1,1	4,5	5,1	10,9	75,9	
	Pb	-	0	0,7	38,8	20,8	39,2	
Чернозем выщелоченный, Тульская область	Ni	-	3,3	3,4	9,5	10,4	73,4	Карпухин, 2009
	Cu	-	0,9	0,5	14,1	36,7	42,4	
	Zn	-	1,9	3,3	7,0	18,7	68,7	
	Pb	-	0	0	29,3	20,4	50,8	
Тундровые глеевые почвы, Север Красноярского края, южная часть п-ова Таймыр, вблизи г. Норильск	Cu	0,02-1,0	2-3	-	20-40	1-2	50-80	Яковлев и др., 2008
	Ni	0,02-1,0	2-3	-	20-40	1-2	50-80	
	Co	0,02-1,0	0,1	-	20-40	1-2	50-80	

Продолжение таблицы 1.8

Почва, регион	Элемент	Водорастворимые	Обменные	Связанные с карбонатами	Связанные с Fe- Mn (гидр)оксидами	Связанные с органическим веществом	В составе первичных и вторичных минералов	Источник
Черноземы Иркутско-Черемховского района Прибайкалья (огородные почвы в 500 м от промплощадки)	Pb	-	6,6	0,7	8,9	33,5	31,4	Белоголова и др., 2009
	Cu	-	0	1,1	0,8	7,5	90,4	
	Zn	-	7,3	0	16,2	2,8	82,5	
	Cd	-	18,5	0	43,0	0	28,5	
Бурые лесные почвы Западной Грузии	Cu	-	До 5	-	51-74	До 2	26-41	Зырин и др., 1979
	Zn	-	До 2	-	25-42	До 2	64-93	
Желтоземы, Западной Грузии	Cu	-	1-2	-	25-56	2-5	42-74	
	Zn	-	1-2	-	19-50	1-3	55-84	
Красноземы Западной Грузии	Cu	-	0,4-2	-	25-62	0,5-2,0	39-76	
	Zn	-	0,4-1	-	26-58	0,4-3,0	48-75	
Haplorthods, sandy, Poland	Pb	-	0,5	3,5	15,0	19,0	62,0	Chlopecka, 1996
Typic Udifluent, USA	Cu	-	0,3	-	46,0	3,0	51,0	Shuman, 1980
	Zn	-	0,3	-	26,0	3,0	70,0	
Typic Hapludult, USA	Cu	-	0,6	-	12,0	14,0	74,0	
	Zn	-	5,0	-	19,0	11,0	65,0	
Typic Paleudult, USA	Cu	-	0,6	-	22,0	9,0	69,0	
	Zn	-	3,0	-	15,0	11,0	71,0	
Typic Quartzipsamment, USA	Cu	-	0,8	-	66,0	13,0	21,0	
	Zn	-	4,1	-	39,0	10,0	46,0	

На основании обобщения литературных и экспериментальных данных о фракционном составе соединений микроэлементов (Зырин и др., 1979; Shuman, 1980; Решетников, 1990; Шибаетова, 1990; Филатова, 1992; Ma, Uren, 1997; Adriano, 2001; Li et al., 2001; Переломов, Пинский, 2003) предложено группировать почвы по соотношению соединений элемента в соответствии с ведущими факторами, определяющими это соотношение (Мотузова, Аптикаев, 2006).

Выделяются две главные группы почв, в одной из которых ведущим фактором формирования системы соединений микроэлементов является литогенный, во второй – педогенный.

В свою очередь среди почв с доминированием педогенных процессов выделяются почвы с активным влиянием биогенных факторов и с умеренным влиянием биогенных факторов на формирование системы соединений микроэлементов.

К почвам ведущей ролью литогенного фактора отнесены те из них, в которых преобладают прочно связанные соединения элементов в составе силикатов. В почвах с ведущей ролью педогенного фактора доминируют соединения элементов, связанные с (гидро)оксидами Fe, Al, Mn, содержание которых отражает степень трансформации исходных минералов в почве. Основанием для отнесения почв к группе с активным проявлением влияния биогенных факторов является повышенный уровень содержания в них подвижных соединений микроэлементов, превышающий 10% от их общего содержания. При содержании в почве подвижных соединений микроэлементов <10% от их общего содержания степень влияния биогенных факторов на состояние микроэлементов классифицируется как умеренное.

Ярким примером почв на формирование системы соединений металлов в которых ведущее влияние оказал литогенный фактор, служат подзолы Кольского полуострова, развитые на песчаной Скандинавской морене. В суровых климатических условиях Севера физическое

выветривание исходных пород доминирует над химическим. Как правило, содержание в них кремнезема составляет 66-70%. Содержание Fe, Al, щелочноземельных и щелочных металлов довольно высокое, причем значительная часть их сохранилась в составе устойчивых к выветриванию первичных минералов. Содержание несиликатных соединений Fe составляет единицы процентов от общего содержания.

Почвы наследуют основные свойства от почвообразующей породы. В них невелико содержание несиликатных соединений типоморфных элементов: доля соединений Fe и Si составляет менее 1%, Al - 1-8%. В почвах региона высоко общее содержание меди, цинка, никеля, мышьяка. Основная часть металлов (85- 90% от общего содержания элемента) удерживается силикатами.

В тундровых глеевых почвах в южной части полуострова Таймыр и на севере Красноярского края вблизи г. Норильска наименьшее содержание Cu, Ni и Co наблюдается в водорастворимой фракции (0,02-1% от валового содержания). Также невелико и содержание обменно связанных металлов – 0,1-2,6%. Значительная часть металлов связана с оксидами и гидроксидами Fe. Содержание ТМ, связанных с этой фракцией, составляет 20-40% от валового содержания, причем в основном ТМ связаны с аморфными формами Fe. Содержание ТМ, связанных с органическим веществом, составляет 1-2% и доходит до 8-11% в наиболее загрязненных почвах. В фоновых почвах содержание ТМ в остаточной фракции 50-80% от их общего содержания в почве, при усилении степени загрязнения эта величина уменьшается в 2-4 раза. Таким образом, при избыточном увлажнении почв происходит развитие восстановительных условий и значительные количества Cu, Ni и Co связаны с соединениями Fe, могут переходить в подвижное состояние. Это явление наблюдается для тундровой зоны ввиду затрудненного дренажа (наличие горизонта многолетней мерзлоты в нижней части профиля). Способствуют увеличению подвижности соединений железа широко распространенные

глеевые процессы. Вследствие этого возможно, что увеличение подвижности ТМ, может приводить к угрозе их миграции в водоемы (Яковлев и др., 2008).

Следствием влияния литогенных факторов являются повышенные содержания цинка в составе первичных и вторичных минералов почв *Typic Udifluent*, *Typic Hapludult*, *Typic Paleudult* (США) – 65-72% от общего содержания элемента (Shuman, 1980), красноцветных почв Австралии – 75-87% (Ma, Uren, 1997).

В черноземах и каштановых почвах Нижнего Дона тоже существенно влияние литогенных факторов на состояние металлов. Почвы, сформированные на лессовидных отложениях провинции Предкавказских равнин, где сказывается влияние породы геохимических провинций Кавказа, отличаются повышенным содержанием микроэлементов. В их составе преимущественно доминируют (56-83%) прочно связанные соединения металлов в структуре первичных и вторичных минералов.

В черноземах обыкновенных карбонатных Ростовской области уровень общего содержания металлов на 80-89% обеспечивается их прочно связанными соединениями. Группа непрочно связанных соединений ТМ в основном представлена специфически сорбированными формами (72-76% от общего содержания непрочно связанных соединений). Количество наиболее подвижных обменных соединений металлов в группе не превышало 20%. Содержание Си было наибольшим в остаточной фракции (54,3%), на втором месте по содержанию выступила фракция металла, связанная с органическим веществом (15,6%), чуть меньше – 12,4% связано с железистой фракцией. Содержание Рв в остаточной фракции было наименьшим по сравнению с Zn и Cu (48,1%), в тоже время отмечается самое высокое содержание Рв на фоне других металлов в органической фракции (23,4%). В наиболее закрепленном состоянии в почве оказался Zn (его содержание в остаточной фракции составило 73,9%) (Минкина и др., 2011).

Рассматривая чернозем обыкновенный Каменной степи Воронежской области следует отметить, что содержание специфически сорбированных соединений Zn, Ni, Pb и Cd в 2-3 раза выше, чем обменных. Причем наименьшее количество подвижных соединений отмечается у цинка (0,08% обменных форм и 0,18% специфически сорбированных от валового содержания), тогда как наибольшее количество – у кадмия (9,7% и 19,4% соответственно). Как отмечают Н.А. Протасова и Н.С. Горбунова (2010), в почвенном профиле наблюдаются 2 максимума в содержании подвижного цинка: один – в пахотном горизонте за счет его биогенной аккумуляции, другой – в карбонатном, благодаря образованию цинкатов. Карбонатный горизонт в обыкновенных черноземах является геохимическим барьером для подвижного цинка. Самое большое содержание свинца наблюдалось в верхних горизонтах, благодаря биогенному накоплению. Внесение фосфогипса не влияло на содержание подвижных соединений свинца. Поскольку кадмий является подвижным элементом, наблюдается заметное увеличение доли кислоторастворимой формы кадмия. Биогенное накопление подвижных соединений кадмия отмечено в верхнем горизонте почвы.

Наиболее подвижным металлом в черноземе выщелоченном (Тульская область) является цинк, которого больше всего в обменной фракции при этом наименее подвижным является свинец. Как и в дерново-подзолистой почве (Тверская область), свинец в наибольшем количестве по сравнению с другими металлами связывается с органическим веществом. Во фракции, связанной с гидроксидами и оксидами Fe, в наибольшем количестве выделяется никель, в наименьшем – свинец и цинк. Более всего в остаточной фракции закреплены свинец и цинк. Нехарактерным является поведение меди в черноземе выщелоченном, которой выделяется меньше, чем свинца и цинка во фракции, связанной с органическим веществом (Карпухин, 2009).

В черноземах Иркутско-Черемховского района Прибайкалья наблюдается высокое валовое содержание Pb, Cu, Zn, Cd (превышение ПДК по Pb в три раза). Процентное значение подвижных форм металлов высокое (от 6,54 до 18,52% от валового содержания элемента). Довольно низкое содержание ТМ, связанных с карбонатами (0-1,06%). Отмечается высокое содержание Pb в составе фракции, связанной с органическим веществом – 33,46%, а содержание Cd железистой фракции составляет 42,96%. Можно сказать, что самыми подвижными металлами в данной почве являются Cd и Pb (содержание их в остаточной фракции 28,52% и 31,37% соответственно). Содержание Zn и Cu в остаточной фракции гораздо выше и составляет 82,45% и 90,4 %. Cd, Pb и Zn накапливаются в овощах, произрастающих на почве этого участка, значительно превышая в отдельных случаях «нормальные» (концентрации, рассчитанные на основе химического состава мирового растительного вещества) содержания для растений (Белоголова и др., 2009).

Валовое количество Zn в светло-каштановой почве Семипалатинского Прииртышья республики Казахстан достаточно низкое (29 мг/кг), что в 1,7 раза меньше кларка элемента в почве (50 мг/кг), в 2,9 раза меньше кларка в земной коре (85 мг/кг). Для соединений Zn в абсолютном и относительном выражении концентраций характерен ряд: водорастворимые соединения < обменные < связанные с карбонатами < связанные с органическим веществом < связанные с гидроксидами и оксидами Fe < остаточные. Большая часть Zn оказалась в прочносвязанном состоянии (Панин, Калентьева, 2009).

В группу почв с ведущим влиянием педогенных факторов входит большинство почв, развитых на хорошо выветренных породах (глубоко переработанные покровные и лессовидные суглинки, древние коры выветривания), где доля соединений металлов, удерживаемых (гидро)оксидами Fe, Al, Mn, превышает 50% от его общего содержания. К числу таких почв относятся буроземы, желтоземы и красноземы Западной

Грузии, почвы Typic Quartzipsamment (USA). В них содержание этих соединений металлов составляет: меди 51-74%, 25-56%, 25-62% и 66 % от валового соответственно, цинка – 25-42%, 19-50%, 26-58% и 39% соответственно (Зырин и др., 1979; Shuman, 1980). В красноцветных почвах Австралии и Новой Зеландии также высоко относительное содержание соединений Cu, Pb, Zn, связанных с (гидр)оксидами железа (Li et al., 2001).

Активное влияние биогенных факторов на формирование соединений металлов в почвах проявляется двояким образом: а) в повышенном содержании металлов в составе органических веществ почв, б) в относительно повышенном содержании подвижных соединений металлов. Содержание металлов в составе органических веществ – динамичная составляющая соединений металлов в почвах, т.к. эти вещества регулярно подвергаются трансформации в почве. Аккумуляция этих соединений металлов в почвах нередко обнаруживается при заторможенности процессов минерализации органических веществ. По этой причине наблюдается высокая доля этих соединений Cu в тундровых почвах Новой Земли – 25-40% (Филатова, 1992), в подзолах Верхнего Поволжья – 1/3-1/2 их общего содержания (Шиббаева, 1990).

Относительно повышенное содержание подвижных соединений металлов может быть обусловлено их соединениями, непрочно удерживаемыми в форме комплексных органо-минеральных веществ, в обменной форме (на содержание которых существенно влияют органические вещества). В карбонатных почвах вклад вносят и соединения металлов, непрочно удерживаемые карбонатами. Особенно сильно влияние этих факторов проявляется в загрязненных почвах. Например, в загрязненных дерново-подзолистых почвах Среднего Урала соединений меди, связанных с органическими веществами содержится – 14-34% (Решетников, 1990).

В большинстве почв содержание соединений металлов, связанных с органическим веществом, в 4-7 раз меньше, чем связанных с несиликатными формами Fe, Al, Mn, что можно считать отражением соотношения скоростей образования органо-минеральных соединений металлов, их минерализации и трансформации. Отмечено некоторое увеличение доли этих соединений в ряду почв с севера на юг.

Содержание подвижных форм металлов в почвах обычно невелико и не превышает 10% от общего содержания элемента, что обусловлено его прочным удерживанием (гидро)оксидами Fe, Al, Mn, в меньшей степени, гумусом.

Таким образом, экологическое значение соединений металлов в почве обусловлено их прочносвязанными соединениями в составе силикатных минералов (в большей мере формирующимися под влиянием литогенных факторов), удерживаемых несиликатными соединениями Fe, Mn (в большей мере формирующимися под влиянием педогенных факторов). Педогенные факторы, прежде всего органические вещества, оказывают ведущее влияние на формирование непрочно связанных соединений металлов в незагрязненных и особенно в загрязненных почвах.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Объекты исследований

Исследуемые почвы - черноземы обыкновенные карбонатные. Черноземы обыкновенные (североприазовские) составляют основной фон почвенного покрова Приазовской наклонной равнины, простирающейся от Донецкого поднятия до берегов Азовского моря и нижнего течения Дона (Захаров, 1946). Их общая площадь 610,5 тыс.га. На западе эти черноземы выходят за пределы области, а на востоке они сменяются южными черноземами. Североприазовские черноземы относятся к теплой кратковременно промерзающей фации. Североприазовские черноземы отличаются от черноземов обыкновенных (предкавказских) меньшей гумусированостью, значительной перерытостью профиля землероями, менее плотным сложением и более высоким залеганием четко выраженной, встречающейся повсеместно «карбонатной плесени».

Новообразованию CaCO_3 мицелярного типа способствуют постоянные положительные температуры в профиле черноземов. Часто черноземы обыкновенные называют мицелярно-карбонатными, хотя явления мицелярности свойственны и другим черноземам. Мягкая зима, слабое зимнее промерзание, глубокое промачивание почвы, длительный теплый период, чередование нисходящих и восходящих токов влаги определяют значительную амплитуду миграции карбонатов по профилю и появление мицелярных новообразований. Карбонатный мицелий четко выражен на 20-30 см ниже линий вскипания и до начала конкреционных выделений CaCO_3 (Гаврилюк и др., 1976).

У черноземов обыкновенных прослеживается отличие в содержании свободных карбонатов. Оно заключается в появлении свободных карбонатов на разных глубинах и в неодинаковом общем содержании CaCO_3 в двухметровой толще почвы. В верхних горизонтах почв рН

составляет 6,5-8,0 в зависимости от карбонатности, а в нижнем – 7,5-8,7 (Вальков, 1977).

Черноземам обыкновенным (североприазовским), как и другим черноземам Северного Кавказа, присущи свойства, возникшие в процессе генезиса и поддерживаемые современными почвообразовательными процессами. Для всех черноземов характерно образование и накопление гуматного, насыщенного кальцием гумуса ($S_{гк} : S_{фк} = 1,5-2,0$) в горизонтах А+АВ+В, миграция карбонатов в почвенном профиле, выделение миграционных новообразований $CaCO_3$ (прожилки, мицелии, паутинки), образование карбонатного иллювиально-десуктивного горизонта, выщелачивание легкорастворимых солей за пределы почвенных горизонтов, оглинивание почвенной толщи с максимумом в переходном горизонте АВ, с накоплением гидрослюды, монтмориллонита и каолинита (Вальков, 1977, 2002). Четкое оглинивание, проявляющееся в накоплении илистых частиц в почвенных горизонтах, в сравнении с материнской породой можно считать фациальной особенностью черноземов Северного Кавказа. Оглинивание слабее выражено в верхнем горизонте А, более иссушаемом и чаще промерзающем; ярче представлено в горизонте В, в средней части профиля, практически всегда имеющей положительные температуры и достаточную влажность, необходимые для непрерывного процесса оглинивания.

В составе илистой фракции черноземов содержатся гидрослюды, монтмориллонит, каолинит, присутствуют галуозит и аморфные соединения железа. Высокое содержание железа в составе ила монтмориллонита отражается на значительной катионной поглотительной способности черноземов. Емкость поглощения североприазовских черноземов колеблется от 41 до 45,7 мг/экв. Количество обменных оснований составляет: $Ca^{2+} - 32,0-35,25$ мг/экв. или 76,3-77,9%, $Mg^{2+} - 7,7-8,83$ мг/экв. или 18,8-19,1%, $Na^+ + K^+ - 1,37-2,13$ мг/экв. или 3,3-4,6%. Североприазовские черноземы характеризуются несколько более

значительным содержанием поглощенного магния. Вместе с тем высокое содержание в ППК CaCO_3 обеспечивает постоянное наличие в почвенном растворе иона кальция, прочную коагуляцию мелкодисперсной фазы почвы и хорошую структурность ее. С другой стороны, то же наличие CaCO_3 в почве обуславливает малую подвижность фосфорной кислоты.

По гранулометрическому составу черноземы обыкновенные являются глинистыми и тяжелосуглинистыми. Они содержат от 62 до 68% физической глины, причём, с глубиной глинистость возрастает. Характерно сильное преобладание пылеватых частиц (73%), иловатых частиц содержится всего 11%. Поэтому черноземы отнесены к тонкопылевато-суглинистым (Захаров, 1946). В минералогическом составе пылеватых фракций преобладает кварц, полевые шпаты и слюды, в составе илистой фракции – гидрослюды и смешаннослойные гидрослюдистомонтмориллонитовые образования. Описываемые почвы были бы вязкими и плотными, если бы не содержали большого количества гумуса и CaCO_3 , присутствие которых обуславливает хорошую зернистую и зернисто-ореховатую структуру. В общем, черноземы обыкновенные (североприазовские) благодаря своей структурности и агрегатности, обладают благоприятными свойствами.

ООПТ «Персиановская степь» учхоза «Донское» Октябрьского р-на Ростовской области представляет собой один из последних целинных участков чернозема обыкновенного (северо-приазовского) карбонатного. Он никогда не распахивался, лишь иногда он подвергается сенокошению, которое заменяет стравливание растительности дикими животными. По растительности Персиановская степь относится к сухому варианту приазовских степей (Путеводитель научно-полевых туров..., 2008). В ее травостое отмечено 166 видов растений. Основная роль принадлежит дерновинным плотнокустовым злакам: ковыль Лессинга, ковыль волосатик, типчак или овсяница бороздчатая, тонконог изящный. Из разнотравья типичными являются степная астра, полынь австрийская, подмаренник

желтый, тысячелистники, гвоздики, коровяки, молочаи и др. Из бобовых для степных фитоценозов характерны люцерна румынская, астрагалы, чина клубневая, солодка голая. Кроме травянистых растений в степи встречаются кустарники (дикий миндаль, шиповник, терн) и кустарнички (карагана кустистая или сибирек).

Растительность сухой степи относительно разрежена: преобладают типчак, ковыль, встречаются представители бобовых и разнотравья. Основная масса растений до 10 см, куртины ковыля до 30 см на поверхности почвы кое-где мох. Вскипание от 10% раствора HCl с 20 см бурное (с 10 см слабое вспучивание). Белоглазка с 95 см (отдельные пятна белоглазки с 85 см). Крупные корни растений до глубины 100 см и глубже.

Мощность гумусового горизонта (A + AB) в исследуемой почве 70 см. Профиль почвы представлен на рис. 2.1 и описывается следующими горизонтами:



Рисунок 2.1 Профиль чернозема обыкновенного Персиановской степи

A_д 0-10 плотная прочная дернина, свежий, темно-серый, комковато-зернистый с преобладанием зернистой фракции, глинистый, уплотнен, тонкопорист, густокорешковат с «бусами» на корнях,

- переход заметный.
- А 10-49 влажный, темно-серый до черного, глинистый, зернисто-комковатый, уплотнен, тонкопорист, тонкотрещиноват, корни, червороины, переход постепенный.
- АВ 49-80 влажный, неоднородный по окраске буровато-серый с гумусовыми затеками, глинистый, комковатый, уплотнен, тонкопорист, тонкотрещиноват, корней меньше, кротовины, червороины, кротовины, переход постепенный.
- В_к 80-95 влажный, светло-бурый с гумусовыми затеками, глинистый, ореховато-призматический, плотный, тонкопорист, трещиноват, плесень карбонатов, единичные пятна белоглазки, кротовины, червороины, единичные корни, переход постепенный.
- С 92-130 влажные палево-бурые карбонатные лессовидные глины с пятнами белоглазки и потеками гумуса. Две крупные кротовины с темным содержимым.

В верхнем горизонте содержание карбонатов незначительное - 0,3%. С глубиной количество карбонатов постепенно возрастает и достигает максимума (13%) в горизонте С, где находится в виде белоглазки. Такое распределение карбонатов определяет благоприятную для сельскохозяйственных культур реакцию почвенного раствора (рН 7,5-8,1). Сумма поглощенных оснований в верхнем горизонте 34-37 мг-экв/100 г почвы. В составе поглощенных оснований преобладает кальций. Данный состав поглощенных оснований вместе со значительным содержанием органического вещества и лессовидным характером почвообразующей породы обусловил благоприятные физические и химические свойства описываемых черноземов. Отмечается незначительное убывание общего содержания Zn, Pb, Cu в почве с глубиной (табл. 2.1).

Физические и химические свойства чернозема обыкновенного карбонатного (учхоз «Донское» Октябрьского р-на Ростовской области)

Горизонт	Граница горизонтов, см	рН водной суспензии	Физ. глина	Ил	Гумус	CaCO ₃	MgCO ₃	Fe аморфное (общее)	Cu	Pb	Zn	Ca ²⁺	Mg ²⁺	ЕКО
A _d	0–19	7,5	47,7	26,8	6,3	0,3	0,1	0,16	44,0	28,3	83,0	29,5	6,5	37,1
A	19–59	7,7	52,8	27,8	4,5	2,3	0,8	0,16	42,3	23,6	72,6	29,5	6,0	36,7
AB	59–70	7,8	50,4	31,0	2,0	7,0	0,6	0,15	40,0	22,1	75,3	27,3	5,1	34,4
B ₁	70–92	8,0	53,8	30,5	1,4	7,7	0,3	0,16	38,8	24,0	69,8	25,3	5,0	33,3
B _{ca}	92–110	8,1	52,5	30,0	0,9	9,7	0,3	0,12	39,4	22,8	67,7	27,5	4,3	33,0
BC _{ca}	110–185	7,9	54,9	31,1	0,7	10,1	0,4	0,12	36,0	22,8	69,4	28,7	4,0	30,8
C _{ca}	185–190	8,1	53,9	33,2	0,6	12,7	0,4	0,11	37,8	20,5	75,0	27,7	3,0	30,0

Мониторинговые исследования

Исследования проводились в естественных (мониторинговые наблюдения) и контролируемых условиях (модельный эксперимент). Для решения поставленных задач изучались почвы территорий, прилегающих к Новочеркасской ГРЭС (НчГРЭС), и почва целинного заповедного участка учхоза «Донское». Исследуемые почвы находятся в Октябрьском районе Ростовской области и представлены черноземом обыкновенным.

Изучались формы соединений Cu, Zn и Pb в почвах. Выбор Cu, Zn и Pb обусловлен тем, что на территории Ростовской области они являются приоритетными загрязнителями (Экологический атлас..., 2000; Экология Новочеркасска, 2001). Zn и Pb являются элементами первого класса экологической опасности, Cu – второго.

Мониторинговые площадки в районе НчГРЭС были заложены в 2000 году совместно с Донским государственным аграрным университетом под

руководством проф. О.Г. Назаренко. Они расположены на разном удалении от ГРЭС (1-20 км) и приурочены к точкам единовременного отбора проб воздуха, который производился при разработке проекта по организации и обустройству санитарно-защитной зоны северного промышленного узла г. Новочеркаска (Антропогенное влияние выбросов..., 1995; Отчёт., 1995; Экологический паспорт г. Новочеркаска, 1995; Топорская, Данилова, 1997). В соответствии с розой ветров было определено так называемое «генеральное направление» - прямая, проходящая от источника загрязнения через селитебные зоны г. Новочеркаска и станицы Кривянской. Анализировали почвы мониторинговых площадок, расположенные по линии «генерального направления» на расстоянии 1,6 и 15 км от источника эмиссии (рис. 2.2).

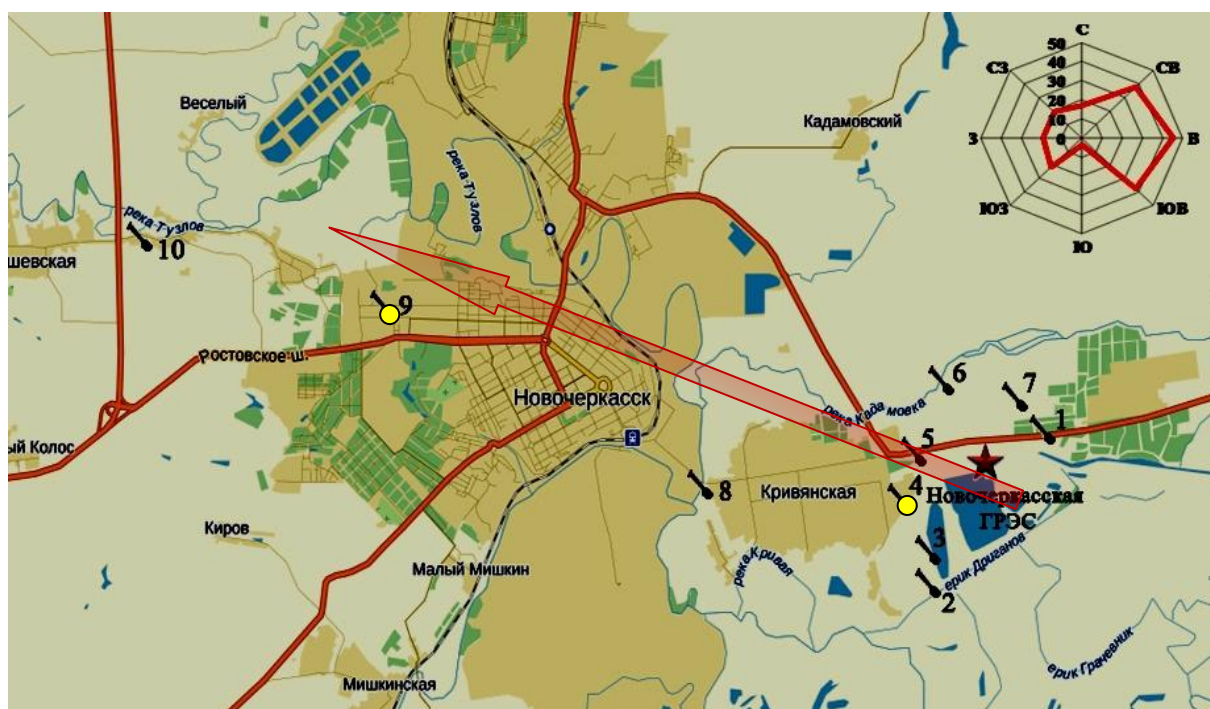


Рисунок 2.2. Карта расположения мониторинговых площадок вокруг Новочеркасской ГРЭС

Площадка № 4- удаленность от НчГРЭС 1,6 км, направление северо-западное

Площадка № 9- удаленность от НчГРЭС 15,0 км, направление северо-западное

Мониторинговые площадки для наблюдений располагались на участках залежи (1,6 км от НчГРЭС) и целины (15 км от НчГРЭС), т.е. почва не подвергалась обработке, слои не перемешаны.

Для определения содержания в почве ТМ образцы отбирались в слое 0-20 см. В данной работе представлены результаты совместных исследований с Т.М. Минкиной и С.С. Манджиевой с 2000 по 2013 годы, включая собственные данные с 2008 года по 2013 гг.

Большая часть территории, прилегающей к НчГРЭС, занята черноземами обыкновенными с мощностью гумусовых горизонтов 70-100 см и содержанием гумуса до 5 %. По гранулометрическому составу почвы относятся к тяжелосуглинистым черноземам, сформированным на карбонатных лессовидных породах. Ёмкость поглощения зональных почв составляет 22-37 ммоль/100 г, содержание обменного кальция 76-90%, суммы обменных катионов кальция и магния 6-30%, натрия 0,8-11%. Достаточное количество тепла и осадков сформировали весьма плодородные черноземы, а обогащение карбонатами за счёт материнских пород способствует созданию высоких буферных свойств.

Исследуемые почвы, находящиеся в зоне влияния НчГРЭС, на расстоянии 1,6 и 15 км представлены черноземами обыкновенными карбонатными среднемошными малогумусными тяжелосуглинистыми на лессовидных суглинках (по современной классификации постлитогенные аккумулятивно-гумусовые черноземы миграционно-сегрегационные насыщенные карбонатсодержащие безгипсовые среднемошными карбонатные среднегумусированные тяжелосуглинистые с глубоко развитым профилем на лессовидных суглинках).

В табл. 2.2 приведены усредненные результаты определения свойств чернозема обыкновенного за 2008-2013 гг.

Физические и химические свойства чернозема обыкновенного
карбонатного в слое 0-20 см

Расположение объекта исследования	Физ. глина, %	Ил, %	Гумус, %	pH	CaCO ₃ , %	NH ₄ ⁺ , мг/100г	P ₂ O ₅ , мг/100г	K ₂ O, мг/100г	Ca ²⁺ + Mg ²⁺ , ммоль(+)/100 г	ЕКО, ммоль(+)/100 г
Почва мониторинговых площадок										
1,6 км от НчГРЭС в СЗ направлении	55,3	30,9	4,5	7,4	0,7	2,9	4,0	30,4	32,1	33,2
15,0 км от НчГРЭС в СЗ направлении	54,3	31,8	4,2	7,6	0,7	2,0	3,7	32,2	32,2	33,4
Почва модельного опыта										
учхоз «Донское»	47,1	26,8	6,3	7,5	0,3	2,5	1,6	22,8	35,0	37,1

Методика закладки модельного опыта

Для закладки модельного эксперимента отбирался верхний слой (0-20 см) почвы целинного участка, представленной черноземом обыкновенным мощным карбонатным среднегумусным тяжелосуглинистым на лессовидных суглинках (по современной классификации постлитогенный аккумулятивно-гумусовый чернозем миграционно-сегрегационный насыщенный карбонатсодержащий безгипсовый мощный карбонатный сильногумусированный тяжелосуглинистый с глубоко развитым профилем на лессовидных суглинках) учебно-опытного хозяйства «Донское» ДонГАУ (Октябрьский р-н Ростовской обл.). Хозяйство располагается в степной зоне, где ограничивающим фактором роста и развития растений является, прежде всего, засушливость климата (ГТК = 0,7-0,8). Сумма осадков за теплый период составляет 300-400 мм. Лето жаркое: сумма активных температур – 3200-3400°С. Продолжительность безморозного периода – 180-190 дней (Экономическая оценка ..., 1991).

Мощность гумусового горизонта (А + АВ) в исследуемой почве 84-88 см. В верхнем горизонте содержание карбонатов незначительное - 0,4%. С

глубиной количество карбонатов постепенно возрастает и достигает максимума (18%) в горизонте С, где находится в виде белоглазки. Такое распределение карбонатов определяет благоприятную для сельскохозяйственных культур реакцию почвенного раствора (рН 7,0-7,5). Сумма поглощенных оснований в верхнем горизонте 34-40 мг-экв/100 г почвы. В составе поглощенных оснований преобладает кальций, на долю которого приходится 84% от суммы $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$. В незначительном количестве (0,1 мг-экв/100г) присутствует натрий. Данный состав поглощенных оснований вместе со значительным содержанием органического вещества, физической глины и почвообразующей породы в виде лессовидных суглинков обусловили благоприятные водно-физические свойства описываемых черноземов и, прежде всего, хорошую водо- и воздухопроницаемость и большую влагоемкость (Безуглова, 1994; Вальков, 1977; Гаврилюк и др., 1976). Физические и химические свойства используемой для модельного опыта почвы приведены табл. 2.2

На дно полиэтиленовых сосудов емкостью 1 л., использованных в качестве вегетационных сосудов, помещали дренаж – 3 см слой промытого стекла. В сосуды с дренажем помещали по 1 кг почвы, просеянной через сито диаметром ячеек 5 мм и смешанной с сухими солями ТМ в соответствии со схемой опыта. Почву инкубировали в течение 1 года.

В качестве загрязнителей использовались ацетаты Cu, Pb и Zn. Схема опыта включала контроль (исходная почва без загрязнителя), почва с внесением 300 и 2000 мг/кг ацетата Cu, Pb и Zn внесенных отдельно:

1. Контроль (без внесения);
2. Контроль + металл 300 мг/кг;
3. Контроль + металл 2000 мг/кг.

Соли уксусной кислоты были выбраны в связи с их хорошей растворимостью, а, следовательно, быстрым и полным взаимодействием с почвенной массой; гидролиз ацетатов ТМ не сопровождается резким сдвигом в область сильнокислой реакции; ацетат-анионы являются

естественным продуктом метаболизма растений и не способны значительно изменять питательный режим почвы.

2.2. Методы исследований

Были выполнены анализы почвенных образцов с применением следующих методик: определение органического вещества – по методу Тюрина в модификации ЦИНАО, ГОСТ 26213-91; обменные основания Ca^{2+} и Mg^{2+} и емкость катионного обмена (ЕКО) – по методу Шаймухаметова (1993); содержание карбонатов в почве – ацидометрическим методом (Аринушкина, 1961); рН водной вытяжки – потенциометрическим методом, ГОСТ 26423-85; подвижные формы фосфора и калия – по методу Мачигина в модификации ЦИНАО, ГОСТ 26205-84; нитратный азот – ионометрическим методом, ГОСТ 26951-86.

Оценка экологического состояния исследуемых почв проводилась по общему содержанию металлов в почвах и по показателям прочности удерживания металлов почвами. Общее содержание ТМ в почве модельного опыта и мониторинговых площадок определяли рентген-флюоресцентным методом. Анализ содержания ТМ в почвенных вытяжках проводили методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии (ААС).

Показатели прочности удерживания металлов почвенными компонентами традиционно определяют экстракционными методами, основанными на параллельной или последовательной экстракции соединений металлов. Для определения подвижных форм металлов в почве были использованы три параллельные вытяжки на основе метода Г.А. Соловьева, с модификациями (Практикум по агрохимии, 1989), характеризующее комплексное состояние ТМ в почве:

1. аммонийно-ацетатный буфер – 1 н $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (ААБ), рН 4,8 (при соотношении почва:раствор 1:5, время экстракции 18 часов) для извлечения обменных и растворимых в слабых кислотах соединений ТМ,

что характеризует актуальный запас элементов в почве. Формы соединений, извлекаемые данным экстрагентом предложено называть «обменные» (Практикум по агрохимии, 1989; Садовникова, 1997).

2. 1% раствор ЭДТА в аммонийно-ацетатном буфере рН 4,8 (ЭДТА в ААБ) позволяет дополнительно с обменными и растворимыми в слабых кислотах формами извлекать элементы из почвенных, в основном органических, комплексов. McLaren и Crawford (1973) считают, что при этом в раствор переходят металлы, слабо связанные с органическим веществом.

По разнице между содержанием металлов в вытяжках ЭДТА в ААБ и ААБ можно рассчитать количество комплексных соединений (Садовникова, 1997; Носовская и др., 2001).

3. 1н HCl (при соотношении почва:раствор 1:10, время экстракции 1 час) для извлечения ТМ, входящих в состав аморфных соединений и карбонатов, что характеризует потенциальный запас элементов в почве (кислоторастворимые формы соединений).

По разнице между содержанием металлов в вытяжках HCl и ААБ можно определить количество специфически сорбированных соединений металлов с Fe-Mn гидроксидами и карбонатами (Минкина и др., 2007).

Последовательное экстрагирование. Была использована процедура химического фракционирования Миллера (Miller et al., 1986) в модификации Берти, Джакобс (Berti, Jacobs, 1996) для получения следующих соединений ТМ: водорастворимых, обменных, кислоторастворимых, связанных с оксидами Mn, органикой, аморфными и кристаллическими оксидами Fe и нерастворимых (связанных с алюмосиликатами, так называемых остаточных). В химическом фракционировании использовали 5 г почвы, 100 мл центрифужный стакан, 50 мл (еще дополнительно 20 мл при промывании осадка) экстрагируемого раствора. Соединения ТМ извлекались по следующей схеме:

1. Водорастворимые формы ТМ: встряхивание навески

исследуемой почвы с 50 мл дистиллированной воды в течение 16 часов (при соотношении почва:раствор 1:10).

2. Обменные формы ТМ: встряхивание почвы с 0,5 М раствором $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ с рН, доведенным до 7 насыщенным раствором СаО, в течение 8 часов (при соотношении почва:раствор 1:10).

3. Кислоторастворимые формы ТМ: встряхивание почвы с 0,44 М раствором CH_3COOH и 0,1 М Са $(\text{NO}_3)_2$ (рН 2,5) в течение 8 часов (при соотношении почва:раствор 1:10).

4. ТМ, связанные с оксидами Мп: встряхивание почвы с 0,1 М раствором $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ и 0,01 М раствором HNO_3 в течение 30 минут (при соотношении почва:раствор 1:14).

5. ТМ, связанные с органическим веществом: встряхивание почвы с 0,1 М $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ в течение 24 часов (при соотношении почва:раствор 1:14).

6. ТМ, связанные с аморфными оксидами Fe: встряхивание почвы в темноте в течение 4 часов с раствором 0,175 М $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0,1 М $\text{NH}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (при соотношении почва:раствор 1:14).

7. ТМ, связанные с кристаллическими оксидами Fe: почву с раствором 0,175 М $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0,1 М $\text{NH}_2\text{C}_2\text{O}_4$ помещают на кипящую водяную баню и под ультрафиолетовую лампу и периодически встряхивают руками (при соотношении почва:раствор 1:14).

8. Остаточная фракция. В почву приливают раствор $\text{HF}+\text{HClO}_4$, затем $\text{HNO}_{3\text{конц}}$ (при соотношении почва:раствор 1:25). После производим выпаривание.

Экстрагирование на 1-6 этапе проводится при комнатной температуре с использованием шейкера. После экстракции раствор центрифугируется в течение 15 минут, количественное определение металлов проводится в надосадочной жидкости. С четвертого по седьмой этап почва после воздействия реагента и отделения надосадочной жидкости промывается 20 мл 0,025 М раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, встряхивается в течение 5 минут,

центрифугируется и надосадочная жидкость добавляется к уже полученной вытяжке. Почва между этапами экстрагирования не должна высыхать. Полученные вытяжки хранятся в прохладном и темном месте (Berti, Jacobs, 1996).

Проведен сравнительный анализ результатов, полученных по методу Миллера (Miller et al., 1986) в модификации (Berti, Jacobs, 1996), с данными фракционирования форм соединений ТМ по методу Тессьера (Tessier et al., 1979).

Схема фракционирования соединений металлов по методу Тессьера имеет много общего с другими методами, используемыми для анализа почв, грунтов, донных отложений. Она обеспечивает выделение пяти фракций ТМ:

1. Обменные формы ТМ. Почву взбалтывают с 1М раствором $MgCl_2$ (рН 7,0) в течение 1 часа при комнатной температуре при соотношении почва:раствор 1:8.

2. ТМ, связанные с карбонатами. Почву взбалтывают с 1М $NaCH_3COO$, рН 5,0 (с CH_3COOH) в течение 5 часов при комнатной температуре (при соотношении почва:раствор 1:8).

3. ТМ, связанные с оксидами Fe и Mn. В почву приливают 0,04М раствор $NH_2OH \cdot HCl$ в 25%-ой CH_3COOH , нагревают до $96 \pm 3^\circ C$, периодически взбалтывая. Экстракцию проводят в течение 8 часов (при соотношении почва:раствор 1:20).

4. ТМ, связанные с органическим веществом. В почву приливают $0,02M HNO_3 + 30\% H_2O_2$, рН 2,0 (с HNO_3), затем 3,2М NH_4CH_3COOH в 20%-ой HNO_3 . После нагревают в течение 5 часов при температуре $85 \pm 2^\circ C$ при периодическом взбалтывании (соотношение почва:раствор 1:20).

5. Остаточная фракция. В почву приливают раствор $HF + HClO_4$, затем $HNO_{3\text{конц}}$ (при соотношении почва:раствор 1:25). После производим выпаривание.

После проведения каждой экстракции проводится разделение жидкой

и твердой фазы центрифугированием. Для уменьшения влияния многокомпонентного состава вытяжек на результаты определения содержания в них металлов методом ААС применяли метод добавок. В качестве основы для шкалы стандартов использовали соответствующие вытяжки из образцов фоновой почвы.

Для определения группового состава соединений Cu, Pb и Zn в почве использовали комбинированную схему фракционирования ТМ, предложенную Т.М. Минкиной с соавт. (2008), основанную на сочетании параллельных и последовательных экстракций и использовании расчетных приемов. Назначение ее: оценить предполагаемое участие многофункциональных почвенных компонентов как в прочном, так и в непрочном удерживании металлов (табл. 2.2).

Информативно представление результатов фракционирования соединений металлов в абсолютных (массовых долях) и в относительных единицах (доля в групповом составе).

Таблица 2.2

Комбинированная схема фракционирования соединений металлов в почве

Показатель	Способ нахождения	
	Экспериментальный	Расчетный (по разности содержаний ТМ в вытяжках)
1. Содержание металла в обменной форме		
- общее	1н. NH ₄ Ac, pH 4,8	-
- легко обменные	1МMgCl ₂	-
- трудно обменные		разность 1н. NH ₄ Ac - 1МMgCl ₂
2. Содержание металла, связанного с карбонатами и в виде отдельных фаз		
-общее	нет метода	-
-непрочно связанные (специфически сорбированные)	1М NaCH ₃ COO, pH 5	-
-прочно связанные (соосажденные, окклюдированные, хемосорбированные, малорастворимых соединений ТМ)	нет метода	-

Продолжение таблицы 2.2

Показатель	Способ нахождения	
	Экспериментальный	Расчетный (по разности содержаний ТМ в вытяжках)
3. Содержание металла, связанного с несиликатными соединениями Fe, Al, Mn:		
-общее	0,04 MNH ₂ OH·HCl	
-непрочно связанные (специфически сорбированные)	-	разность (1н. HCl – 1н. NH ₄ Ac) - 1M NaCH ₃ COO
-прочно связанные (окклюдируемые)	-	разность 0,04MNH ₂ OH·HCl - (1н. HCl - 1н. NH ₄ Ac - 1M NaCH ₃ COO)
4. Содержание металла, связанного с органическим веществом:		
-общее	30% H ₂ O ₂	
-непрочно связанные (комплексные)	-	разность 1% ЭДТА в 1н. NH ₄ Ac – 1н. NH ₄ Ac
- прочно связанные (хелаты)	-	разность 30% H ₂ O ₂ – 1% ЭДТА
5. Содержание металла, прочно связанного с силикатами	Вытяжка HF+HClO ₄ из остаточной фракции почвы	разность между общим содержанием элемента в почве и суммарным содержанием всех фракций, (кроме остаточной)

Все анализы выполнены в трехкратной аналитической повторности. Экспериментальный материал обработан методом дисперсионного, корреляционного и множественного регрессионного анализа с исключением незначимых членов уравнений регрессии (Доспехов, 1968).

Методика подготовки почв к анализу при удалении компонентов

Почва состоит из большого количества компонентов, которые в той или иной степени влияют на поглощение тяжелых металлов и на другие не менее важные свойства почв. Для определения роли того или иного почвенного компонента в поглощении металлов и в целях проверки селективности экстрагентов, используемых для определения связанных с ними ТМ, проводилось удаление карбонатов, органического вещества и несиликатных форм Fe. Данные компоненты являются основными поглотителями ТМ в почве.

Было взято по три образца почвы, из которых предварительно удалили

один из почвенных компонентов по следующим методам (Горбунов, 1974):

- удаление органического вещества проводится в фарфоровой чашке 30 % перекисью водорода. После двукратной обработки образца пергидролем последний оставляют на водяной бане на 2-3 часа для завершения реакции окисления. Когда образец посветлеет, его высушивают, затем растирают и подвергают дальнейшему анализу.

- для удаления карбонатов почва была обработана 1 н. HCl до прекращения кипения, затем 0,1-0,2 н. HCl. После разрушения карбонатов соляную кислоту и образовавшиеся соли необходимо отмыть 5-6 раз водой путем декантации. Как только почва начнет пептизироваться, отмывание солей и кислоты можно прекратить. Разрушение карбонатов производится в фарфоровой чашке. Если реакция кислоты с карбонатами будет протекать очень бурно, то интенсивность ее нужно уменьшить добавлением воды. Нецелесообразно добиваться полного отмывания, иначе возможны потери высокодисперсных частиц.

- полуторные оксиды удаляют при помощи обработки почвы реактивом Мера-Джексона. Используется дитионитовая вытяжка. В пробирку приливают 40 мл 0,3 М раствора лимоннокислого Na и 5 мл 1,0 М раствора NaHCO_3 . Содержимое пробирки перемешивают и нагревают на водяной бане до 80° , а затем добавляют 1 г сухого $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. После этого содержимое центрифужной пробирки размешивают стеклянной палочкой в течение 15 мин. Такая обработка проводится при температуре раствора $80-85^\circ$ (температуру поддерживали 90° для более интенсивного образования хлопьевидного осадка). В конце 15-минутной обработки добавляют 10 мл насыщенного раствора NaCl и нагревают на водяной бане в течение 5-10 мин до образования хлопьевидного осадка. После этого раствор центрифугируют в течение 5-10 мин при 3000 об/мин. Эту обработку полностью повторяют еще два раза.

После удаления различных почвенных компонентов в исследуемых образцах определялся фракционный состав соединений Cu, Zn и Pb методом Миллера и Тессьера и их общее содержание.

ГЛАВА 3. ФРАКЦИОННЫЙ СОСТАВ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ, СВИНЦА И ЦИНКА В ЧЕРНОЗАХ ОБЫКНОВЕННЫХ

3.1. Фракционный состав соединений меди, свинца и цинка в почве района Новочеркасской ГРЭС

Выбросы НчГРЭС составляют 1% от общего объема в Российской Федерации (РФ) и до 58% от объема выбросов в Ростовской области, из которых основная часть (99%) приходится на Новочеркасск и его окрестности (Виноградов, 1957, Государственный доклад., 1998, Закруткин, Шишкина, 1997). Новочеркасск по величине аэрозольных выбросов загрязняющих веществ включен в приоритетный перечень городов РФ с наиболее высоким уровнем загрязнения.

ОАО «Новочеркасская ГРЭС» расположена всего в 7,5 км на юго-восток от города. Почти 99 % выбросов попадает на жилые зоны, так как электростанция была построена без учёта розы ветров, а 10-километровая санитарно-защитная зона не соблюдается. Негативное влияние на экологическую ситуацию в городе и окружающих территориях усугубляется ещё и тем, что используемое на предприятии топливо, не отвечает экологическим требованиям.

Основными компонентами выбросов НчГРЭС являются зола, сернистый ангидрид, оксиды азота, сажа (свыше 30 т/год), фтористый водород (7 кг/год), пятиокись ванадия (около 8 т/год), оксиды железа (свыше 5 т/год) и тяжелых металлов (среди которых доминируют Cu, Zn и Pb), хромовый ангидрид (около 0,1 т/год) и др. В золе сохраняется до 85 % содержащихся в исходном угле химических элементов (Закруткин, Шкафенко, 1997). При сжигании топлива основная масса химических отходов элементов оказывается в составе аэрозолей, вследствие чего в летучей золе выбросов содержание тяжелых металлов в несколько раз больше, чем в сырье.

На основе данных по зонам воздействия нескольких крупных ГРЭС в центре России Л.К. Казаковым (1977) было установлено, что максимальные экологические нарушения в ландшафтах наблюдаются на расстоянии до 4 км от источника выбросов, в 4-8 км от электростанций лежит зона локальных очагов сильных нарушений, а в радиусе от 8 до 15 км – зона локальных очагов средней и слабой силы.

Согласно данным исследователей (Кизильштейн и др., 1990) в соответствии с розой ветров максимальному воздействию ТМ подвергается территория между пос. Донским, где расположена НчГРЭС, и городом Новочеркасском.

Оценка экологического состояния загрязненных почв сводится к выявлению не столько увеличения в них общего содержания металлов, сколько установлению изменений их подвижности. Механизмы процессов, объединяющих соединения металлов в почвенной гетерогенной системе, обуславливают прочность удерживания металлов, а, следовательно, миграцию и аккумуляцию их в почвах.

Благодаря методу последовательного фракционирования возможно оценить степень загрязнения почв и, тем самым, степень опасности загрязнения. Именно последовательное экстрагирование дает наиболее полное представление об основных формах ТМ в почвах. Также становится возможным обобщение данных и статистическая обработка анализов различных почвенных образцов, проведенных разными исследователями. Однако, ввиду недостатков самих экстрагентов и непосредственно схем фракционирования, могут наблюдаться явления как реадсорбции уже выделенного металла, изменения степени его окисления, так и неполного растворения фазы-носителя, либо, наоборот, излишнее неселективное растворение попутных геохимических фаз.

Для изучения фракционного состава соединений Cu, Zn и Pb были проанализированы исследуемые почвы методом Миллера (Miller et al., 1986) в модификации (Berti, Jacobs, 1996).

Результаты фракционного состава соединений Cu, Pb и Zn в исследуемых почвах по методу Миллера показали, что сумма фракций металлов близка с их общим содержанием в почве (табл. 3.1, 3.3, 3.4, 3.5). В незагрязненном черноземе обыкновенном, находящимся вдали от источника эмиссии, 55-85% от суммы фракций Cu, Zn и Pb сосредоточено в остаточной фракции, характеризующей связь металла с силикатами. Несмотря на то, что абсолютное содержание остаточной фракции ТМ остается самое высокое в почве, загрязнённой выбросами НчГРЭС, относительное содержание данной фракции снизилось до 35-55%.

При повышении общего содержания Cu, Pb и Zn в почве количество их подвижных соединений (водорастворимых, обменных и кислоторастворимых) возрастает от 2 до 12 раз, что приводит также к увеличению их относительного содержания. Наибольшее увеличение подвижности характерно для Zn.

В незагрязненных почвах содержание Cu, Pb и Zn в окристаллизованных соединениях Fe в основном выше, чем в аморфных формах. В загрязненных почвах эти различия возрастают.

3.1.1. Общее содержание меди, свинца и цинка в почвах района Новочеркасской ГРЭС

Для изучения общего содержания и фракционного состава соединений Cu, Zn и Pb были проанализированы почвы, находящиеся на разном расстоянии от НчГРЭС (1,6 и 15,0 км), расположенные по линии генерального направления ветров. Установлено, что почва, находящаяся на расстоянии 1,6 км от ГРЭС, подвержена активному влиянию загрязняющих веществ, выбрасываемых в процессе работы электростанции. На расстоянии 15 км от ГРЭС ее влияние на почву заметно ослабляется (табл. 3.1).

Проведенный анализ общего содержания ТМ показал, что уровень Pb,

Zn и Cu в исследуемой почве превышает ПДК на расстоянии 1,6 км от ГРЭС (табл. 3.1): Zn - в 1,1 раза, Cu - в 1,3 раза и Pb – в 2,1 раза. Содержание данных металлов на расстоянии 15 км от НЧГРЭС ниже ПДК и незначительно превосходит фоновый уровень и кларк для почв.

Для исследуемых почв – черноземов обыкновенных среднее значение содержания Zn равно 65 - 69 мг/кг с пределами колебаний 31 - 140 мг/кг (Хорошкин, 1971; Приваленко, 1995; Закруткин, Шишкина, 1997; Беляева, 2002; Приваленко, Безуглова, 2003). Это несколько выше кларкового содержания Zn в литосфере (50,0 мг/кг породы) и среднего его содержания в почвах земного шара (50,0 мг/кг почвы) (Ферсман, 1962; Виноградов, 1957).

Таблица 3.1

Общее содержание тяжелых металлов в 0-20 см слое почв района Новочеркасской ГРЭС (среднее с 2008 по 2013 гг.), мг/кг (совместно с Манджиевой С.С.)

Направление и расстояние от источника, км	Cu	Pb	Zn
1,6 СЗ	72	68	112
15,0 СЗ	42	28	87
НСР _{0,95}	3,8	3,9	4,5
ПДК¹	55	32	100
Фоновые значения для почв Новочеркаска ²	33	21	72
Кларк для почв ³	20	10	50

¹(Методические указания..., 1992; Гигиенические нормативы..., 2006)

²(Экология Новочеркаска, 2001)

³(Виноградов, 1957)

Среднее содержание Cu в черноземах обыкновенных определено на уровне 29,0-32,6 мг/кг (Хорошкин, 1979). Региональные оценки количества металла приведенные более 50 лет назад, составляют 15-40 мг/кг для черноземов (Акимцев и др., 1962; Владимиров, 1962; Ковальский, Андрианова, 1970).

Колебания в содержании Рb для черноземов обыкновенных – 8-78 мг/кг не превышают на большей территории 30 мг/кг. Среднее содержание металла в почвах 21 мг/кг, что выше кларка (10 мг/кг) и фонового значения Рb (13,2 мг/кг) для черноземов бывшего СССР (Свинец..., 1987).

В течение всего периода мониторинговых наблюдений (с 2000 по 2013 гг.) заметных различий по содержанию ТМ в почвах не выявлено, несмотря на различие в объемах выбросов НчГРЭС по годам (табл. 3.2, рис. 3.1). Наблюдается некоторое увеличение содержания Zn и Рb в почвах близлежащей площадки со временем. В течение 14 лет исследования, почвы данной площадки остаются загрязненными исследуемыми металлами.

Таблица 3.2

Выброс загрязняющих веществ НчГРЭС, т/год
(Экологический вестник Дона, 2004 – 2013 гг.)

Предприятие	Годы									
	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
ОАО «ОГК-2» НчГРЭС	703361	535991	75478	96746	84917	101302	93758	85322	77566	117086

Таким образом, установлено и статистически достоверное превышение общего содержания Cu, Zn и Рb над ПДК в черноземе обыкновенном, расположенном на расстоянии 1,6 км от НчГРЭС по линии преобладающего направления розы ветров. Количество исследуемых ТМ в черноземе обыкновенном, находящемся на удалении 15 км от источника эмиссии, близко их фоновому содержанию и не превышает величины ПДК данных металлов.

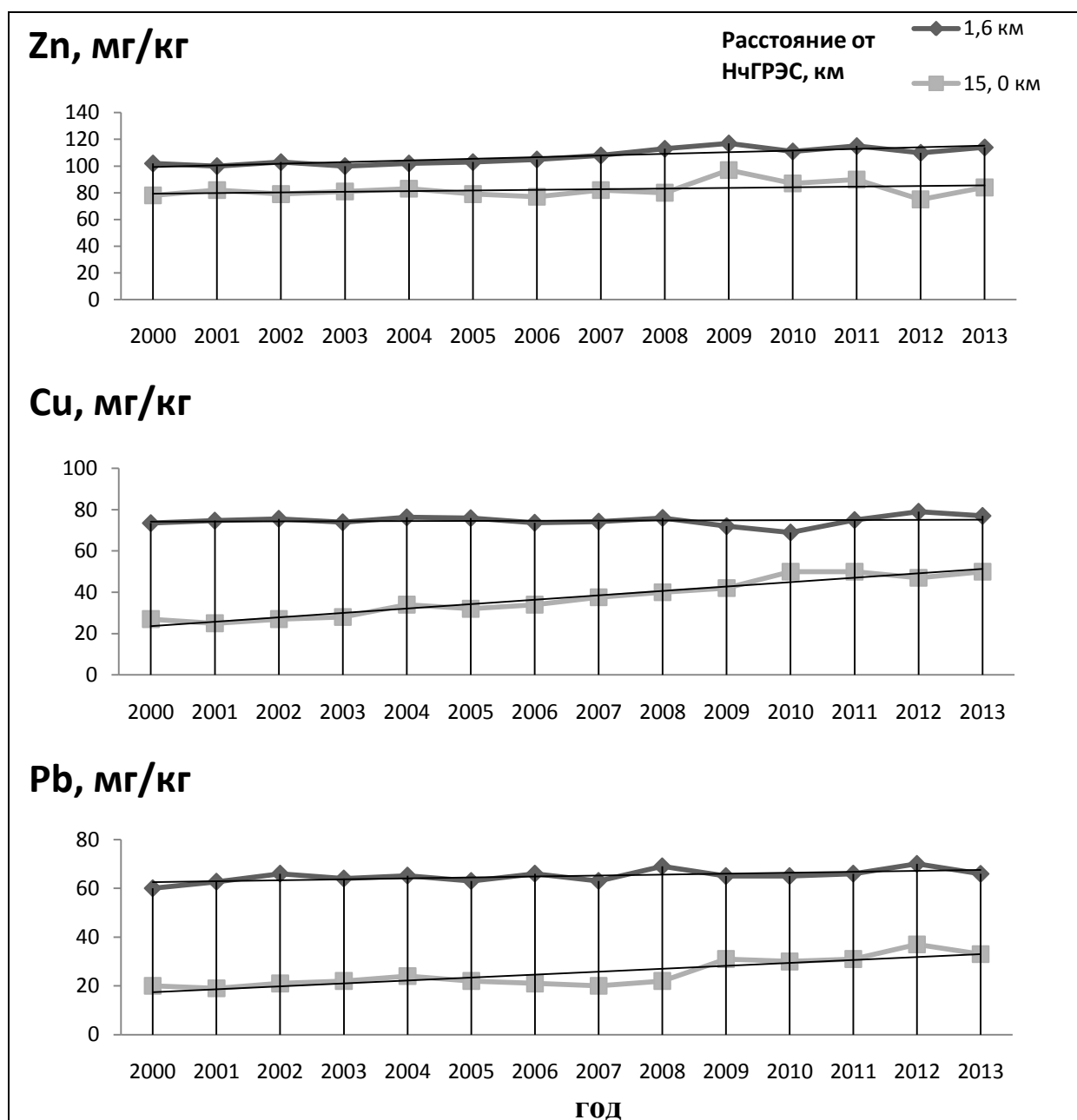


Рис. 3.1. Общее содержание Cu, Pb и Zn в черноземах обыкновенных мониторинговых площадок района НчГРЭС с 2000 по 2013 гг., мг/кг

3.1.2. Фракционирование меди из почв

Установлено (табл. 3.3, рис. 3.2), что в исследуемых почвах наибольшее количество Cu находится в остаточной фракции, связанной с алюмосиликатами.

Ионы ТМ, закрепленные в кристаллических решетках минералов,

наиболее прочно связаны с почвой, вследствие этого они трудно извлекаемы и менее всего доступны для растений и вовлечения в биологический кругооборот. В почве на расстоянии 15,0 км от НчГРЭС содержание остаточной фракции составляет 55%, тогда как в подверженной загрязнению, близко расположенной почве, доля остаточной фракции уменьшается в 1,6 раза и составляет 35%. Это может говорить о том, что при повышении содержания загрязняющих веществ увеличивается доля их подвижных соединений.

Высокой способностью поглощать металлы обладают глинистые минералы. Поглощение может проходить обменно и необменно. Отмечается (Ладонин, 2002), что содержание ТМ, прочно связанных с глинистыми минералами, может составлять 50-60%. При этом металлы могут проникать внутрь решетки минералов и замещать Al, или образовывать внутрисферные комплексы типа $ZnOH^+$ или $CuOH^+$ (Мотузова, 1999).

Методом синхротронной радиации доказана возможность замещения Al катионом Cu в октаэдрической структуре монтмориллонита (Минкина и др., 2013). Однако, процесс аккумуляции поступающих извне соединений ТМ кристаллическими решетками первичных и вторичных минералов, является чрезвычайно медленным и не играет существенной роли. И происходит в связи со способностью металлов изоморфно замещать ионы магния и алюминия, Данное утверждение подтверждается в других работах (Пампура и др, 1993; Переломов, Пинский, 2003; Жидеева и др., 2002).

Фракционное распределение Си в черноземе обыкновенном района НчГРЭС по методу Миллера в модификации Берти, Джекобс (Berti, Jacobs, 1996), мг/кг (n=9)

Расстояние от ГРЭС, км	Фракции								Сумма фракций
	Водорастворимая	Обменная	кислоторастворимая	связанная с Mn оксидами	связанная с органическим веществом	связанная с аморфным Fe	связанная с кристаллическим Fe	остаточная	
15,0	0,2±0,1	0,6±0,1	2,5±0,3	0,3±0,1	5,3±1,2	5,1±1,0	2,6±0,6	20,4±2,9	35,0±3,1
1,6	1,5±0,2	2,0±0,3	5,5±0,8	0,8±0,5	21,3±4,3	12,0±2,3	5,6±0,9	26,5±3,3	77,0±6,7

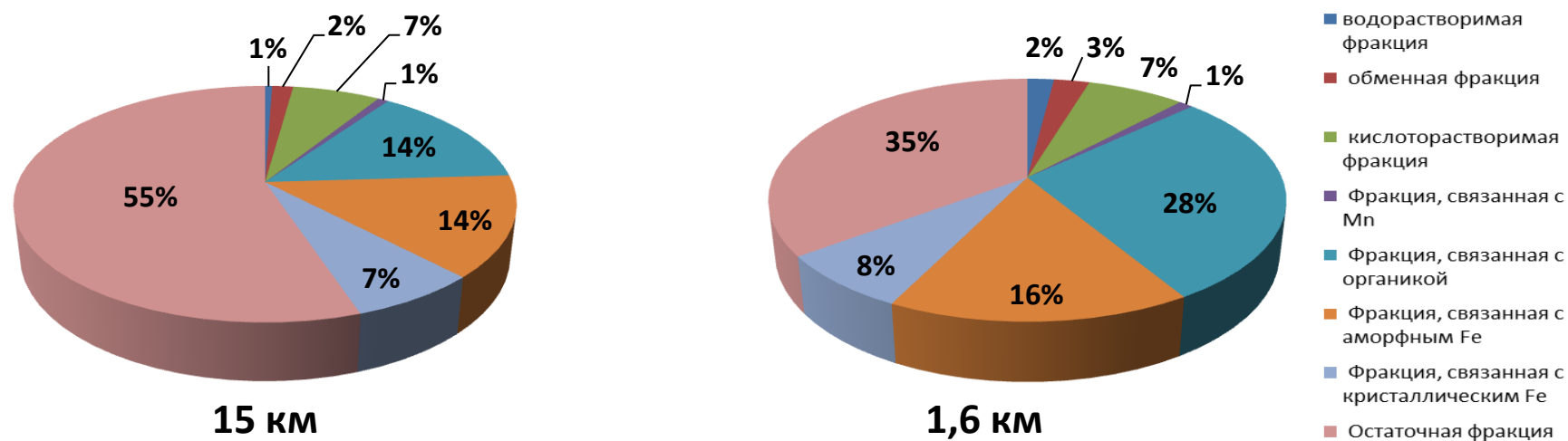


Рисунок 3.2. Распределение Си по фракциям по методу Миллера в модификации Берти, Джекобс (Berti, Jacobs, 1996) в черноземе обыкновенном, расположенном в 15 км и 1,6 км от НчГРЭС, % от суммы фракций

Относительное распределение Cu по фракциям соединений в незагрязненной почве следующее: остаточная >> связанная с органическим веществом \geq связанная с аморфными оксидами Fe > связанная с кристаллическими оксидами Fe \geq кислоторастворимая > обменная \geq связанная с Mn \geq водорастворимая.

Установлено, что сродство Cu зависит не только от состава фаз-носителей, но и от концентрации самого элемента в почве. Относительное распределение Cu по фракциям соединений в загрязненной почве следующее: остаточная > связанная с органическим веществом > связанная с аморфными оксидами Fe > связанная с кристаллическими оксидами Fe >кислоторастворимая > обменная > водорастворимая > связанная с Mn.

В незагрязненном черноземе при низкой концентрации ионов Cu значительная и равная доля металла связывается с аморфными формами Fe и с органическим веществом.

При увеличении содержания меди в почве большая ее часть закрепляется в органическом веществе. Так, в незагрязненной почве содержание Cu, связанной с органическим веществом, составляет 5,3 мг/кг, тогда как на близлежащей к НчГРЭС площадке содержание данной фракции увеличивается в 4 раза (21,3 мг/кг) и примерно соответствует доли доминирующей остаточной фракции металла (табл. 3.3). Это может указывать на сродство Cu к органическим комплексам, особенно явно проявляющемся при загрязнении почв.

Физическими методами анализа подтверждена оргонофильность Cu (McBride, 1989) на основе высоких значений констант устойчивости этого металла в соединениях с органическими лигандами (Лурье, 1979). В гумусовых горизонтах основная доля техногенной Cu связана с органическими соединениями (Водяницкий, 2008).

Следующая после фракции, связанной с органическим веществом, по относительному и абсолютному содержанию идет фракция Cu, связанная с аморфным Fe. Наблюдается увеличение в 2,3 раза доли этой фракции

металла в почве, расположенной вблизи источника эмиссии по сравнению с почвой, отдаленной от ГРЭС на 15 км (табл. 3.3).

Большую роль в фиксации ТМ играют гидроксиды (Mellis, Casagrande, Cruz, 2003). Возможна сорбция металлов гидроксидами в количествах, превышающих ЕКО, даже на поверхностях с положительным зарядом. На взаимодействие ТМ с оксидами и гидроксидами Fe влияют различные факторы: состав и строение оксидов, характер их связи с ТМ, химические свойства самих металлов, pH почв.

Отмечается, что адсорбционная емкость свежесажженных гидрооксидов выше, чем кристаллических, при этом адсорбция металлов препятствует кристаллизации аморфных гидрооксидов (McBride, 1981; Яковлев и др., 2008). Адсорбционная емкость гидроксидов Fe выше, чем Al. Емкость катионного обмена аморфного $\text{Fe}(\text{OH})_3$ составляет 160 мкМ/г, аморфного $\text{Al}(\text{OH})_3$ - 50 мкМ/г, бернессита (MnO_2) - 230 мкМ/г (Brummer et al., 1983). Свежесажженный слой полимерных ионов образуется на поверхности свежесажженного гидроксида. Ионы Cu, сорбированные поверхностью гидроксида, могут со временем переходить в окклюдированное состояние. Механизм окклюзии заключается в захвате твердофазных оксидов микроэлементов при осаждении гидроксидов Fe и Al таким образом, что соединения окклюдированного микроэлемента оказывается внутри другой твердой фазы.

Cu, связанная с кристаллическим Fe, в незагрязненном черноземе составляет 7% по относительному содержанию. Прослеживается тенденция к его накоплению в условиях загрязнения (8%) (рис. 3.2). Установлено (Пинский, 1992; Водяницкий, Добровольский, 1998), что окристаллизованные частицы оксидов и гидроксидов Fe и Mn принимают основное участие в прочном закреплении ТМ в различных почвах. Способность к прочному закреплению ТМ окристаллизованными частицами оксидов и гидроксидов Fe следует признать общей закономерностью для почв разного генезиса. Предполагается, что ТМ

закрепляются в необменной форме путем хемосорбции в результате вытеснения двухвалентным катионом металла двух ионов H^+ , входящим в ОН- или $ОН_2$ -группы на поверхности оксидов.

Содержание металла во фракции, связанной с оксидами марганца, составляет не более 1% от суммы фракций в незагрязненной и загрязненной почвах. Несмотря на высокую активность оксидов Mn в поглощении металлов в почвах (Водяницкий, 2005), их роль в закреплении металлов в карбонатных черноземах незначительна в связи с низким содержанием.

Относительная доля кислоторастворимой фракции при увеличении содержания Cu в почве не изменилась (рис. 3.2), при этом абсолютное количество металла в данной фракции увеличилось более чем в 2 раза (табл. 3.3).

Фракция обменных ионов Cu, к которой можно отнести и водорастворимую Cu, составляет 0,8% в незагрязненной почве и увеличивается в 4,4 раза на загрязненной площадке (3,5%) (рис. 3.2). Это может указывать на то, что при повышении уровня загрязнения в первую очередь возрастает количество наиболее подвижных ионов Cu.

3.1.3. Фракционирование свинца из почв

Состав соединений Pb в почвах широко варьирует, что объясняет различие его биологической доступности в геохимических ландшафтах. Pb в почвах является не только халькофилом и органофилом в гумусированных горизонтах почвы, а также сидерофилом и манганофилом в слабогумусированных горизонтах (Водяницкий, 2008). Выявленное распределение свинца по фракциям в исследованных почвах отвечает данным положениям (табл. 3.4, рис. 3.3).

Фракционное распределение Pb в черноземе обыкновенном района НчГРЭС по методу Миллера в модификации Берти, Джекобс (Berti, Jacobs, 1996), мг/кг (n=9)

Расстояние от ГРЭС, км	Фракции								Сумма фракций
	водорастворимая	Обменная	кислоторастворимая	связанная с Mn оксидами	связанная с органическим веществом	связанная с аморфным Fe	связанная с кристаллическим Fe	остаточная	
15,0	0,4±0,1	0,6±0,1	1,6±0,3	0,9±0,4	2,0±0,3	1,2±0,2	1,8±0,4	16,6±3,8	26,6±2,0
1,6	1,2±0,1	2,4±0,5	8,0±1,3	1,4±0,5	17,4±3,7	7,5±1,5	3,4±0,6	23,7±5,3	67,2±6,9

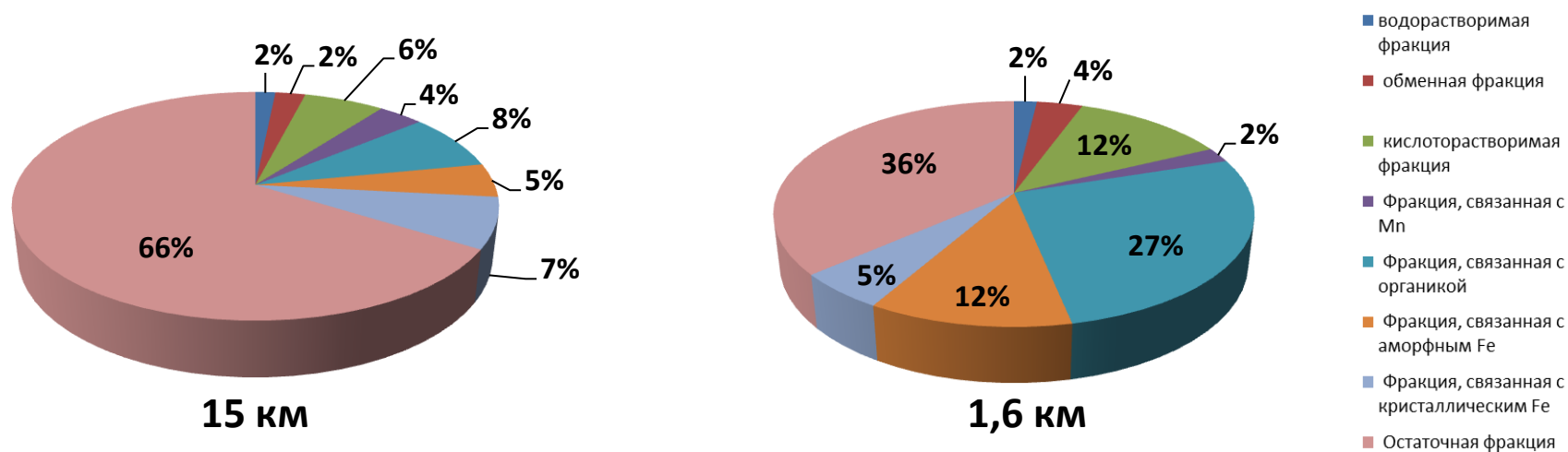


Рисунок 3.3. Распределение Pb по фракциям по методу Миллера в модификации Берти, Джекобс (Berti, Jacobs, 1996) в черноземе обыкновенном, расположенном в 15 км и 1,6 км от НчГРЭС, % от суммы фракций

Относительное распределение Рb по фракциям соединений в незагрязненной почве следующее: остаточная >> связанная с органическим веществом > связанная с кристаллическими оксидами Fe > кислоторастворимая \geq связанная с аморфными оксидами Fe > связанная с Mn \geq обменная > водорастворимая.

При загрязнении доля металла, связанного с аморфными формами Fe, превышает его количество в окристаллизованных соединениях Fe. В отношении других исследованных форм вышеуказанные закономерности в распределении металла сохраняются: остаточная > связанная с органическим веществом > кислоторастворимая \geq связанная с аморфными оксидами Fe > связанная с кристаллическими оксидами Fe > обменная > связанная с Mn > водорастворимая.

Наибольшее количество ионов Рb находится в остаточной фракции, связанной с алюмосиликатами. На отдаленной от источника загрязнения площадке Рb, находящийся в остаточной фракции, составляет 66% от суммы фракций, тогда как на площадке, приближенной к ГРЭС, доля данной фракции металла уменьшается в 1,8 раза и составляет 36% (рис. 3.3).

Одновременно с относительным уменьшением доли металла в остаточной фракции происходит увеличение относительного содержания фракций, связанных с оксидами Fe и Mn, карбонатами и, особенно, органическим веществом. При этом особенно заметно увеличивается (в 6,3 раза) фракция, связанная с аморфным железом (табл. 3.4). В то же время доля Рb, связанного с кристаллическим железом, при загрязнении увеличивается не столь заметно, в 1,9 раза (табл. 3.4).

Относительное содержание фракции, связанной с органическим веществом, на площадке, подверженной влиянию НчГРЭС, возрастает более чем в 3 раза, по сравнению с отдаленной площадкой (с 8% до 27%) (рис. 3.3). Большая роль органических веществ в закреплении внесенных ионов свинца вызвано высокой способностью ТМ к образованию

внутрикомплексных соединений (хелатов). Свинец преимущественно хелатируется функциональными группами ароматических колец, формируя бидентантные комплексы (Manseau, Marcus, Tamura, 2002).

Содержание обменных и водорастворимых форм Pb в загрязненной почве увеличивается в 3,6 раза по абсолютному содержанию, тогда как в процентном соотношении разница не столь заметна (табл. 3.4, рис. 3.3).

3.1.4. Фракционирование цинка из почв

Как микроэлемент цинк участвует в биохимических процессах в живых организмах, но может стать токсичным при избыточном содержании (Водяницкий, 2008).

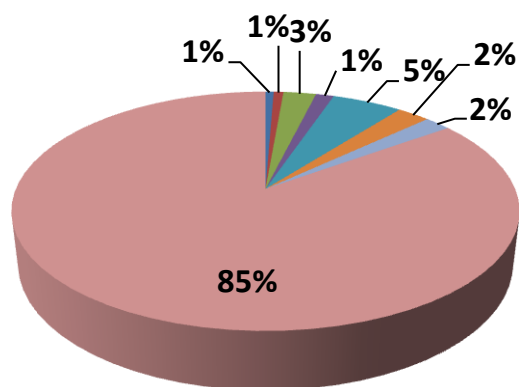
Установлено, что наибольшее количество Zn в исследуемом черноземе обыкновенном сосредоточено в остаточной фракции, что соответствует литературным данным (Ладонин, Пляскина, 2003). Причем, его содержание в алюмосиликатах в незагрязненных почвах самое высокое по сравнению с другими рассматриваемыми металлами (68,3 мг/кг), что соответствует 85% металла от его общего содержания. Количество металла в других исследуемых фракциях незначительно (табл. 3.5, рис. 3.4).

В почвах с интенсивной техногенной нагрузкой происходит более выраженная дифференциация металла по фракциям соединений, что соответствует следующей закономерности: остаточная >> кислоторастворимая > связанная с аморфными оксидами Fe > обменная > связанная с органическим веществом > связанная с кристаллическими оксидами Fe > связанная с Mn = водорастворимая.

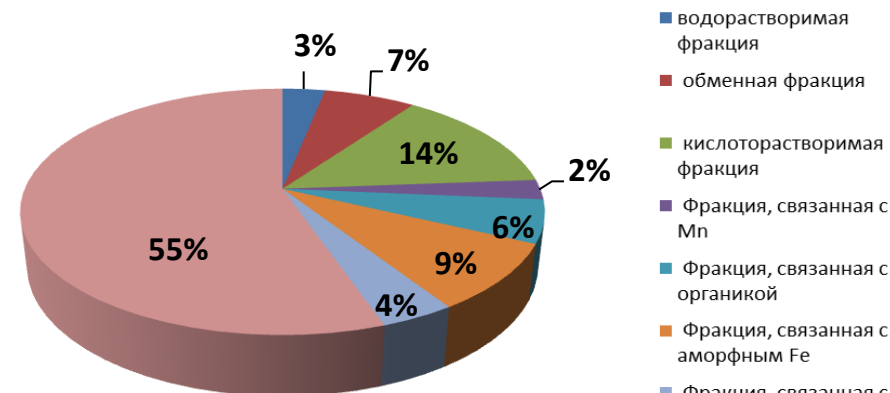
Zn более склонен к взаимодействию с минеральными почвенными компонентами, что подтверждается данными других исследователей (Кошелева и др., 2002; Ладонин, Пляскина, 2003; Ладонин, Карпухин, 2003; Минкина и др., 2006, 2008).

Фракционное распределение Zn в черноземе обыкновенном района НчГРЭС по методу Миллера в модификации Берти, Джекобс (Berti, Jacobs, 1996), мг/кг (n=9)

Расстояние от ГРЭС, км	Фракции								Сумма фракций
	водорастворимая	обменная	кислоторастворимая	связанная с Mn оксидами	связанная с органическим веществом	связанная с аморфным Fe	связанная с кристаллическим Fe	остаточная	
15,0	0,5±0,1	0,6±0,1	2,0±0,2	1,1±0,3	4,3±0,9	2,0±0,4	1,6±0,3	68,3±12,3	82,4±8,0
1,6	3,4±0,2	7,3±2,1	15,0±3,9	2,8±0,5	6,1±1,3	9,5±2,2	4,2±0,6	59,7±9,6	99,0±9,7



15 км



1,6 км

Рисунок 3.4. Распределение Zn по фракциям по методу Миллера в модификации Берти, Джекобс (Berti, Jacobs, 1996) в черноземе обыкновенном, расположенном в 15 км и 1,6 км от НчГРЭС, % от суммы фракций

Содержание металла в органическом веществе составляет 5% и практически не меняется с ростом загрязнения (рис. 3.4).

Хорошо выраженной является фракция цинка, связанного с несиликатными соединениями железа, то есть цинк достаточно сильно адсорбируется на поверхности оксидов и гидроксидов железа. Количество Zn во фракции кристаллического железа меньше, чем аморфного как в нативных, так и в загрязненных почвах (в 1,25-2,6 раза по абсолютному содержанию) (табл. 3.5).

При загрязнении увеличивается содержание как Zn, связанного с аморфным Fe (в 4,7 раза), так и Zn, связанного с кристаллическим Fe (в 2,6 раза) (табл. 3.5), доля этих фракций увеличивается в 4,5 и 2 раза, соответственно (рис. 3.4). Содержание Zn во фракции, связанной с оксидами Mn, при загрязнении увеличивается в 2,5 раза (табл. 3.5).

Наибольшее увеличение Zn (в 7,5 раз) при техногенной нагрузке характерно для фракции, связанной с карбонатами (табл. 3.5). Самое высокое сродство к карбонатам из исследуемых металлов обнаружено у Zn.

Главное отличие Zn от других исследуемых металлов заключается в том, что при загрязнении значительная его часть закрепляется за счет ионного обмена, поэтому Zn менее прочно закреплен в почве. Так, в незагрязненной почве доля обменных и водорастворимых форм Zn составляет 2%, в загрязненной почве она увеличивается в 5 раз и составляет 10% от суммы фракций металла в почве (рис. 3.4).

Таким образом, под влиянием аэрозольных выбросов НчГРЭС существенно увеличивается общее содержание металлов и количество всех образуемых ими форм в почвах, прилегающих к источнику эмиссии. С ростом техногенной нагрузки на почву во всех фракциях ТМ возрастает относительное содержание того элемента, нахождение которого в составе данной фракции является наиболее предпочтительным, исходя из сродства элемента к определенным типам реакционных центров и способности

вытеснять в раствор или не давать закрепиться ионам других элементов. Например, загрязнение почв приводит к нарушению соотношения различных по прочности связи соединений металлов с несиликатными соединениями Fe в направлении увеличения их менее устойчивых форм. Это объясняется тем, что большая часть металлов при техногенном загрязнении связана с аморфными соединениями Fe. Выявлено ведущее значение органических веществ в удерживании внесенных Cu и Pb.

3.2. Фракционный состав соединений меди, свинца и цинка в почве модельного эксперимента

Информация о способности почв поглощать ТМ и распределять их между почвенными компонентами может быть получена не только на основе анализов техногенно загрязненных почв, но и в лабораторных опытах. Для суждения об исходном составе соединений ТМ в черноземе обыкновенном и его трансформации при различных техногенных нагрузках была проанализирована почва целинного участка заповедной степи, искусственно загрязненная солями Cu, Pb и Zn.

Изучен фракционный состав исследуемых металлов в черноземе обыкновенном при его искусственном загрязнении ацетатами меди, цинка и свинца в дозе 300 мг/кг и 2000 мг/кг. Использование разных доз внесения металлов при искусственном загрязнении дает возможность проследить за откликом почвенной системы при меняющейся техногенной нагрузке, сопоставить результаты, получаемые при естественном и искусственном загрязнении почв и прогнозировать прочность удерживания металлов почвой на разных уровнях загрязнения. Применение высоких доз загрязняющих веществ (2000 мг/кг металла) позволяет выявить механизмы их трансформации в почве. Этому способствует проведение опыта в контролируемых условиях, когда нивелируется роль природных факторов.

Методом Миллера установлено, что в исходном незагрязненном

черноземе обыкновенном Cu, Pb и Zn имели следующее распределение по формам соединений (табл. 3.6): остаточная > связанная с органическим веществом > связанная с кристаллическими оксидами Fe > связанная с аморфными оксидами Fe > связанная с карбонатами > связанная с Mn > обменная > водорастворимая.

3.2.1 Фракционный состав меди в почве модельного опыта

Известно, что медь проявляет сродство к органическому веществу почв. На почве, неподверженной загрязнению, наибольшее количество Cu по методу Миллера сосредоточено в остаточной фракции.

При загрязнении доля соединений Cu, связанных с органическим веществом, превышает долю металла в составе силикатов (рис. 3.5). Причем, с увеличением загрязнения различия между данными фракциями становятся более заметными.

Содержание Cu, связанной с органическим веществом, в загрязнённых образцах почвы увеличивается по сравнению с незагрязненным образцом с 11% до 29% (рис. 3.5).

Содержание фракции, связанной с оксидами Fe и Mn, возрастает наиболее заметно на дозе 300 мг/кг почти в 2 раза по сравнению с незагрязненной почвой, тогда как при более высоком загрязнении разница не столь существенна (рис. 3.5).

Содержание кислоторастворимой фракции выше содержания обменной фракции Cu в 3-5 раз в исходной почве (табл. 3.6). При загрязнении наблюдается увеличение степени подвижности металла, что выражается в росте относительного содержания обменной и связанной с карбонатами фракций (рис. 3.5).

Фракционный состав соединений ТМ в черноземе обыкновенном модельного опыта по методу Миллера в модификации Берти, Джекобс (Berti, Jacobs, 1996), мг/кг (n=9)

Доза внесения, мг/кг	Фракции									Общее содержание
	водораст воримая	обменная	Кислото раствори мая	связанна я с Mn оксидам и	связанная с органическ им веществом	связанная с аморфным Fe	связанная с кристалличе ским Fe	остаточная	Сумма	
Cu										
без внесения	0,1±0,1	0,1±0,1	0,3±0,1	0,4±0,1	5,1±1,1	3,2±0,2	4,2±0,4	27,5±4,5	41,0±3,1	44,0±3,6
300	0,2±0,1	2,7±0,5	36,9±4,1	13,8±2,1	91,9±8,8	61,6±5,6	42,9±6,1	87±7,9	337,0±23,7	343,0±21,1
2000	9,4±1,5	27,2±3,4	69,1±5,5	68,2±4,9	592,7±20,1	246,2±19,8	106,5±10,2	899,7±39,2	2019,0±48,0	2049,0±44,1
Pb										
без внесения	0,1±0,1	0,2±0,1	0,4±0,1	0,30±0,1	3,8±0,9	1,9±0,3	3,5±0,3	15,7±2,4	26,0±3,1	28,0±2,2
300	0,1±0,1	2,2±0,2	53,5±5,6	12,9±1,4	95,8±4,2	38,6±2,3	29,3±1,7	109,7±8,3	342,0±31,3	332,0±26,4
2000	4,1±0,1	9,0±1,3	25,8±3,1	13,8±1,2	655,0±29,1	203,7±11,1	86,6±08,7	1023,9±48,0	2022,0±58,1	2031±60,1
Zn										
без внесения	0,1±0,1	0,6±0,2	1,7±0,2	1,0±0,2	8,9±1,1	2,8±0,4	7,2±0,5	57,7±6,8	80,0±7,1	83,0±6,9
300	1,1±0,3	7,9±0,7	19,8±1,9	8,9±0,7	22,5±2,5	52,7±8,9	29,8±4,7	217,3±20,6	360,0±20,1	378,0±21,9
2000	18,0 ±2,1	78,0±5,6	110,0±8,9	18,7±1,3	125,4±13,1	281,3±21,1	158,4±12,4	1267,2±32,1	2057,0±57,9	2079,0±55,0

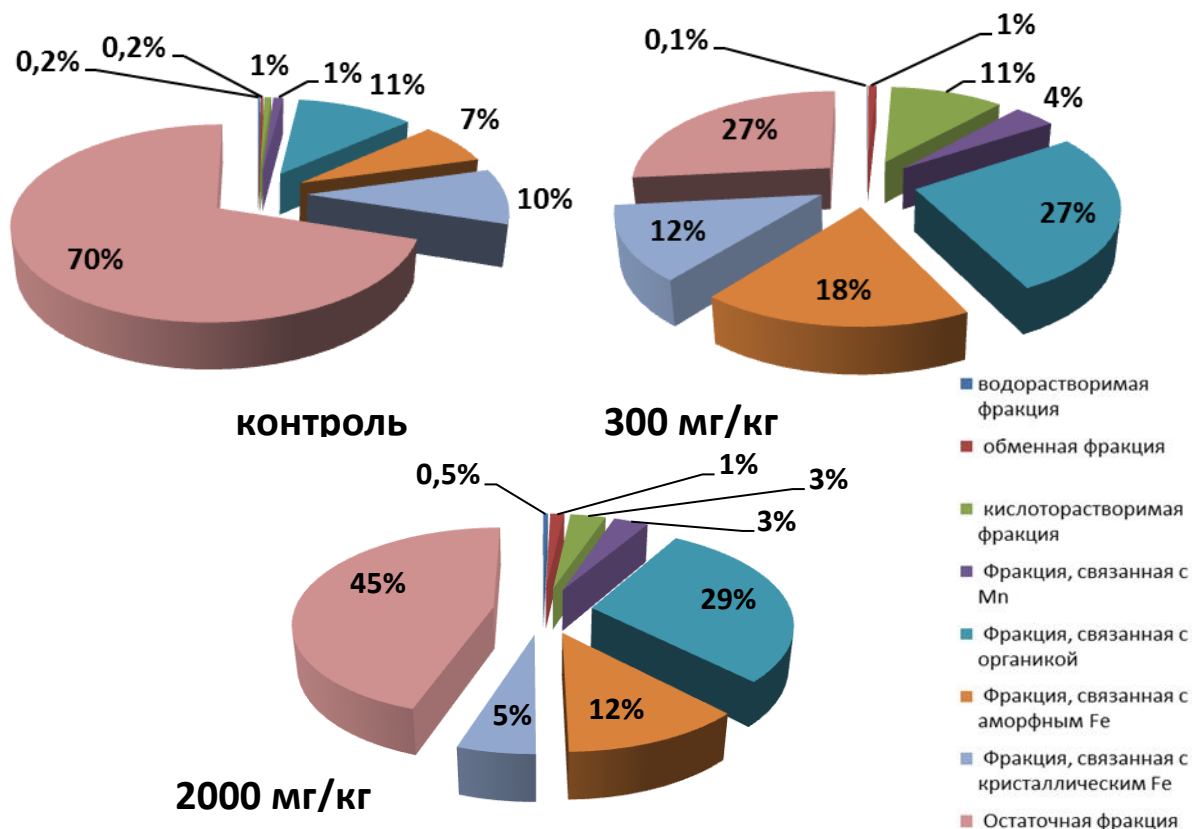


Рис. 3.5. Распределение Cu по фракциям в незагрязненном и загрязненном черноземе обыкновенном, полученное методом Миллера, % от суммы фракций

3.2.2 Фракционный состав свинца в почве модельного опыта

В работах многих авторов отмечается склонность свинца накапливаться в органическом веществе почвы, а также сродство к железу и марганцу (Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989; Плеханова и др., 2001; Adriano, 2001). Выявлены изменения в распределении соединений Pb на вариантах с дозой внесения металла в почву 300 и 2000 мг/кг (рис. 3.6).

С увеличением концентрации металла в почве растет его накопление во фракции, связанной с органическим веществом и уменьшается относительное содержание в остаточной фракции. Это, по-видимому, объясняется недоизвлечением металла из предшествующих фракций при высоком его содержании в почве. Значение содержания Pb во фракции,

связанной с оксидами Fe-Mn, на незагрязненном образце и всех дозах внесения различается не более, чем на 9% (рис. 3.6).

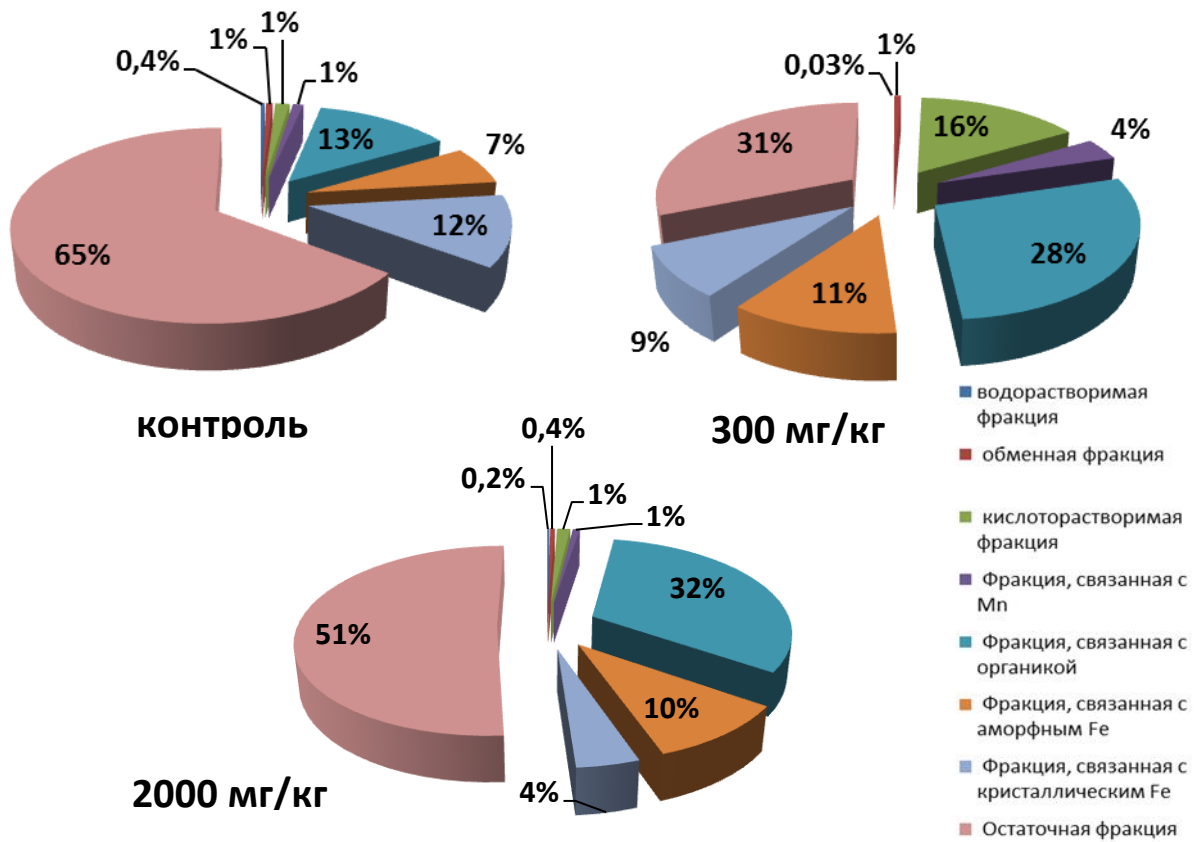


Рис. 3.6. Распределение Pb по фракциям в незагрязненном и загрязненном черноземе обыкновенном, полученное методом Миллера, % от суммы фракций.

Отмечается увеличение в 2-2,5 раза относительного содержания Pb на загрязненной почве во фракции, связанной с органическим веществом, что говорит о возрастании роли органического вещества в поглощении ТМ при загрязнении почв (рис. 3.6). В целом, наблюдаются схожие закономерности в распределении как Pb, так и Cu по формам соединений на исходной почве и в почвах при искусственном загрязнении.

3.2.3 Фракционный состав цинка в почве модельного опыта

Большая часть металла в незагрязненной почве сосредоточена в остаточной фракции. Содержание Zn в органической фракции меньше, чем Cu и Pb, что согласуется с их комплексообразующей способностью, которая убывает в ряду: $Pb \geq Cu > Zn$ (Пинский и др., 2013; Соколова, Трофимов, 2009). Причем количество обменных форм на контроле превышает количество связанных с карбонатами.

При загрязнении почвы Zn происходит следующее распределение металла по фракциям (рис. 3.7): резкое увеличение относительного содержания Zn в обменной фракции в 2-5 раз; во фракции, связанной с карбонатами – в 2,5 раз; во фракции, связанной с Fe-Mn оксидами - в 1,7-1,9 раз.

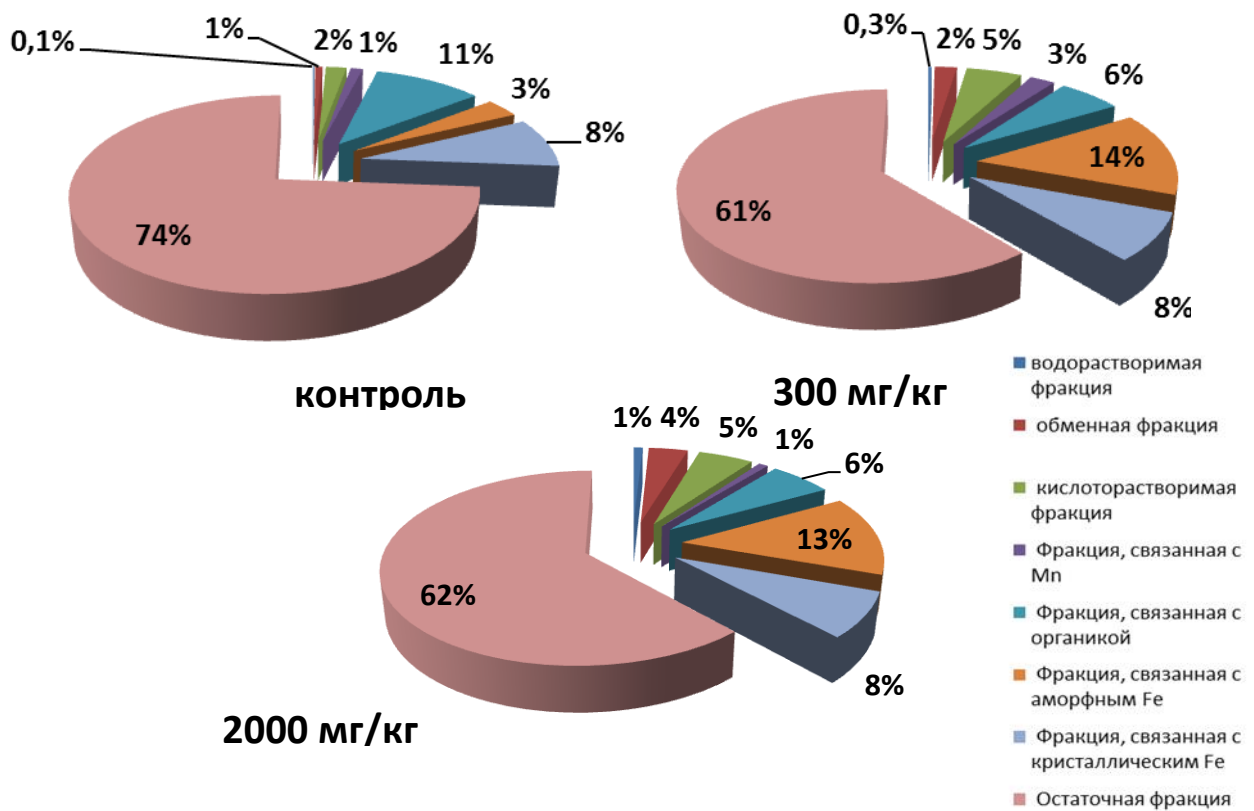


Рис. 3.7. Распределение Zn по фракциям в незагрязненном и загрязненном черноземе обыкновенном, полученное методом Миллера, % от суммы фракций

Увеличение Zn в обменной фракции при наличии загрязнения отмечалось многими авторами (Ладонин, 1995; Обухов, Ефремова, 1988; Плеханова и др., 2001). Также следует отметить более высокое содержание наиболее подвижных обменных форм металла в незагрязненной почве по сравнению с Cu и Pb, что говорит о большой подвижности и доступности этого металла в почвах. Основными компонентами в поглощении Zn в условиях загрязнения являются карбонаты и Fe-Mn оксиды.

Таким образом, при загрязнении почвы ацетатами Cu, Zn и Pb в дозе 300 мг/кг и 2000 мг/кг наблюдаются более заметные различия в перераспределении металлов по формам соединений по сравнению с загрязненной почвой импактной зоны НчГРЭС. Активное взаимодействие Cu и Pb, внесенных в дозе 300 мг/кг, с органическим веществом и аморфными оксидами Fe приводит к резкому возрастанию образуемых с данными компонентами соединений металлов над остаточной фракцией. С ростом загрязнения ТМ накапливаются в составе компонентов собственно почвенного происхождения, в связи с чем, относительное их содержание в первичных минералах уменьшается.

Особенно явно проявляется сродство Cu и Pb к органическому веществу на дозе 2000 мг/кг. Так, распределение соединений Cu и Pb при загрязнении имеет следующую последовательность: остаточная > связанная с органическим веществом > связанная с аморфными оксидами Fe > связанная с кристаллическими оксидами Fe > связанная с карбонатами > связанная с Mn > обменная > водорастворимая.

Zn более всего из изучаемых металлов закреплен во фракции первичных и вторичных минералов (62-74%). В незагрязненной почве весомый вклад в закрепление Zn вносит органическая фракция, однако при загрязнении последовательность в накоплении форм металла меняется и основным компонентом, сорбирующим Zn, становятся несиликатные соединения Fe (после остаточной фракции). При всех уровнях загрязнения последовательность в накоплении форм металла не меняется и отвечает

следующему убывающему ряду: остаточная фракция > связанная с аморфными оксидами Fe > связанная с кристаллическими оксидами Fe > связанная с органическим веществом > связанная с карбонатами > обменная > связанная с Mn > водорастворимая.

Следует отметить, значительный рост соединений ТМ в первых двух наиболее подвижных фракциях. Так, содержания металлов в обменной фракции увеличилось от 8 до 140 раз. Наибольшее увеличение характерно для Zn. Рост количества ТМ в карбонатной фракции составил от 6 до 230 раз. Максимальное возрастание отмечено в случае загрязнения почвы Си.

ГЛАВА 4. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МЕТОДОВ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ЧЕРНОЗЕМАХ ОБЫКНОВЕННЫХ

4.1. Сопоставление результатов по формам соединений меди, свинца и цинка в почве, полученных разными методами последовательного фракционирования

В настоящее время используется множество схем последовательного фракционирования, что определяет необходимость выявления особенностей действия различных экстрагентов на основные фазы носители ТМ и проведения сравнительного анализа на почвах, различающихся по содержанию и составу таких фаз (Плеханова, Бамбушева, 2010).

Методы, разработанные для изучения объектов с определенными свойствами, переносятся на объекты с другими свойствами. Другой проблемой является невозможность обеспечения полностью селективного выделения фракций ТМ. Это приводит к сложностям при сравнении результатов, полученных разными методами (Ладонин, Карпужин, 2003). Хотя процедура последовательной экстракции имеет и ряд других недостатков (неполное растворение фаз носителей, растворение второстепенных геохимических фаз, неполное удаление растворенного металла за счет реадсорбции, переосаждения или изменения степени окисления элемента). Несмотря на указанные недостатки, методы химического фракционирования способны разделять соединения ТМ по их связи с почвенными компонентами и широко используются в почвоведении (Плеханова, Бамбушева, 2010).

Был проведен сравнительный анализ данных фракционного состава Cu, Pb и Zn в почвах мониторинговых площадок и модельного опыта, полученных по методам Миллера (Miller et al., 1986) в модификации (Berti,

Jacobs, 1996) и Тессьера (Tessier et al., 1979). Используемые методы позволяют выделить фракции ТМ, связанные с определенными почвенными компонентами (табл. 4.1).

Таблица 4.1

Экстрагенты для фракционирования соединений ТМ

Метод	Водорастворимые	Обменные	Кислорастворимые или связанные с карбонатами	Связанные с Mn оксидами	Связанные с органикой	Связанные с аморфными оксидами Fe	Связанные с кристаллическими оксидами Fe	Связанные с Mn и Fe	Остаточная фракция
Miller, 1986 в модификации (Berti, Jacobs, 1996)	Бидис. вода	0,5 М Ca(NO ₃) ₂ pH7 (доведен CaO)	0,44 М CH ₃ COOH + 0,1 М Ca(NO ₃) ₂	0,1 М NH ₂ OH·HCl + 0,01 М HNO ₃	0,1 М Na ₄ P ₂ O ₇	0,175 М (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ + 0,1 МН ₂ C ₂ O ₄ (реактив Гамма)	0,175 М (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ + 0,1 МН ₂ C ₂ O ₄ (ультрафиолет)	—	Остаток после предыдущих обработок
Tessier, Campbell, Bisson, 1979	—	1 М MgCl ₂	1 М CH ₃ COONa + CH ₃ COOH	—	30% H ₂ O ₂ + HNO ₃ , pH 2, затем 3,2 М CH ₃ COONH ₄	—	—	0,04 М NH ₂ OH·HCl в 5% CH ₃ COONH ₄	Остаток после предыдущих обработок

Оба метода предусматривают последовательную обработку одной навески почвы различными экстрагентами, которые достаточно селективно взаимодействуют с конкретными почвенными компонентами или оказывают влияние на определенную форму связи ТМ с ними, вследствие этого ионы ТМ переходят в раствор и определяются методом ААС. Во всех методах фракционирования предусмотрено извлечение соединений ТМ, непрочно и прочно связанных с почвенными компонентами.

4.1.1. Обменная фракция тяжелых металлов

В методе Миллера водорастворимая и обменная фракции выделяются отдельно, тогда как у Тессьера выделяется только обменная фракция (табл. 4.1). Для сопоставления результатов по двум методам фракционирования были суммированы первые 2 фракции метода Миллера – водорастворимая и обменная фракция, и представлены в качестве обменной.

На незагрязненных почвах объединение фракций по методу Миллера не сильно сказывается на результатах. Абсолютное содержание обменных соединений Cu, Pb и Zn по обоим методам в черноземе обыкновенном района НчГРЭС практически одинаковое (табл. 4.2, 3.1-3.4).

Содержание обменной фракции Cu, извлеченной методом Тессьера из незагрязнённой почвы модельного опыта, несколько выше, чем при извлечении методом Миллера (0,2 мг/кг по сравнению с 0,4 мг/кг) (табл. 3.4, 4.2), что объясняется более высокой концентрацией и диспергирующей способностью экстрагента $MgCl_2$.

Обменная фракция Pb в незагрязненных почвах района НчГРЭС при экстракции методом Миллера выше в 3,3 раза, чем при экстракции методом Тессьера (табл. 3.2, 4.2). Следует отметить, что 1 М раствор хлорида магния является термически устойчивой солью. При определении содержания металлов методом ААС на горелке прибора образуется корка хлорида, которая изменяет форму факела и приводит к возникновению ошибки. Кроме того, при высокой концентрации солевого раствора возникает неселективное поглощение, которое не всегда можно учесть с помощью корректора фона (Ильин, 1991).

На загрязненной почве содержание металлов в обменной фракции по методу Миллера больше, чем по методу Тессьера, что очевидно может быть связано с увеличением количества водорастворимых соединений Cu, Pb и Zn (табл. 4.2, 3.1-3.4).

Фракционный состав ТМ в черноземах обыкновенных района НчГРЭС и модельного опыта по методу Тессьера (Tessier et al., 1979), мг/кг (n=9)

Расстояние от НчГРЭС; доза внесения металла	Фракции					
	обменная	связанная с карбонатами	связанная с Fe- Mn оксидами	связанная с органическим веществом	остаточная	Сумма фракций
Cu						
15 км	1,0±0,1	3,5±0,2	9,0±1,1	8,7±1,5	14,8±2,2	37,0±4,9
1,6 км	2,3±0,2	6,0±1,4	23,4±3,3	25,2±3,8	18,3±3,1	75,2±7,9
без внесения	0,4±0,1	1,2±0,3	10,0±2,2	16,1±4,3	17,3±2,4	45,0±5,4
300 мг/кг	6,5±1,1	27,8±3,2	116,4±10,4	110,1±9,9	80,2±4,6	341,0±22,7
2000 мг/кг	47,4±4,1	62,7±4,9	493,1±27,9	772,3±39,3	657,5±45,6	2033±55,0
Pb						
15 км	0,3±0,1	1,5±0,2	6,3±0,5	5,9±0,9	11,0±2,1	25,1±4,6
1,6 км	3,2±0,4	8,5±1,2	15,4±1,9	22,8±2,3	15,1±3,2	65,0±11,6
без внесения	0,2±0,1	1,3±0,3	6,2±2,9	7,9±2,2	13,4±3,1	29,0±3,9
300 мг/кг	1,2±0,2	32,8±4,1	86,9±7,8	140,2±9,1	76,9±8,3	338,0±20,7
2000 мг/кг	15,6±2,2	19,7±2,9	408,5±28,8	705,6±29,7	890,6±39,9	2040±61,0
Zn						
15 км	1,3±0,4	6,0±0,9	10,3±1,1	8,9±1,2	54,0±6,7	80,4±13,4
1,6 км	8,2±1,5	14,8±3,5	23,4±4,1	12,0±1,6	49,6±8,5	108,0±16,1
без внесения	0,6±0,2	1,8±0,3	14,2±2,1	27,5±3,5	41,0±6,0	85,0±12,3
300 мг/кг	15,2±1,9	24,6±2,2	144,5±10,2	30,7±2,6	153,0±12,8	368,0±23,8
2000 мг/кг	64,8±6,3	119,4±17,3	669,6±29,7	320,8±28,6	899,3±44,4	2074±63,6

По относительному содержанию (% от суммы фракций) обменных форм металлы в исследуемых незагрязненных почвах располагаются в следующем порядке (рис. 4.1):

почва района НчГРЭС: Pb (4) > Cu (2) > Zn (1) по Миллеру;
Cu (3) > Zn (2) > Pb (1) по Тессьеру;
почва модельного опыта: Pb (1) = Zn (1) > Cu (0,4) по Миллеру;
Pb (1) = Zn (1) = Cu (1) по Тессьеру.

В загрязненной почве металлы располагаются следующим образом:

почва района НчГРЭС: Zn (10) > Pb (6) > Cu (5) по Миллеру
Zn (8) > Pb (5) > Cu (3) по Тессьеру
почва модельного опыта: Zn (3) > Cu (1) = Pb (1) по Миллеру;
Zn (4) > Cu (2) > Pb (0,4) по Тессьеру.

Среди исследуемых металлов при увеличении степени загрязнения в почве отмечается самое высокое относительное содержание обменных форм Zn согласно обоим методам (рис. 4.1). По результатам исследований (Ильин, 1991; Ладонин, Пляскина 2003; Ладонин, Карпухин, 2003) также отмечается, что одним из основных путей связывания Zn является ионный обмен.

По-видимому, для протекающих реакций обмена, наиболее важным показателем является размер иона (Плеханова и др., 2001). Замещение ионов металлов, может происходить при помощи других ионов той же или близкой величины. В почве обменные катионы представлены главным образом ионами металлов Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ . Ионы Pb^{2+} (1,3-1,2 Å), по размеру наиболее близки с ионами Ca^{2+} (1,2-1,1 Å), и, следовательно, их доля в обменной фракции значительна (Плеханова и др., 2001; Kong, Bitton, 2003). Данные особенности металла проявились более наглядно при фракционировании по методу Миллера.

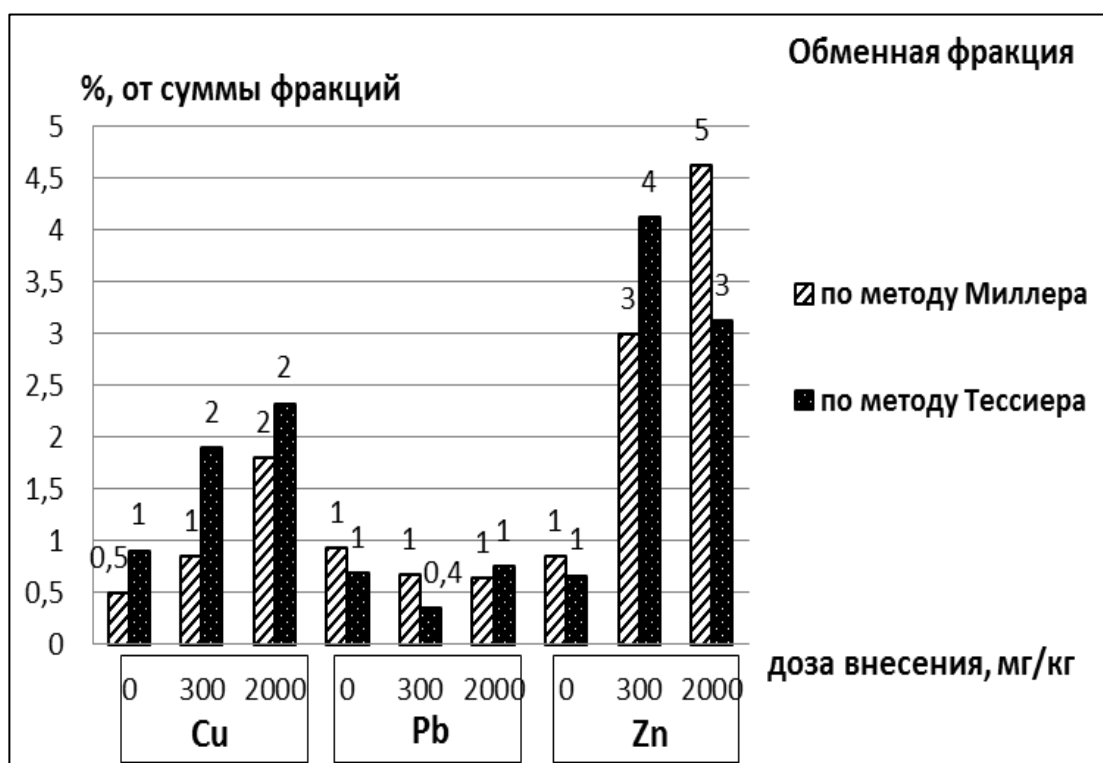
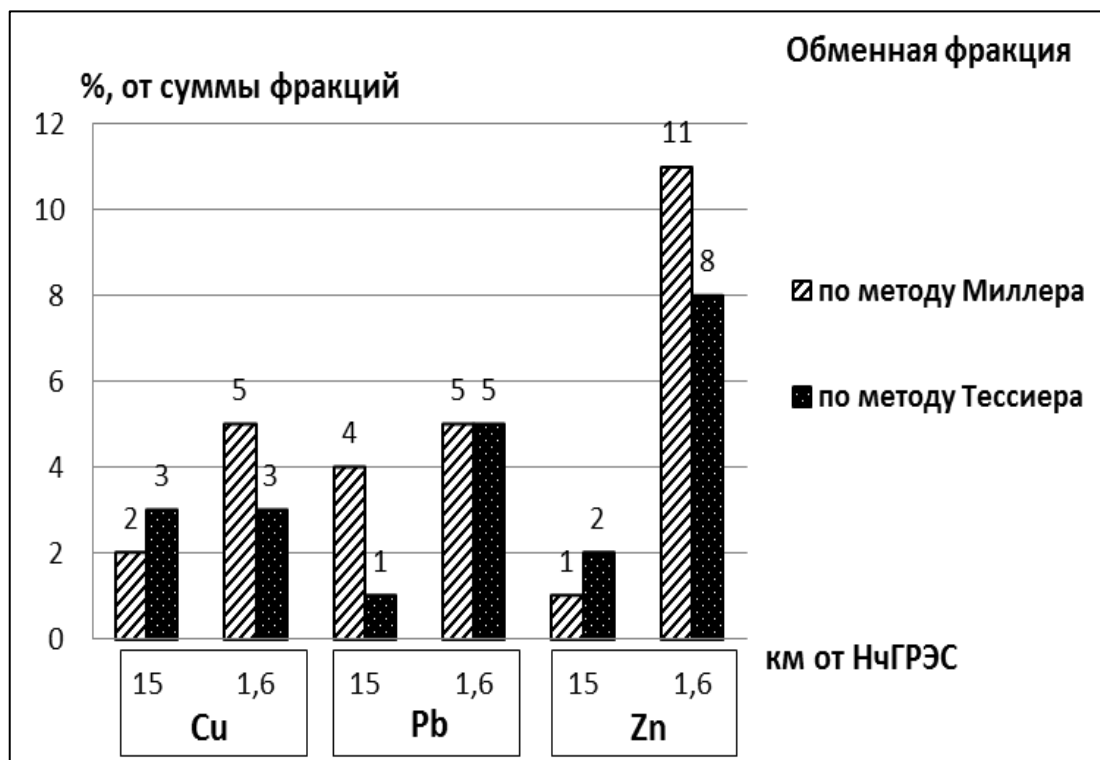


Рисунок 4.1. Содержание соединений ТМ в обменной фракции в исследуемых почвах, полученное двумя методами фракционирования.

При использовании метода Миллера в загрязненной почве района НчГРЭС наблюдается увеличение обменного Zn в 9,7 раза, Cu в 4,4 раза, Pb в 3,6 раза, в то время как по методу Тессьера данное увеличение составило 6,3, 2,3 и 10,7 раз соответственно (табл. 3.1-3.3, 4.2). Аналогичные расхождения в результатах отмечены в почвах модельного опыта: при загрязнении наблюдался рост Zn в обменной фракции в 2-5 раз по методу Миллера и 3-4 раза по методу Тессьера (табл. 3.4, 4.2). Это может указывать на большую чувствительность метода Миллера к содержанию обменных соединений металлов и на более полное их извлечение в связи с предварительным извлечением водорастворимой фракции металлов.

Следует отметить значительный рост соединений ТМ в наиболее подвижной фракции в почвах модельного эксперимента. Так, их содержание в обменных формах по обоим методам фракционирования увеличилось от 6 до 137 раз. Наибольшее увеличение характерно для Zn.

4.1.2. Фракция, связанная с карбонатами

Отличительным признаком чернозема обыкновенного карбонатного является присутствие форм ТМ, связанных с карбонатами. Благодаря мицеллярной форме карбонатов, обладающей высокой удельной поверхностью, карбонаты более растворимы, что ведет к повышению активности карбонатов в растворе. Так как кислоторастворимая (Miller et al., 1986) и связанная с карбонатами фракции (Tessier et al., 1979) извлекаются схожими реагентами, то можно считать, что кислоторастворимая фракция представлена соединениями металлов, связанных с карбонатами (табл. 4.1).

Содержание металлов в данной фракции незначительно различается в сторону большего их содержания в методе Тессьера из-за более низкой рН (5,0) экстрагента: по Cu на 0,5-1,0 мг/кг, Zn – на 0,2- 4,0 мг/кг и Pb – на 0,1-

0,5 мг/кг (табл. 4.2, 3.1-3.4). По степени извлечения металлов из карбонатов незагрязненной почвы Cu, Zn и Pb образуют следующий ряд (% от суммы фракций) (рис. 4.2):

почва района НчГРЭС: Cu (7) >Pb (6) >Zn (2) по Миллеру;
 Cu (9) >Zn (7) >Pb (6) по Тессьеру;
почва модельного опыта: Zn (2) > Cu (1) = Pb (1) по Миллеру;
 Pb (5) > Cu (3) >Zn (2) по Тессьеру;

При загрязнении отмечается рост доли металлов, связанных с карбонатами (рис. 4.2). По относительному содержанию данной фракции в загрязненных почвах металлы образуют следующие ряды (% от суммы фракций):

почва района НчГРЭС: Zn (14) >Pb (12) >Cu (7) по Миллеру;
 Zn (14) >Pb (13) >Cu (8) по Тессьеру;
почва модельного опыта: Pb (16) >Cu (11) > Zn (5) по Миллеру;
 Pb (10) > Cu (8) Zn > (7) по Тессьеру.

Полученные ряды указывают на то, что в незагрязненных почвах наибольшее количество металла, связанного с карбонатами, представлено Cu. На почве модельного опыта наблюдаются близкие значения в представленной фракции. Однако при увеличении концентрации металлов в почве возрастает конкурентное действие Zn и Pb с Cu по отношению к карбонатам. В итоге, Zn и Pb превышают количество Cu в данной фракции. Схожие результаты приводятся В.А. Жидеевой и др. (2002), где значительная часть Zn (33-43%) в техногенно загрязненной лугово-черноземной почве присутствовала в карбонатной фракции. Близкая связь Zn и Pb с карбонатной фракцией приводилась авторами (Минкина, Федосеенко, Крыщенко, 2004) при постановке модельного опыта, где был применен мел в качестве сорбента для ремедиации загрязненных черноземов.

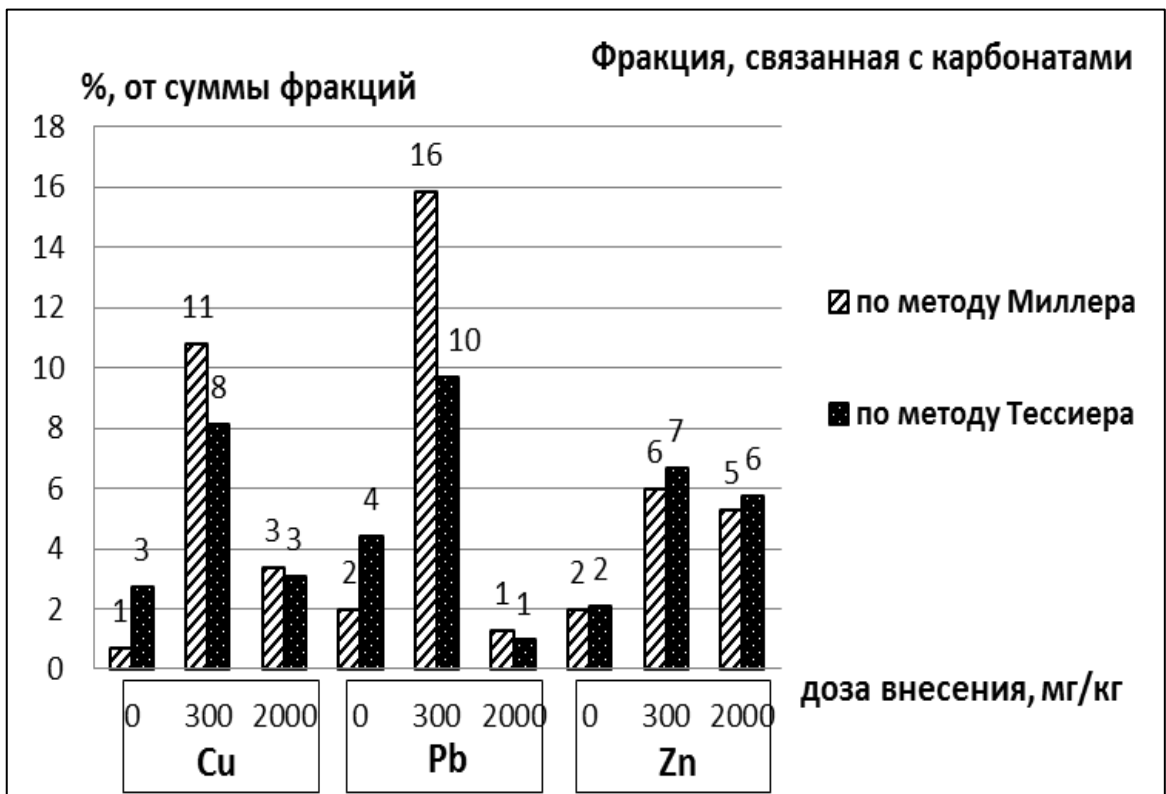
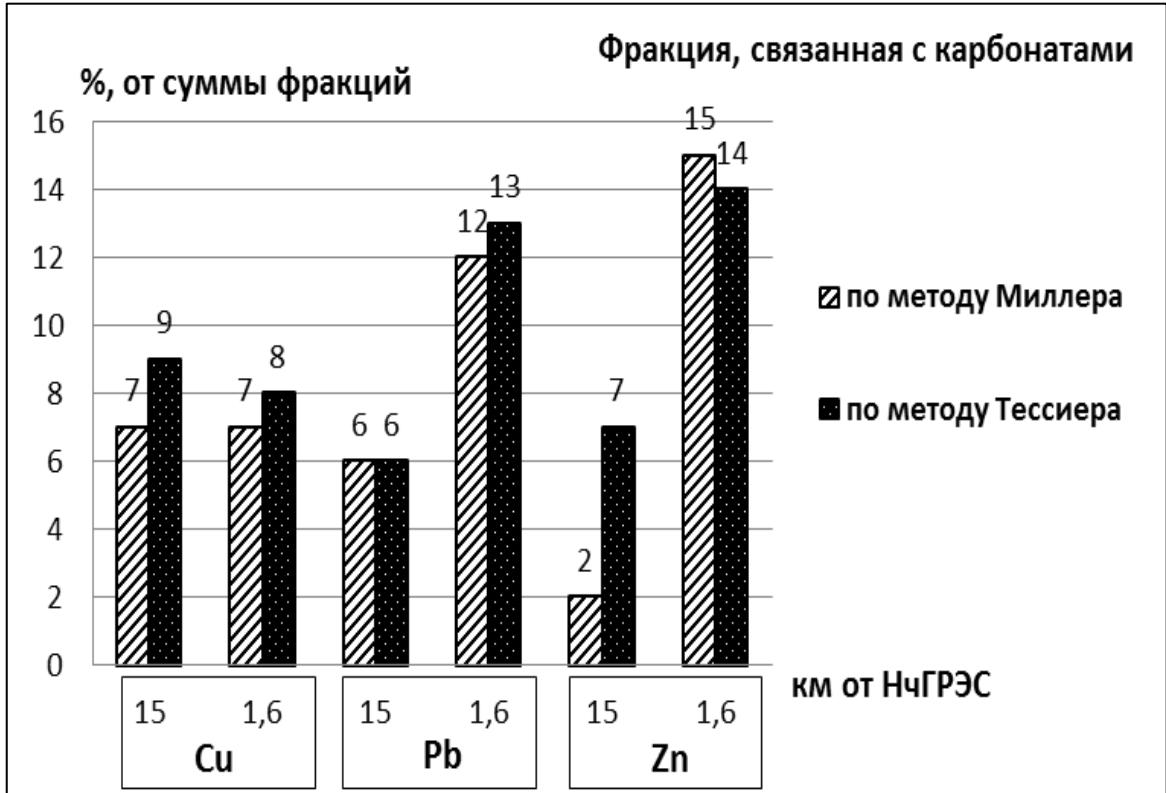


Рисунок 4.2. Содержание соединений ТМ во фракции, связанной с карбонатами, в исследуемых почвах, полученное двумя методами фракционирования

4.1.3. Фракция, связанная с Fe-Mn оксидами

Вместе с органическим веществом и глинистыми минералами оксиды и гидроксиды Al, Fe и Mn имеют большое значение в адсорбции ТМ в почвах. Оксиды и гидроксиды железа обладают большой активной поверхностью в связи со способностью к образованию полимолекулярных пленок на поверхности высокодисперсных глинистых минералов, с которой взаимодействуют ионы металлов путем вытеснения ионов H^+ , входящих в OH^- или OH^{2-} группы на поверхности оксидов, либо путем замещения ионов Fe^{3+} или Fe^{2+} , что, по-видимому, и определяет состояние многих ТМ в почвах (Пинский, 1992; Плеханова и др., 2001). По данным исследователей (Зырин и др., 1979; Добровольский, 1997; Переломов, 2001; Водяницкий, 2008) зачастую в почвах почти половина от общего содержания металлов связана с гидроксидами железа. В таких почвах преобладают педогенные факторы, которые влияют на фракционный состав соединений микроэлементов (Мотузова, Аптикаев, 2006).

Способность связываться оксидами и гидроксидами Al, Fe и Mn установлена для Co, Ni, Zn, Cu, Cd, Mo, Sr, Pb, Sn. pH среды влияет на поглощение гидроксидами ТМ. При нейтрализации среды в кислых почвах Fe, Al, Mn находящиеся в подвижном состоянии, могут переходить в нерастворимые гидроксиды, образуя коллоиды, которые способны адсорбировать другие ТМ из почвенного раствора.

Растворимость гидроксидов ТМ зависит от формы кристаллизации, например, свежесаждаемые аморфные гидроксиды более растворимы, чем подвергшиеся старению (Бушуев, 2007). Адсорбционная емкость окислов железа больше, чем у алюминия. Также окислы способны связывать ионы металлов во время выпадения в осадок в результате сорбции.

Ионы ТМ, поглощенные оксидами Fe и Mn, определяют после растворения этих почвенных компонентов. Методы по их извлечению не

лишены недостатков. К особенностям метода Тессьера можно отнести повышенную способность к извлечению тяжелых металлов, связанных с железистыми минералами, что обусловлено использованием сильного восстановителя, высокой температурой обработки (96°C) и высокой концентрацией уксусной кислоты (25%), который в большей степени, чем реактив Тамма в методе Миллера, может затрагивать другие почвенные компоненты. Реактивы, используемые в методе Тессьера, вместе с оксидами железа извлекают также и оксиды марганца. Для отдельного выделения ТМ, связанных с оксидами марганца, в методе Миллера выделение их предшествует извлечению ТМ, связанных с органическим веществом. Метод Миллера позволяет более детально изучить железистые фракции и сделать разделение на кристаллическое и аморфное железо, тогда как у Тессьера эта фракция суммарная. При этом отмечается, что реактив Тамма, применяемый в методе Миллера, даже под ультрафиолетовым излучением не способен полностью разрушить все железистые минералы. С этой точки зрения, количество ТМ, относимых к данной фракции, может быть существенно заниженным. Однако, известно, что основной вклад в поглощение ТМ вносят слабоокристаллизованные железистые минералы, которые хорошо растворяются при описанных условиях (Ладонин, Карпухин, 2003).

Выделение фракции, связанной с оксидами Mn, в методе Миллера особенно важно для почв с высоким содержанием марганца. Также благодаря наличию фракции, связанной с аморфными оксидами Fe, можно оценить срок давности загрязнения почв. Кристаллизация оксидов Fe происходит достаточно длительное время, и наличие резкого возрастания содержания тяжелых металлов в аморфном Fe свидетельствует о недавно произошедшем загрязнении.

Для сравнения результатов двух процедур фракционирования нами были суммированы результаты фракций металла, связанных с аморфным

Fe, кристаллическим Fe и Mn оксидами, полученных по схеме Миллера (рис. 4.3).

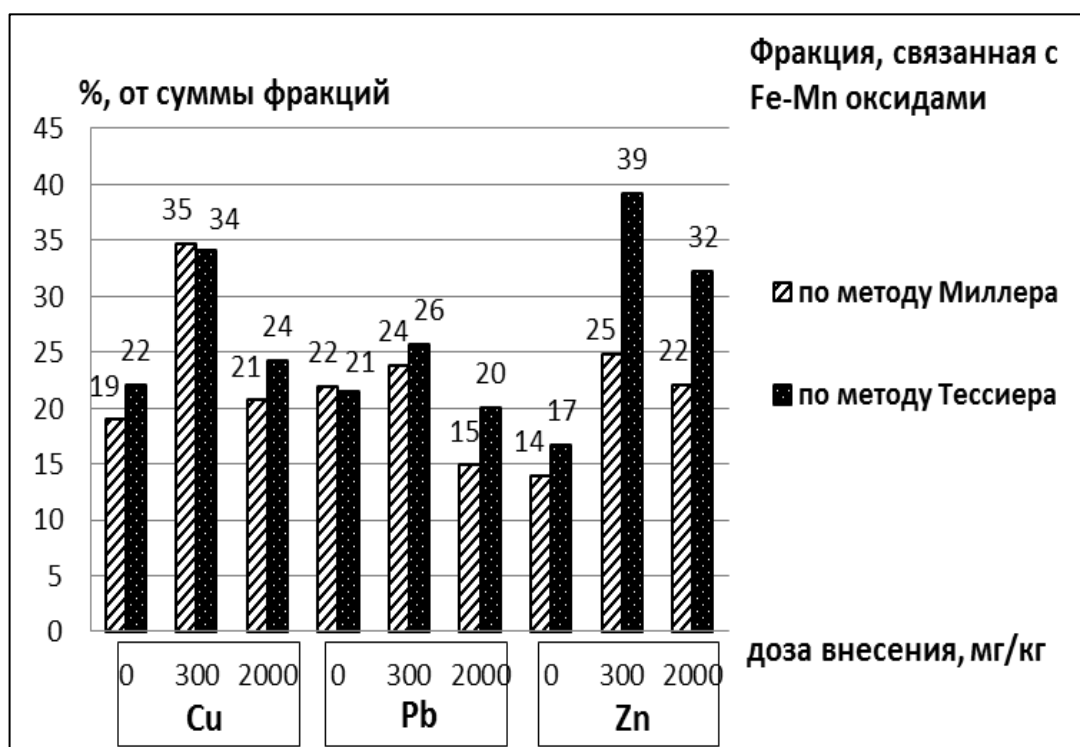
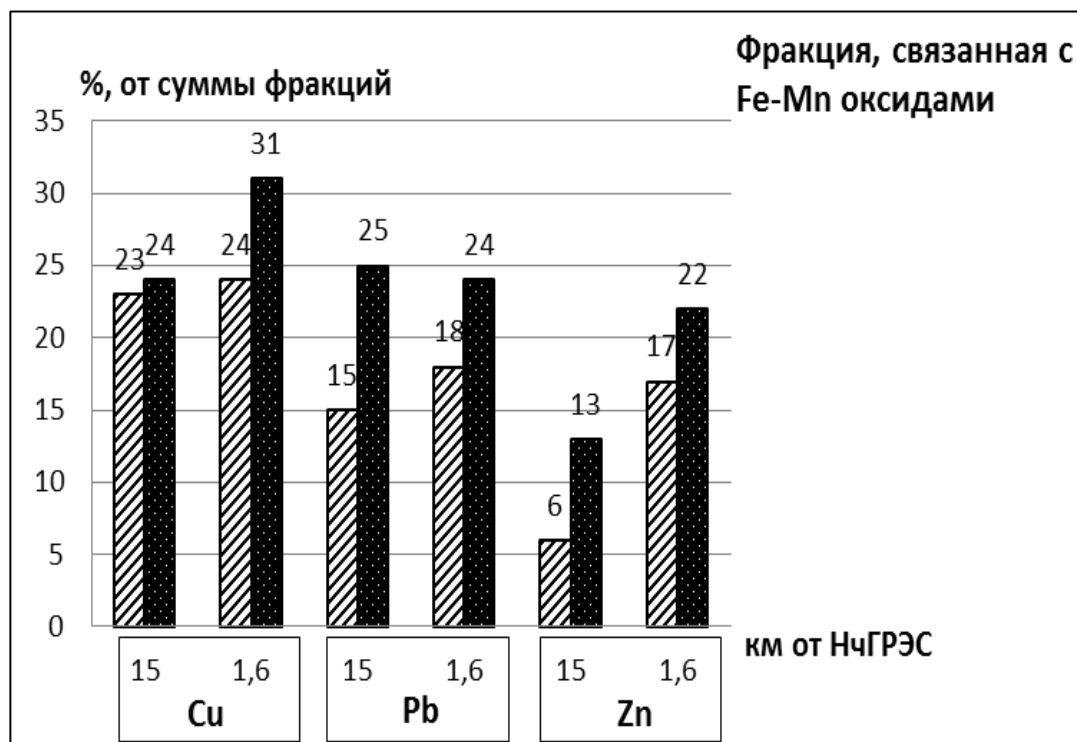


Рисунок 4.3. Содержание соединений ТМ во фракции, связанной Fe-Mn оксидами, в почвах района НчГРЭС, полученное двумя методами фракционирования

Содержание Cu, Zn и Pb в черноземе обыкновенном района НчГРЭС, определенное по методу Тессьера, несколько выше, чем по Миллеру, разница составляет 2-9 % (рис. 4.3). Это может быть связано, как указывалось выше с применением в схеме Тессьера более агрессивных экстрагентов для выделения Fe-Mn фракции, а также с образованием оксалатом (реактив Тамма) прочного нерастворимого оксалата цинка (Водяницкий, 2010).

Довольно большая доля Cu и Pb в почвах присутствует в Fe-Mn формах: от 15 до 35 % (рис 4.3). Более низкое содержание на незагрязненной почве во фракции (гидр)оксидов отмечается у Zn.

С поступлением металлов в почву с выбросами НчГРЭС количество Zn и Cu в оксидах Fe и Mn является самым большим после остаточной фракции. Содержание Zn при приближении к источнику эмиссии повышается почти в 2 раза (рис. 4.3, табл. 3.1-3.3, 4.2), что говорит о большей отзывчивости этого металла к Fe-Mn оксидам.

Содержание металлов, связанных с Fe-Mn несиликатными соединениями, является ярким показателем к уровню техногенной нагрузки на почву. Абсолютное содержание данных форм ТМ на загрязненном участке по сравнению с незагрязненной почвой выше в 2,3-3,5 раза (табл. 3.1-3.3, 4.2).

При загрязнении последовательность в расположении металлов по относительной доле их в оксидах и гидроксидах Fe-Mn по методу Миллера сохраняется, в то время как по методу Тессьера изменяется (% от суммы фракций) (рис. 4.3):

Незагрязненная почва района НчГРЭС:

Cu (22) > Pb (16) > Zn (6) по Миллеру;

Pb (25) > Cu (24) > Zn (13) по Тессьеру;

модельного опыта :

Pb (20) > Cu (18) > Zn (13) по Миллеру;

Cu (22) > Pb (21) > Zn (17) по Тессьеру.

Загрязненная почва района НчГРЭС

Cu (24) > Pb (19) > Zn (15) по Миллеру;

Cu (31) > Pb (24) > Zn (22) по Тессьеру;

модельного опыта :

Cu (34) > Zn (25) > Pb (24) по Миллеру;

Cu (31) > Pb (24) > Zn (22) по Тессьеру.

Для загрязненной почвы характерно высокое содержание Cu в железистой фракции, в то время как количество Pb, связанного с Fe-Mn оксидами, снижается, что свидетельствует о его приоритетном связывании с органическим веществом и увеличением числа обменных ионов Pb в почве (рис. 4.3). Содержание фракции Cu, связанной с оксидами Fe и Mn, возрастает наиболее заметно на дозе 300 мг/кг почти в 2 раза по методу Миллера (35%) и в 1,5 раза по методу Тессьера (32%) по сравнению с незагрязненной почвой, тогда как при более высоком загрязнении разница не столь существенна (рис. 4.3).

Основными компонентами в поглощении Zn в условиях искусственного загрязнения являются Fe-Mn оксиды. Для Zn установлено наибольшее возрастание данных форм по сравнению с рассматриваемыми металлами (до 39 % от суммы фракций переходит во фракцию оксидов Fe-Mn), особенно заметна роль данных компонентов при использовании метода Тессьера (рис. 4.3).

При загрязнении увеличивается в большей степени содержание Cu, Zn, Pb, связанных с аморфными формами, чем с кристаллическими, что может указывать на техногенный характер поступления металла в почву. Свежеосажденные гидроксиды обладают большой адсорбционной емкостью, которая выше, чем у кристаллических соединений, причем адсорбция металлов затрудняет дальнейшую кристаллизацию аморфных гидроокисей (McBride, 1981; Яковлев и др., 2008).

4.1.4. Фракция, связанная с органическим веществом

Соединения ТМ с почвенным органическим веществом принято делить на несколько групп. В водную вытяжку переходят ТМ, связанные с низкомолекулярными органическими соединениями и растворимые комплексы. ТМ, связанные с гумусом ионными связями, определяются вместе с другими обменными ионами. Наибольший интерес вызывают, связанные с гуминовыми кислотами нерастворимые комплексные соединения ионов ТМ. Методы по определению таких соединений ТМ, заключаются либо в переводе гуминовых кислот в раствор, либо их минерализацию.

К первой группе методов можно отнести фракционирование ТМ по Миллеру, в котором применяется пирофосфат натрия. В методе Миллера применяется растворение гуминовых кислот в щелочной среде и удерживание ионов ТМ в растворе благодаря сильной комплексообразующей способности пирофосфат-иона. При этом возможно частичное растворение железистых пленок, следствием чего может стать заниженное содержание фракции, связанной с железистыми минералами. Применение щелочного экстрагента проявляет недостатки. Первый из них связан с тем, что экстрагент затрагивает также и минеральные почвенные компоненты, что может привести к завышению результатов. Исследователями показано, что 0,1 М $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ может частично растворять глинистые минералы и кристаллиты железа (Водяницкий и др., 2008; McLaren, Crawford, 1973). Однако, улучшить селективность позволяет предварительное выделение из той же навески почвы обменных и кислоторастворимых, связанных с Mn оксидами ионов ТМ. Другой недостаток связан с тем, что при определении содержания ТМ атомно-абсорбционным методом интенсивно окрашенные щелочные экстракты являются причиной ощутимых помех.

Другая группа методов определения ТМ, связанных с органическим веществом, основана на его полном разрушении. К ней можно отнести метод Тессьера, когда применяют раствор перекиси водорода в кислой среде. Экстракция ведется при нагревании. В результате чего происходит сильное снижение рН системы и изменение окислительно-восстановительного потенциала. Вследствие этого происходит интенсивное растворение труднорастворимых соединений металлов и десорбция их ионов с поверхности различных почвенных компонентов. Кроме того, происходят изменения структуры некоторых глинистых минералов. Это может повлиять на степень извлечения ТМ из почвы. В результате удаления с поверхности глинистых частиц гумусовых пленок для взаимодействия с ионами металлов, перешедших в раствор, становятся доступными новые реакционные центры, на которых может происходить вторичное поглощение ТМ еще до того, как в систему будет добавлен комплексообразователь. Улучшить селективность возможно так же, как и в предыдущем методе, предварительно извлекая из этой же навески обменные и связанные с карбонатами ионы ТМ. Также в методе Тессьера предварительно извлекается и фракция, связанная с Fe-Mn оксидами ввиду избежания реакции с участием, как глинистых минералов, так и гидроксидов Fe и Mn (Ладонин, 2002).

Известно, что медь и свинец проявляют сродство к органическому веществу почв. Как это отмечалось некоторыми авторами (Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989; Плеханова и др., 2001; Adriano, 1986), наиболее четко эта закономерность проявляется в схеме Тессьера на незагрязненном образце. Это может говорить о более полном экстрагировании меди из органического вещества методом Тессьера, либо более сильным реагенте, способном экстрагировать металл из других фракций.

Разница между показателями содержания ТМ, связанных с органическим веществом, по результатам двух методов фракционирования составляет 1,2-3,2 раза, причем по всем металлам содержание их выше при

применении метода Тессьера (табл. 3.1-3.4, 4,2, рис. 4.4). Это очевидно связано с применением в методе Тессьера перекиси водорода в кислой среде при нагревании для полного разрушения органического вещества. В таких агрессивных условиях возможно также затрагивание структуры и растворение глинистых минералов, что и влияет на полученный результат.

В незагрязненных почвах района НчГРЭС и модельного опыта содержание металлов во фракции, связанной с органическим веществом, заметно различается (% от суммы фракций) (рис. 4.4):

Почвы района НчГРЭС: Cu (14) > Pb (8) > Zn (5) по Миллеру;

Pb, Cu (24) > Zn (11) по Тессьеру;

Почвы модельного опыта: Pb (13) > Cu (11) > Zn (10) по Миллеру;

Cu (36) > Zn (32) > Pb (27) по Тессьеру.

Получены аналогичные ряды распределения металлов в загрязненных почвах по степени связи с органическим веществом, что говорит о близких результатах по обоим методам фракционирования (% от суммы фракций) (рис. 4.4):

Почвы района НчГРЭС: Cu (28) > Pb (27) > Zn (6) по Миллеру;

Pb (35) > Cu (34) > Zn (11) по Тессьеру;

Почвы модельного опыта: Pb (28) > Cu (27) > Zn (6) по Миллеру;

Pb (41) > Cu (32) > Zn (8) по Тессьеру.

Роль органического вещества в связывании ТМ возрастает при высокой антропогенной нагрузке для Cu и Pb на 10-19% в почвах мониторинговых площадок и на 11-29% в почве модельного опыта, особенно наглядно по методу Миллера. При этом доля металлов в остаточной фракции уменьшается. Для Zn роль органического вещества в поглощении незначительна (5-11%) (рис. 4.4).

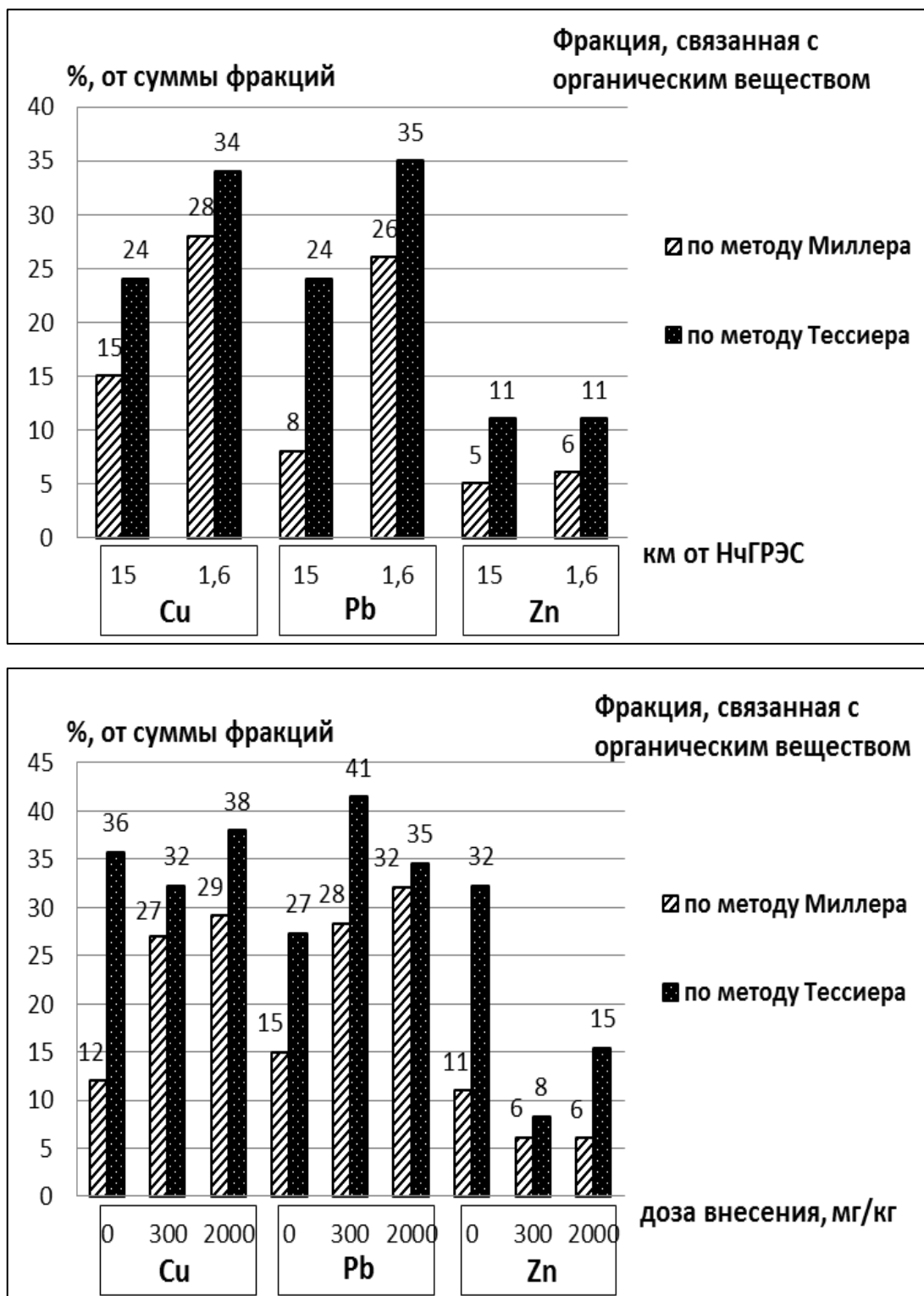


Рисунок 4.4. Содержание соединений ТМ во фракции, связанной с органическим веществом, в исследуемых почвах, полученное двумя методами фракционирования

Органическое вещество почвы играет важную роль в поглощении Pb и Cu. Содержание Cu и Pb, связанного с органическим веществом,

превышает количество Zn более чем на 20% по обоим методам (рис. 4.4). Рядом исследователей (Переломов, 2001; Кошелева и др., 2002) подтверждено, что органическое вещество, в особенности высокомолекулярные гуминовые кислоты, влияют больше на иммобилизацию Pb и Cu, чем карбонаты и гидроксиды. Так на почве, неподверженной загрязнению, наибольшее количество Cu по методу Миллера сосредоточено в остаточной фракции, тогда как по методу Тессьера отмечается примерно равное содержание металла в остаточной фракции и в органическом веществе почв.

4.1.5. Остаточная фракция.

В незагрязненных почвах в кристаллических решетках первичных и вторичных минералах удерживается преобладающая часть ТМ, в среднем 23-86% (рис. 4.5), что делает их недоступными для живых организмов.

Значение содержания металлов в остаточной фракции по методу Миллера выше по сравнению с Тессьером (рис. 4.5), что указывает на более полное извлечение металлов по схеме Тессьера, а также на использование более агрессивных экстрагентов, способных попутно с предыдущими фракциями извлекать часть ТМ, связанных с минералами почв.

Ряды по относительному распределению (% от суммы фракций) металлов в остаточной фракции загрязненных и незагрязненных почв, полученные по двум методам фракционирования, аналогичны:

Незагрязненная почва:

района НчГРЭС	Zn (85) > Pb (66) > Cu (55) по Миллеру;
	Zn (67) > Pb (44) > Cu (40) по Тессьеру.
модельного опыта	Zn (74) > Cu (70) > Pb (65) по Миллеру;
	Zn (48) > Pb (46) > Cu (38) по Тессьеру.

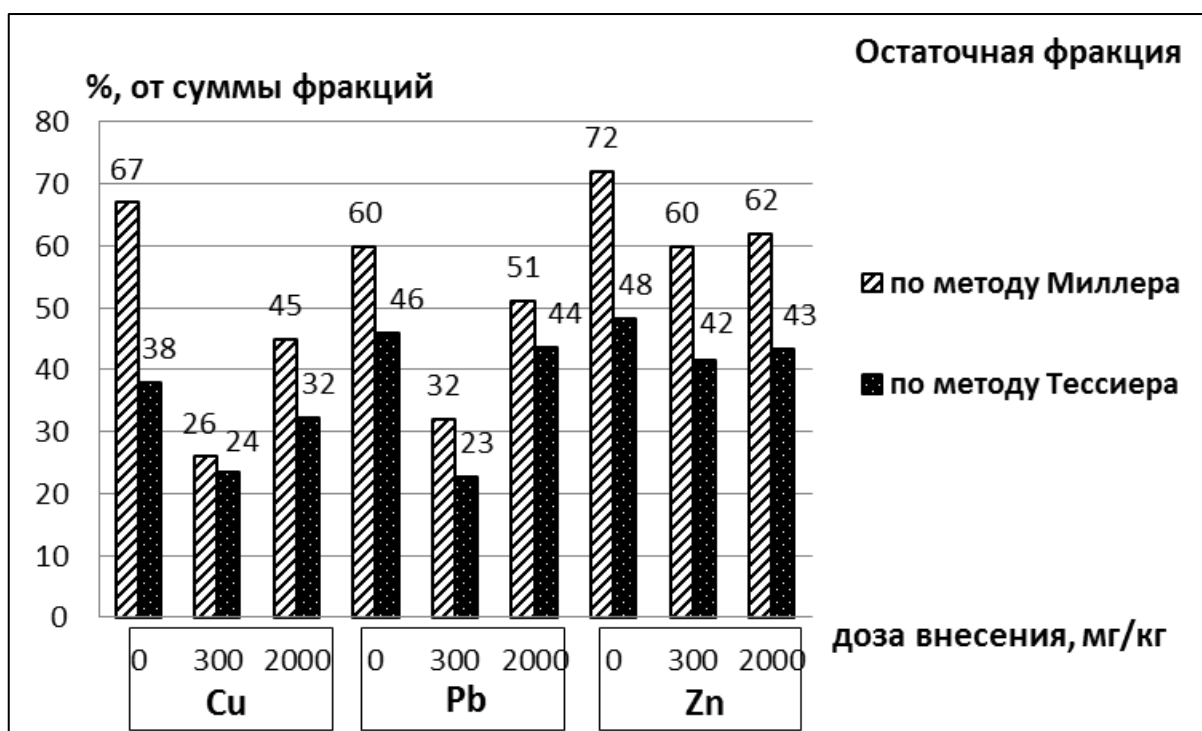
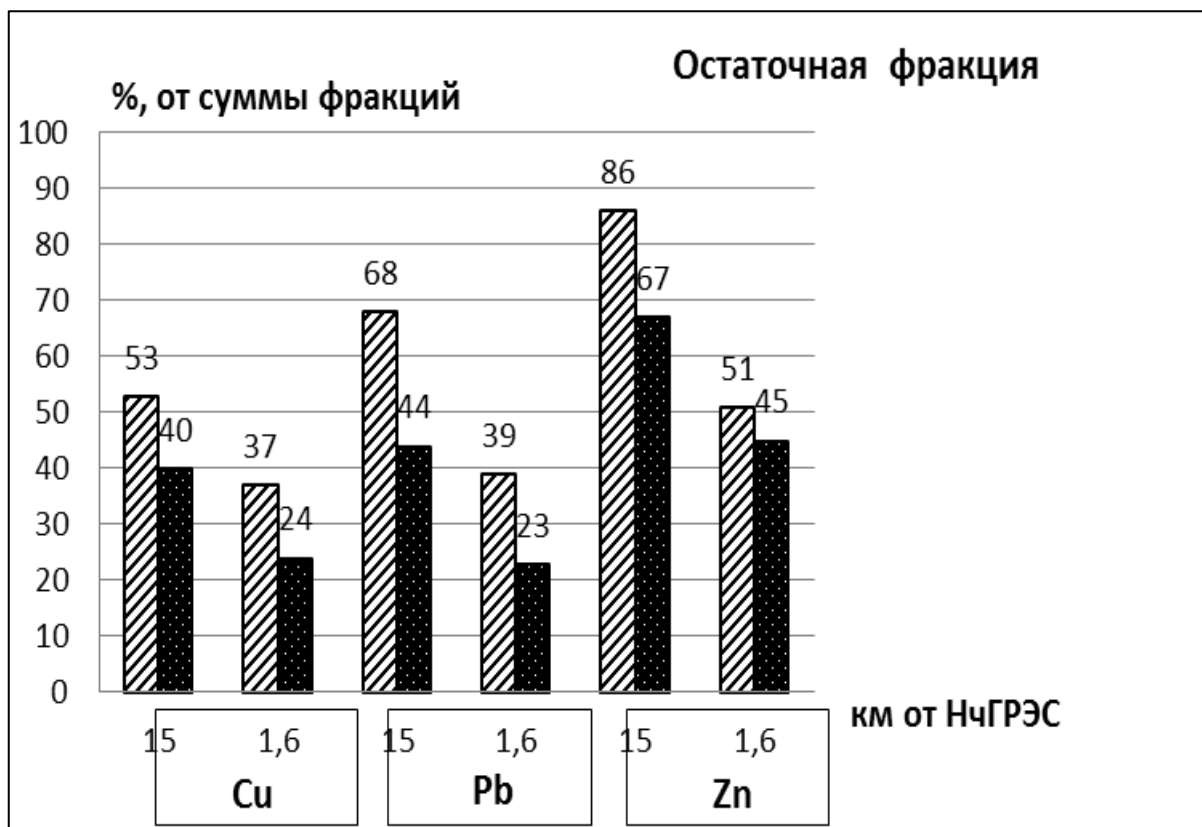


Рисунок 4.5. Содержание соединений ТМ в остаточной фракции в исследуемых почвах, полученное двумя методами фракционирования

Загрязненная почва:

района НчГРЭС	Zn (55) >Pb (36) >Cu (35) по Миллеру; Zn (46) >Pb (24) >Cu (23) по Тессьеру;
модельного опыта	Zn (61) >Pb (31) >Cu (27) по Миллеру; Zn (42) >Pb (24) >Cu (23) по Тессьеру.

Уменьшение на 2-30% количества элементов в остаточной фракции указывает на трансформацию техногенных соединений металлов, что может служить диагностическим признаком для источника (природного или антропогенного) и уровня загрязнения (Минкина и др., 2008).

Более всего с минералами почв связан Zn, который характеризуется наибольшим сродством к минеральной части почв (от 41,0 до 899,3 мг/кг) (табл. 3.3, 3.4, 4.2). Содержание в остаточной фракции Cu и Pb, склонных к взаимодействию с органическим веществом почв, меньше, чем Zn (рис. 4.5). Хотя при загрязнении содержание Zn в остаточной фракции, извлекаемой по Миллеру, сокращается до 35% и переходит в другие более подвижные фракции, большая часть этого металла остается связанной с первичными и вторичными минералами почв.

Количество Pb, связанного с минералами почв, уменьшается при загрязнении в 1,2-1,9 раз по относительному содержанию, Cu – в 1,1-2,6 раз (рис. 4.5).

Таким образом, сравнительный анализ показал, что результаты двух методов фракционирования ТМ в почвах не противоречат друг другу. Результаты изучения фракционного состава соединений тяжелых металлов в почве зависят от применяемого метода последовательной экстракции. Имеет значение селективность экстрагентов, время взаимодействия с почвой, вторичная сорбция металлов на устойчивых почвенных компонентах.

В целом, метод Тессьера более «грубый» за счет применения более сильных экстрагентов, способных изменять свойства почвы. Метод лучше подходит для выделения суммарной техногенной составляющей из

загрязненных почв, но мало информативен при изучении фракций, непрочно связанных с почвой. Это является недостатком метода, беря во внимание важность именно наиболее подвижных соединений тяжелых металлов в почвенных процессах.

Метод Миллера дает возможность лучше проследить за непрочно связанными с почвой фракциями тяжелых металлов вследствие применения более «слабых» экстрагентов, обладающих большой комплексообразующей способностью, препятствующей вторичному переосаждению металлов из получаемой вытяжки. Также в связи с менее жесткими условиями в методе при извлечении конкретной фракции может проявляться меньшее воздействие реагентов на другие компоненты почвы. При оценке содержания прочно связанных соединений тяжелых металлов с органическим веществом и железистой фракцией метод Миллера, вероятно, менее объективен, из-за применения менее агрессивных экстрагентов. С точки зрения удобства проведения анализа также предпочтителен метод Миллера, так как все последовательные экстракции проводятся без нагревания. В методе Тессиера многократное выпаривание раствора может привести к увеличению аналитической ошибки. Также следует учитывать мешающее воздействие хлорида магния, применяемого в методе Тессиера, на атомизацию экстрактов при атомно-абсорбционной спектрофотометрии (Ладонин, Карпухин, 2003).

Можно отметить ряд общих закономерностей, выявленных на основе применения двух исследуемых методов. Так, для Pb характерно сродство к органическому веществу почвы, для Cu – к органическому веществу и полуторным оксидам, для Zn – к полуторным оксидам и карбонатам. Выявлено более высокое содержание наиболее подвижных форм Zn в незагрязненной и загрязненной почве. При загрязнении почвы Cu, Pb и Zn вне зависимости от используемого для их извлечения метода, относительное количество металлов в остаточной фракции уменьшается, что может говорить о переходе их в более подвижные фракции.

С ростом загрязнения ТМ накапливаются в составе компонентов собственно почвенного происхождения, в связи с чем и относительное их содержание в первичных минералах уменьшается. Выявлены методические причины различий величин содержания ТМ в составе почвенных фаз, таких как органическое вещество и гидр(оксиды) Fe-Mn.

В случае загрязнения почв оба метода в целом дают похожую картину распределения ТМ по фракциям. Органическое вещество вносит наибольший вклад в поглощение почвой Pb и Cu. Zn более склонен к взаимодействию с минеральными компонентами. Роль железистых минералов велика в поглощении почвой меди. В отличие от Cu и Pb, для Zn характерно наличие большого количества обменных катионов. Перечисленные особенности являются общими для обоих методов фракционирования.

Особенностями метода Миллера является выделение фракции, связанной с оксидами Mn, эта фракция особенно важна для почв с высоким содержанием марганца. Также в методе Миллера отдельно выделяются фракции: связанная с аморфными оксидами Fe и связанная с кристаллическими оксидами Fe. Несмотря на то, что реактив Тамма даже при ультрафиолетовом излучении, не способен полностью растворить хорошо окристаллизованные железистые минералы, известно, что основной вклад в поглощение тяжелых металлов вносят слабоокристаллизованные железистые минералы, которые хорошо растворяются при описанных условиях. Благодаря наличию фракции, связанной с аморфными оксидами Fe, можно оценить срок давности загрязнения почв. Кристаллизация оксидов Fe происходит достаточно длительное время, и наличие резкого возрастания содержания тяжелых металлов в аморфном Fe свидетельствует о недавно произошедшем загрязнении.

Установлено, что при использовании метода Тессьера из-за применения более агрессивных экстрагентов содержание всех

рассмотренных ТМ оказалось более высоким в органической фракции и во фракции, связанной с Fe-Mn оксидами. В связи с этим, содержание металлов в остаточной фракции по методу Тессьера ниже, чем при применении метода Миллера. Отмеченные различия особенно заметны на загрязненной почве.

4.2. Фракционное распределение меди, свинца и цинка при удалении почвенных компонентов

К образованию разнообразных соединений в почве приводит взаимодействие ее различных компонентов с металлами. Миграция ТМ в почвах и, соответственно, степень их токсичности зависят от прочности связи металлов с почвенными компонентами. Реальные формы нахождения ТМ в почвах определить очень сложно вследствие многокомпонентности почвенных фаз, их полидисперсного, гетерогенного и многоэлементного состава.

Для более глубокого и детального изучения эффективности методов фракционирования, селективности применяемых экстрагентов, а также влияния почвенных компонентов на фракционное распределение ТМ в почвах был использован метод избирательного удаления почвенных компонентов и дальнейшее экстрагирование ТМ из обработанных почв. Чтобы объективно рассмотреть влияние удаления почвенного компонента на фракционный состав металла, результаты содержания металла в почве, подвергшейся обработке, сравнивались с его содержанием в необработанном образце.

Из почв удалялись такие почвенные компоненты как органическое вещество, карбонаты и полуторные оксиды. Все перечисленные компоненты почв способны поглощать и удерживать ТМ. Причем степень поглощения зависит как от природы самого металла, так и от почвенного компонента, на котором он удерживается. После удаления перечисленных

компонентов проводилось последовательное фракционирование ТМ из образцов методами Миллера и Тессиера.

Следует отметить, что после удаления из почвы органического вещества и несиликатных соединений Fe наблюдается присутствие металлов в этих фракциях (2-5%), что может быть связано как с неполным их удалением, так и с влиянием используемых реагентов на другие компоненты почв (табл. 4.3-4.5, рис. 4.6-4.11).

Фракционное распределение Си при удалении почвенных компонентов, мг/кг

Доза внесения металла в почву	Метод	Фракция	Без удаления	При удалении		
				карбонатов	полуторных оксидов	органического вещества
без внесения	Миллер (Miller et al., 1986)	обменная	0,2±0,1	0,2±0,1	0,3±0,1	0,8±0,1
		связанная с карбонатами	0,3±0,1	0,1±0,1	0,5±0,1	0,5±0,1
		связанная с Fe-Mn оксидами	5,1±1,3	8,4±1,8	2,1±1,1	19,1±3,1
		связанная с органическим веществом	7,9±1,4	7,2±1,2	11,7±2,3	2,0±0,9
		остаточная	31,5±4,2	29,2±3,2	30,4±2,9	22,6±2,8
	Тессьер (Tessier et al., 1979)	обменная	0,4±0,1	0,8±0,1	2,7±0,9	5,1±1,2
		связанная с карбонатами	1,2±0,3	0,01±0,01	1,7±0,3	4,9±1,1
		связанная с Fe-Mn оксидами	10,0±1,7	10,3±1,8	1,2±0,9	15,7±2,6
		связанная с органическим веществом	16,1±3,5	17,4±2,6	21,8±2,4	1,2±0,3
		остаточная	17,3±3,6	16,5±2,7	17,6±2,6	18,1±2,1

Доза внесения металла в почву	Метод	Фракция	Без удаления	При удалении		
				карбонатов	полупорных оксидов	органическо- го вещества
2000 мг/кг	Миллер (Miller et al., 1986)	обменная	36,6±4,1	57,5±5,5	71,2±8,9	53,5±4,8
		связанная с карбонатами	69,1±5,8	11,0±0,8	126,3±15,7	201,5±16,9
		связанная с Fe-Mn оксидами	420,9±18,6	455,0±19,3	79,2±9,6	805,7±21,5
		связанная с органическим веществом	592,7±18,7	582,1±19,2	768,8±20,1	72,0±9,3
		остаточная	913,7±20,6	927,4±21,3	987,5±19,9	900,3±21,6
	Тессьер (Tessier et al. 1979)	обменная	47,4±7,8	101,2±15,3	94,1±13,7	201,4±17,9
		связанная с карбонатами	62,7±8,3	5,9±1,3	90,5±12,9	171,1±13,6
		связанная с Fe-Mn оксидами	493,1±14,2	521,8±15,3	57,2±7,8	946,2±22,3
		связанная с органическим веществом	772,3±20,6	853,6±21,4	1060,6±22,8	54,0±8,3
		остаточная	657,5±15,7	550,5±14,3	730,6±16,2	660,4±17,1

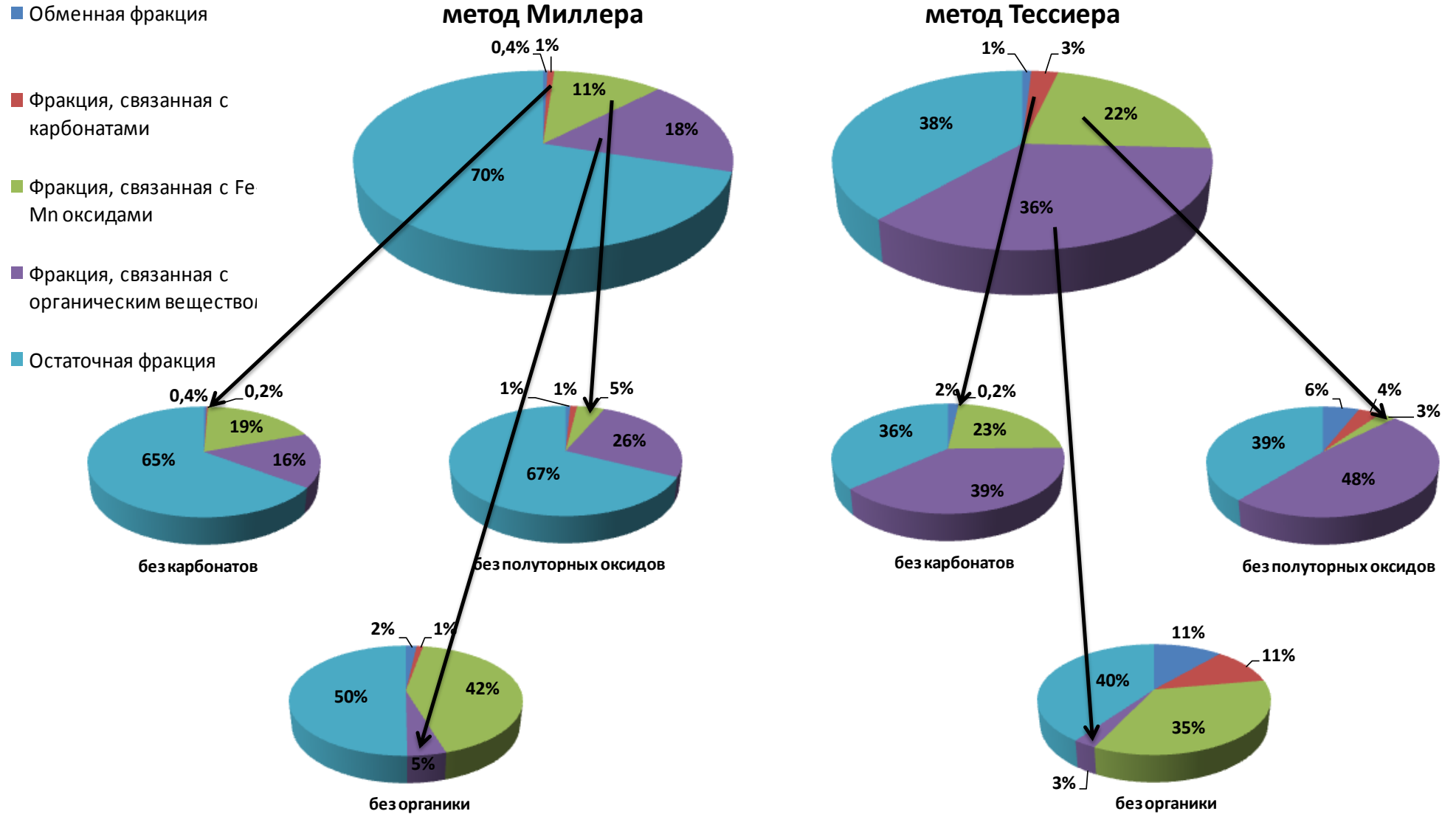


Рисунок 4.6. Фракционное распределение Si в незагрязнённой почве при удалении почвенных компонентов, % от суммы фракций

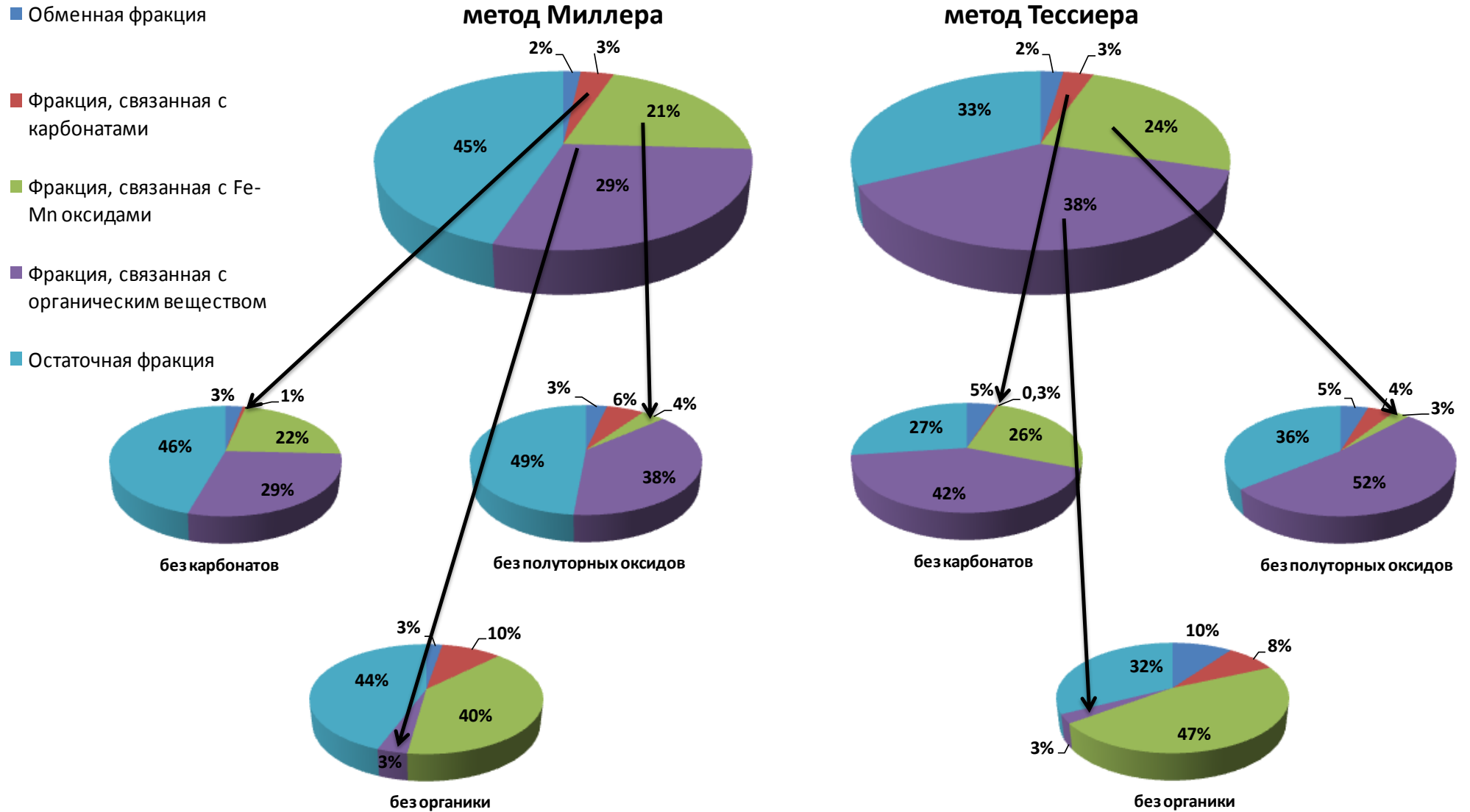


Рисунок 4.7. Фракционное распределение Cu в почве при внесении ацетата металла в дозе 2000 мг/кг при удалении почвенных компонентов, % от суммы фракций

Фракционное распределение Рb при удалении почвенных компонентов, мг/кг

Доза внесения металла в почву	Метод	Фракция	Без удаления	При удалении		
				карбонатов	полуторных оксидов	органическо- го вещества
без внесения	Миллер (Miller et al., 1986)	обменная	0,3±0,1	0,5±0,1	1,5±1,3	1,1±0,7
		связанная с карбонатами	0,4±0,1	0,3±0,1	0,9±0,2	0,7±0,1
		связанная с Fe-Mn оксидами	5,8±1,5	6,6±1,2	0,8±0,2	8,0±1,3
		связанная с органическим веществом	3,8±0,9	4,5±1,2	7,0±1,9	1,2±0,8
		остаточная	18,8±3,1	17,1±2,4	18,8±2,9	18,0±2,2
	Тессьер (Tessier et al., 1979)	обменная	0,2±0,1	0,2±0,1	1,4±0,4	0,5±0,5
		связанная с карбонатами	1,3±0,4	0,1±0,1	1,4±0,6	1,4±0,4
		связанная с Fe-Mn оксидами	6,2±1,4	7,1±1,8	0,3±0,1	10,0±2,3
		связанная с органическим веществом	7,9±1,6	8,1±1,9	10,8±2,2	0,9±0,3
		остаточная	13,4±2,4	13,5±1,9	15,0±2,6	16,2±2,8

Продолжение таблицы 4.4

Доза внесения металла в почву	Метод	Фракция	Без удаления	При удалении		
				карбонатов	полуторных оксидов	органическо- го вещества
2000 мг/кг	Миллер (Miller et al., 1986)	обменная	13,1±2,4	57,2±7,2	19,1±3,7	32,3±5,6
		связанная с карбонатами	25,8±3,1	3,3±0,8	45,2±7,6	66,1±8,2
		связанная с Fe-Mn оксидами	304,2±13,2	348,3±14,5	94,6±10,7	785,4±16,1
		связанная с органическим веществом	655,0±20,7	681,2±21,6	806,4±22,1	94,1±9,5
		остаточная	1042,0±23,4	950,1±21,5	1074,7±20,9	1062,2±21,1
	Тессьер (Tessier et al.1979)	обменная	15,6±2,4	18,8±3,1	25,1±4,2	43,0±5,7
		связанная с карбонатами	19,7±3,5	1,8±0,3	50,8±8,1	29,2±3,4
		связанная с Fe-Mn оксидами	408,5±16,3	451,2±17,8	105,4±10,9	953,1±19,5
		связанная с органическим веществом	705,6±17,5	824,1±18,9	987,7±19,4	108,0±11,2
		остаточная	890,6±19,1	744,0±18,9	870,9±19,3	906,8±20,6

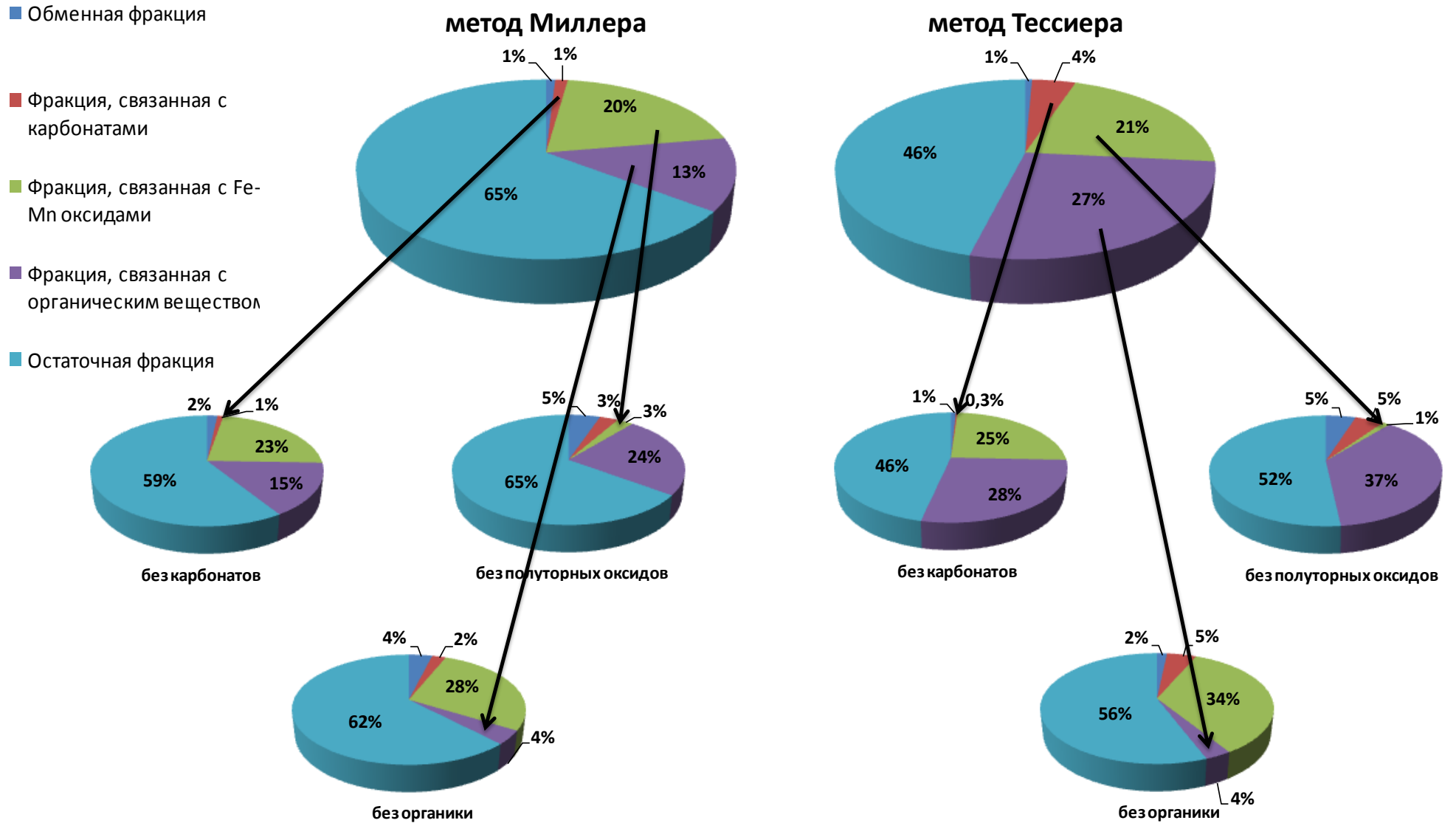


Рисунок 4.8. Фракционное распределение Pb в незагрязнённой почве при удалении почвенных компонентов, % от суммы фракций

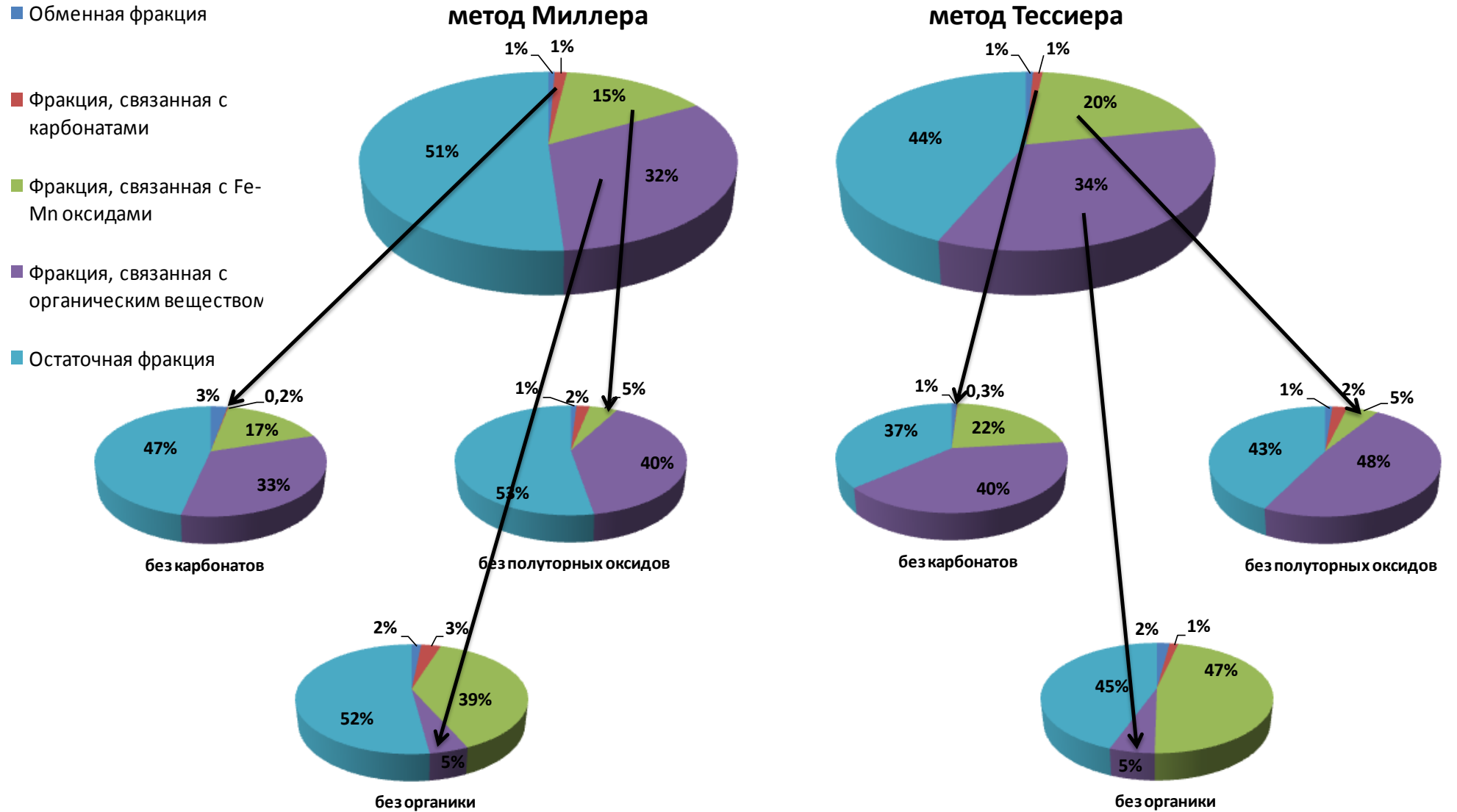


Рисунок 4.9. Фракционное распределение Pb в почве при внесении ацетата металла в дозе 2000 мг/кг при удалении почвенных компонентов, % суммы фракций

Фракционное распределение Zn при удалении почвенных компонентов, мг/кг

Доза внесения металла в почву	Метод	Фракция	Без удаления	При удалении		
				карбонатов	полуторных оксидов	органическо- го вещества
без внесения	Миллер (Miller et al., 1986)	обменная	0,7±0,1	1,9±0,3	3,6±0,5	3,3±0,8
		связанная с карбонатами	1,7±0,5	0,5±0,1	2,4±0,4	2,8±0,7
		связанная с Fe-Mn оксидами	11,0±2,1	9,6±1,5	1,8±0,3	12,6±0,9
		связанная с органическим веществом	8,9±0,9	11,2±1,1	11,8±1,2	2,3±0,6
		остаточная	62,7±9,9	61,9±8,5	65,4±7,7	63,9±8,5
	Тессьер (Tessier et al., 1979)	обменная	0,6±0,1	4,9±1,1	6,0±1,2	5,7±1,2
		связанная с карбонатами	1,8±0,3	0,1±0,1	3,3±1,1	4,0±1,4
		связанная с Fe-Mn оксидами	14,2±2,3	30,7±5,1	1,3±0,2	32,3±4,7
		связанная с органическим веществом	27,5±3,4	17,2±2,1	31,0±3,7	2,2±0,2
		остаточная	41,0±6,5	32,0±5,4	43,4±6,1	40,8±7,3

Продолжение таблицы 4.5

Доза внесения металла в почву	Метод	Фракция	Без удаления	При удалении		
				карбонатов	полуторных оксидов	органическо- го вещества
2000 мг/кг	Миллер (Miller et al., 1986)	обменная	96,0±10,3	122,4±9,8	207,0±12,6	105,4±10,8
		связанная с карбонатами	110,0±9,5	9,4±1,7	109,2±10,2	128,0±9,7
		связанная с Fe-Mn оксидами	458,4±18,9	588,8±19,3	49,5±7,5	560,1±16,7
		связанная с органическим веществом	125,4±8,9	270,3±11,6	321,7±13,2	53,7±7,8
		остаточная	1284,2±16,2	1083,1±17,2	1386,6±18,3	1246,8±17,6
	Тессиер (Tessier et al., 1979)	обменная	64,8±8,7	167,4±9,6	205,0±12,3	234,4±15,4
		связанная с карбонатами	119,4±12,9	1,0±0,1	101,0±10,7	120,8±11,0
		связанная с Fe-Mn оксидами	669,6±16,9	608,8±17,3	35,4±3,4	780,0±18,6
		связанная с органическим веществом	320,8±14,7	520,3±15,3	881,2±19,1	41,9±3,7
		остаточная	899,3±21,5	776,6±20,8	851,4±19,7	896,9±20,4

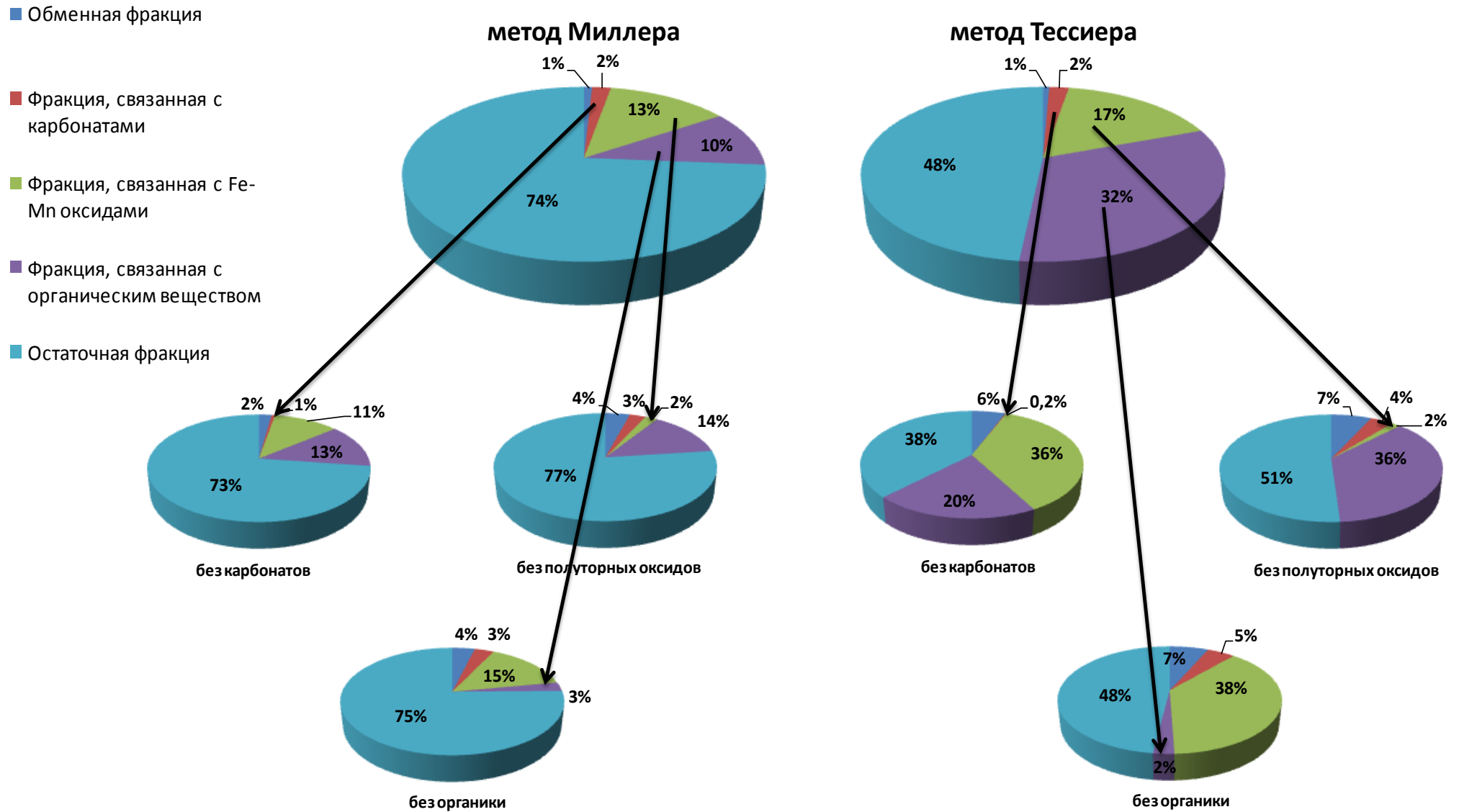


Рисунок 4.10. Фракционное распределение Zn в незагрязнённой почве при удалении почвенных компонентов, % от суммы фракций

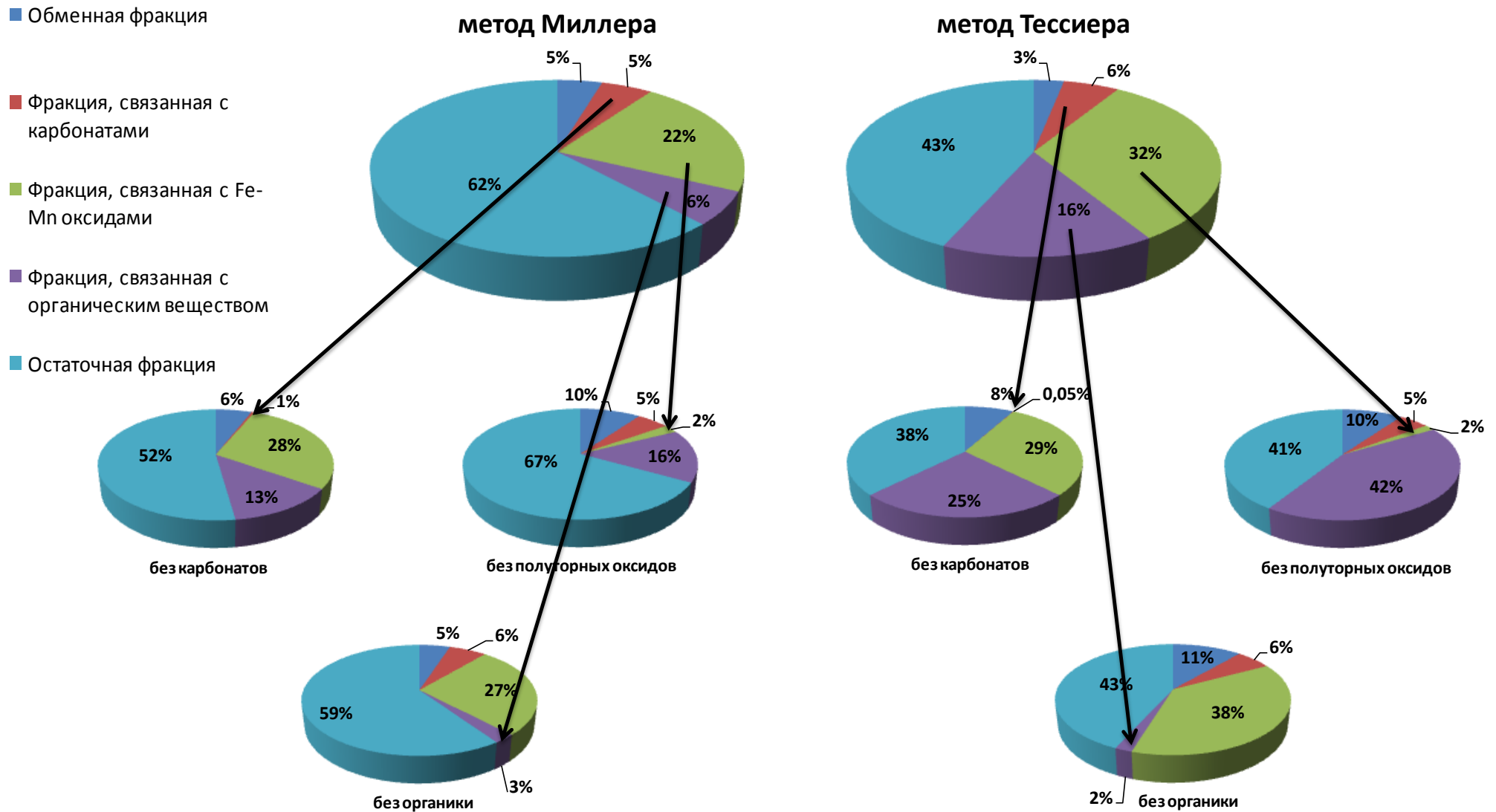


Рисунок 4.11. Фракционное распределение Zn в почве при внесении ацетата металла в дозе 2000 мг/кг при удалении почвенных компонентов, % от суммы фракций

4.2.1. Фракционное распределение меди, свинца и цинка при удалении карбонатов из почвы

При разрушении карбонатов почвы высвобождается значительное количество ТМ (Tessier et al., 1979). В некоторых почвах карбонаты занимают одно из главных мест в поглощении микроэлементов. В карбонатных почвах металлы способны образовывать соединения с углекислыми солями. Этот процесс протекает за счет соосаждения и окклюзии, а также за счет образования трудно растворимых поверхностных соединений. Возможно и сорбирование их на оксидах (главным образом, железа и марганца), которые выпадают в осадок на поверхности карбонатов (Садовникова, 1994). Самое большое сродство к карбонатам обнаружено у Zn и Cu. Так же при осаждении карбонатов ТМ могут входить в структуру образующего минерала.

После удаления карбонатов в исходных незагрязненных почвах произошло значительное уменьшение содержания соединений металлов, связанных с ними (табл. 4.3-4.5). Так, после удаления карбонатов из почвы содержание Cu в данной фракции сократилось по методу Миллера в 3 раза, тогда как по методу Тессьера в 120 раз, количество Pb - в 1,3 раза и в 13 раз и Zn – в 3 и 18 раз соответственно (табл. 4.3-4.5). В целом, доля металлов в данной фракции по двум методам фракционирования не превышала 1% (рис. 4.6-4.11).

При этом наблюдалось увеличение обменных и связанных с Fe-Mn оксидами соединений Cu и Zn. Особенно повысилась обменная фракция Zn: по методу Миллера – около 3 раз, по методу Тессьера – в 8 раз. Содержание Pb в железисто-марганцевой, связанной с органическим веществом и остаточной фракциях практически не изменилось до и после обработки почвы.

Рассматривая распределение металлов после извлечения карбонатов из образцов загрязненных почв, также можно отметить снижение их

концентрации во фракции карбонатов. Доля металлов в данной фракции составляла менее 1% (рис. 4.6-4.11). Как и в случае незагрязненной почвы, на загрязненных образцах оно более заметно по результатам метода Тессьера. Так, по методу Миллера уменьшение содержания Cu, Pb и Zn составляет соответственно 6; 8 и 12 раз, по методу Тессьера снижение концентрации металлов составило 11 для Cu и Pb, и 119 раз для Zn. Одновременно наблюдается возрастание количества металлов в обменной, связанной с оксидами и органическим веществом фракциях.

Исследования по контролю селективности экстрагентов в методе Тессьера провели китайские ученые (Shen, ShenBin, 1993). Вначале определялась концентрация ТМ, которые переходят в раствор при растворении отдельных фаз-носителей: гематита, кальцита, пиролюзита, иллита, монтмориллонита и гуминовых кислот. Установлена высокая селективность реактивов в схеме Тессьера, извлекающим ТМ из фаз, обработанных в отдельности. При анализе почв в одних случаях селективность реагентов не нарушалась, в других – происходило снижение селективности.

Таким образом, при удалении карбонатов наблюдается практически полное отсутствие металлов в данной фракции. Изменения были более выражены при фракционировании металлов методом Тессьера, что, возможно, объясняется его лучшей селективностью по отношению к карбонатам почвы, чем метода Миллера.

4.2.2. Фракционное распределение меди, свинца и цинка при удалении несиликатных соединений Fe из почвы

Оксиды и гидроксиды Fe, Mn и Al в почве находятся в форме самостоятельных фаз или в виде пленок, покрывающих глинистые минералы. Они имеют большое значение в фиксации тяжелых металлов. Сорбция металлов гидроксидами, с превышением ЕКО, может происходить

благодаря положительно заряженным поверхностям. Окристаллизованные частицы оксидов и гидроксидов Fe имеют важное значение в прочном удерживании металлов в почвах различного происхождения (Водяницкий, Добровольский, 1998).

Благодаря процессам сорбции, соосаждения и окклюзии гидроксиды и оксиды Fe, Mn и Al способны закреплять значительные количества микроэлементов. Специфическая сорбция считается основным механизмом взаимодействия металлов с поверхностью гидроксидов. Она сопровождается резким увеличением сорбированного металла в узком диапазоне pH. Поглощение происходит на участках поверхности с нескомпенсированными валентными силами, существование которых часто связано с дефектами кристаллической решетки (Минкина и др., 2009).

Адсорбционная емкость окислов железа больше, чем у алюминия. Также окислы могут адсорбировать ионы металлов в результате сорбции. Цинк ассоциируется в почвах в основном с гидроксидами железа и алюминия (до 40% от суммы фракций).

При удалении несиликатных соединений Fe относительное содержание Cu, Pb и Zn во фракции, связанной с Fe-Mn оксидами, не превышает 5%. Исследователями (Мотузова и др., 2006; Зырин, 1983) установлено, что однократная цитрат-дитионитовая вытяжка извлекает из черноземов, подзолистых и дерново-подзолистых почв основную часть несиликатных соединений железа, очень слабо затрагивая органическое вещество (не более 5% от общего содержания органического вещества) (табл. 4.3-4.5, рис. 4.6-4.11).

После удаления полуторных оксидов из почвы оценивали перераспределение металла между железисто-марганцевой фракцией и другими извлекаемыми фракциями.

В почве без внесения Cu ее содержание после обработки существенно сокращалось во фракции Fe-Mn оксидов: по методу Тессьера в 8,3 раза, по

методу Миллера в 2,4 раза (табл. 4.3) и составило 3-5 % (рис. 4.6). Количество Cu в обменной фракции при использовании метода Тессьера возрастало в 6,8 раз. Наблюдалось также увеличение содержания Cu во фракции, связанной с карбонатами и фракции, связанной с органическим веществом (в 1,4-1,6 раза).

После удаления полуторных оксидов из искусственно загрязненной почвы установлены аналогичные закономерности в перераспределении металла с исходной незагрязненной почвой. Наиболее существенно - в 8,6 раз сокращается фракция Fe-Mn оксидов при анализе по методу Тессьера и в 5,3 раза - по методу Миллера (табл. 4.3) и соответствовало 3-5% от суммы фракций металла. Увеличение количества Cu в обменной и связанной с карбонатами фракциях составило 1,8 - 2 раз при разных методах фракционирования. Содержание Cu по методу Тессьера в остаточной и органической фракции, также как и на контрольном образце, существенно не изменялось (табл. 4.3, рис. 4.7).

Распределение Pb после удаления из незагрязненной почвы полуторных оксидов оказалось довольно схожим по двум методам фракционирования. Доля данной фракции металла составила 5% как по методу Тессьера, так и по методу Миллера (рис. 4.9). Однако отмечается наиболее значительное сокращение количества Pb в железисто-марганцевой фракции при использовании метода Тессьера в 20,7 раз (по Миллеру - в 7,3 раза) (табл. 4.5). Содержание Pb в обменной фракции возрастает в 5-7 раз. В остаточной фракции количество Pb существенно не изменяется. Наблюдается увеличение концентрации Pb после удаления полуторных оксидов в органической фракции (в 1,4-1,8 раз) (табл. 4.4, рис. 4.8).

На загрязненной Pb почве после удаления полуторных оксидов выявлено уменьшение в 4 раза количества металла в данной фракции (табл. 4.4). При фракционировании методом Тессьера содержание Pb в остальных извлекаемых фракциях повышается, наиболее сильно в

обменной и связанной с карбонатами фракции (в 1,5-2,6 раза), что может говорить об усилении роли карбонатов при повышении концентрации металла (табл. 4.4).

На незагрязненной почве количество Zn во фракции оксидов Fe и Mn падает более, чем в 6 раз после удаления полуторных оксидов по методу Миллера и в 10 раз по методу Тессьера и составляет 2% от суммы фракций металла (рис. 4.10-4.11). Тенденция распределение Zn между фракциями почвы по методам Тессьера и Миллера общая: наблюдается увеличение количества Zn в обменной фракции (в 10 раз по Тессьеру и в 5,1 раз по Миллеру) и фракции, связанной с карбонатами (в 1,8 раза по Тессьеру и в 1,4 раза по Миллеру) (табл. 4.5, рис. 4.10). Содержание Zn в органической и остаточной фракциях, как и для Cu и Pb, практически не изменяется (табл. 4.5, рис. 4.10).

На загрязненной почве сокращение доли Zn во фракции Fe-Mn оксидов после ее удаления более заметно при применении метода Тессьера (в 18,9 раза), чем по методу Миллера (в 9,3 раза) (табл. 4.5, рис. 4.11). При этом повышается содержание Zn в обменной фракции (2,2-3,2 раза) и в органической фракции (в 2,6-2,7 раза).

Таким образом, при удалении полуторных оксидов относительное содержание Cu, Pb и Zn во фракции, связанной с Fe-Mn оксидами, не превышает 5%. Более селективное действие экстрагентов, применяемых для определения металла в данной фракции, наблюдалось по отношению к Zn. Доля металла во фракции, связанной с Fe-Mn оксидами, после удаления полуторных оксидов не превышала 2%.

4.2.3. Фракционное распределение меди, свинца и цинка при удалении органического вещества из почвы

Большую роль в связывании металлов играет органическое вещество почвы. Довольно часто отмечаются прямая корреляция между количеством

металла в почве и органического вещества. Взаимодействие ТМ с гумусом происходит путем ионного обмена, комплексообразования и адсорбции.

Наибольшей емкостью обладают гумусовые вещества, для которых особенно сильно выражена зависимость ЕКО от рН. В нейтральной и кислой средах в реакциях обмена участвует водород только карбоксильных групп. В щелочной среде диссоциируют также фенольные группы и некоторые другие гидроксилы, что резко увеличивает ЕКО (Карпухин, 1998).

Удаление органического вещества привело к перераспределению Си между компонентами почвы. Содержание Си, связанной с органическим веществом, полученное по методу Тессьера, в незагрязненной почве снизилось в 13,4 раза по сравнению с его первоначальным значением. При использовании метода Миллера количество Си сократилось в 4,0 раза (табл. 4.3, рис. 4.6). На загрязнённой почве данное снижение составило от 8,2 раз по методу Миллеру до 14 раз по методу Тессьера. Удаление органического вещества привело к увеличению содержания металла в других компонентах почвы. Наиболее выражено увеличение содержания Си в обменной фракции (по методу Тессьера - в 12,8 раз, а по методу Миллера - в 4 раза). Повышается содержание Си, связанной с карбонатами и с Fe-Mn оксидами. Количество Си в остаточной фракции практически не изменилось (табл. 4.3).

Содержание Pb после удаления органического вещества почвы на исходной почве снизилось в 3 раза по методу Миллера и в 9 раз по методу Тессьера, в загрязненной почве уменьшение металла в данной фракции составило 7 раз (табл. 4.4). Доля металла в данной фракции при определении в образце без органического вещества не превышало 4% (рис. 4.8-4.9). Отмечается незначительное увеличение металла (в целом до 2.5 раз) в других фракциях, как в незагрязнённом, так и в загрязнённом образце почв.

При удалении органического вещества из исходной почвы содержание Zn, связанного с данным компонентом, наиболее заметно снижается по методу Тессьера (в 12,5 раз) и составляет 2% от суммы фракций (табл. 4.5). На загрязненной почве данное снижение составило 7,7 раз при использовании метода Тессьера и 2,3 раза по методу Миллера (табл. 4.5, рис. 4.11). Содержание металла в других фракциях в основном повысилось незначительно. Количество Zn в остаточной фракции не изменилось.

Таким образом, при удалении того или иного компонента почвы существенно уменьшается содержание Cu, Pb и Zn во фракции, связанной с этим компонентом. При этом наблюдается перераспределение металла в другие изучаемые фракции. Наибольшее увеличение металла при удалении исследуемых компонентов наблюдается в наиболее подвижной обменной фракции, что говорит об увеличении подвижности металла. При удалении органического вещества и полуторных оксидов происходит накопление металлов в составе соединений, связанных с карбонатами. При удалении органического вещества значительно увеличивается содержание Zn в полуторных оксидах. Разница по относительному содержанию ТМ в остаточной фракции после удаления почвенных компонентов составляла 0-12% по сравнению с исходным образцом, что указывает на небольшое влияние применяемых экстрагентов на прочно закрепленные ионы металлов в кристаллических решетках первичных минералов. Отмечается большее уменьшение содержания ТМ в удаленных фракциях при применении метода Тессьера, что может говорить о большей его селективности по сравнению с методом Миллера.

ГЛАВА 5. ПРИМЕНЕНИЕ КОМБИНИРОВАННОЙ СХЕМЫ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ДЛЯ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОЕДИНЕНИЙ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ЧЕРНОЗЕМАХ ОБЫКНОВЕННЫХ

Использование методов фракционирования соединений ТМ дает представление о предполагаемых формах нахождения металлов, связанных с различными компонентами почвы. Однако они не предоставляют возможности оценить разнообразие взаимодействий почвенных компонентов в удерживании металлов. Анализ результатов фракционирования с использованием комбинированного приема по методу Т.М. Минкиной (2008) позволяет определить степень подвижности ТМ, а также выявить изменения в качественном и количественном составе групп прочно и непрочно связанных соединений под влиянием различных факторов. На основе данных изменений определяются компоненты почв, ответственные за процессы мобилизации и иммобилизации ТМ в почвах, устанавливаются общие и специфические особенности в групповом составе металлов.

5.1. Содержание подвижных форм меди, свинца и цинка в черноземах обыкновенных района Новочеркасской ГРЭС

Делать выводы о вероятных механизмах трансформации техногенных соединений ТМ и об их дальнейшей судьбе в почве по данным общего содержания или по их содержанию в какой-либо отдельно взятой вытяжке затруднительно. Требуется детальное изучение разных фракций ТМ, отличающихся как по подвижности и биологической доступности, так и по механизмам закрепления в почве. (Ладонин, Пляскина, 2003).

Обменные соединения металлов. В таблице 5.1 приведены пределы варьирования концентраций обменных форм ТМ для черноземов обыкновенных Ростовской области (Закруткин, Шкафенко, 1997;

Закруткин, Шишкина, 1997; Никитюк, 1998), так и для черноземов в целом (Протасова, 2002; Крамарев и др., 2007). Содержание обменных форм изученных ТМ на расстоянии 15 км (табл. 5.1) от НЧГРЭС находится в верхних пределах варьирования для черноземов и несколько превышает фоновые значения Pb и Zn для черноземов обыкновенных.

На удаленной площадке количество обменных форм Zn и Cu в черноземе обыкновенном составляет 2-4% от общего содержания (табл. 5.1).

Таблица 5.1

Содержание обменных форм тяжелых металлов в 0-20 см слое почв мониторинговых площадок (среднее с 2000 по 2013 гг.), мг/кг и % от общего содержания (совместно с Манджиевой С.С.)

Расстояние от НЧГРЭС в СЗ направлении, км	Cu		Pb		Zn	
	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%
1,6	4,8	7	6,7	10	16,7	15
15,0	1,0	2	1,0	4	2,1	3
НСР _{0,95}	0,3		0,3		0,5	
ПДК (мг/кг)¹	3,0		6,0		23,0	
Пределы варьирования для чернозема обыкновенного (Ч ₀) (мг/кг) ²	0,1-1,8		0,13-3,2		0,05-2,1	
Пределы варьирования для Ч ₀ Ростовской области (мг/кг) ³	0,1-1,5		0,05-0,6		0,3-1,1	

¹ (Гигиенические нормативы., 2006)

² (Протасова, 2002; Крамарев и др., 2007)

³ (Закруткин, Шкафенко, 1997; Закруткин, Шишкина, 1997; Никитюк, 1998)

Наблюдается низкое содержание наиболее подвижных форм Zn и Cu (0,3-0,6 мг/кг) пахотных почв Октябрьского и Аксайского районов Ростовской области, которые представлены черноземами обыкновенными (Самохин, 2003; Минкина и др., 2007). Количество обменных форм Zn по многочисленным исследованиям находится на уровне 0,1-0,6 мг/кг

(Хорошкин, 1971; Садименко, Белицина, 1973; Никитюк, 1998; Беляева, 2002; Самохин, 2003). По данным, приведенным более 50 лет назад (Акимцев и др., 1962; Садименко, Белицина, 1973) наблюдается незначительная направленность к увеличению общего содержания и подвижных форм Zn в агроландшафтах Ростовской области.

По литературным данным содержание Cu в черноземе обыкновенном колеблется от 0,05 до 0,50 мг/кг (Закруткин, Шишкина, 1997; Никитюк, 1998), не достигая 1% от общего содержания. Низкое содержание Cu отмечается на участке в 15 км от НчГРЭС и составляет 1,0 мг/кг.

Содержание обменных форм Pb в черноземах обыкновенных агроландшафтов Ростовской области находится в пределах от 1,8-3,8 % от общего содержания (Закруткин, Шкафенко, 1997; Никитюк, 1988).

Низкая концентрация наиболее подвижных соединений элементов в черноземе обыкновенном объясняется присутствием карбонатов, их высокодисперсной мицелярной формой и слабощелочной реакцией среды. Этот факт отмечался и другими исследователями (Акимцев и др., 1962; Агафонов, 1994).

Таким образом, дефицит отдельных элементов в естественных ландшафтах и высокое их содержание при интенсивном антропогенном воздействии создают условия экологического риска (Панин, 1999).

В результате аэрозольных выбросов НчГРЭС увеличивается абсолютное содержание подвижных соединений всех ТМ (табл. 5.1). Вблизи расположенной площадке от НчГРЭС по содержанию обменных соединений металлы распределяются следующим образом (% от общего содержания) (табл. 5.1):

$$\text{Zn (15) > Pb (10) > Cu (7)}$$

В большей степени возрастает содержание Zn. Количество наиболее подвижных форм Zn увеличивается до 8 раз по абсолютному содержанию. При этом следует отметить, что количество обменных форм Zn, не превышает ПДК, в то время по общему содержанию Zn близко

расположенная к НчГРЭС почва относится к загрязненным (табл. 3.1). По данным П.В. Елпатьевского и В.С. Аржановой (1985) в составе металлосодержащих аэрозольных выпадений ацетатно-растворимым соединениям принадлежит около 33 % Zn, 27% Pb.

Количество обменных форм Pb на расстоянии 1,6 км от НчГРЭС составляет 6,7 мг/кг, что соответствует 10% от общего содержания (табл. 5.1).

Рассматривая распределение обменных форм металлов по годам (с 2000 по 2013) можно отметить, что первое место по содержанию в почве, вне зависимости от удаленности от НчГРЭС, занимает Zn. Концентрация обменных соединений Cu и Pb близки по значениям, однако в близлежащей к НчГРЭС площадке количество подвижных форм Pb несколько выше (рис. 5.1).

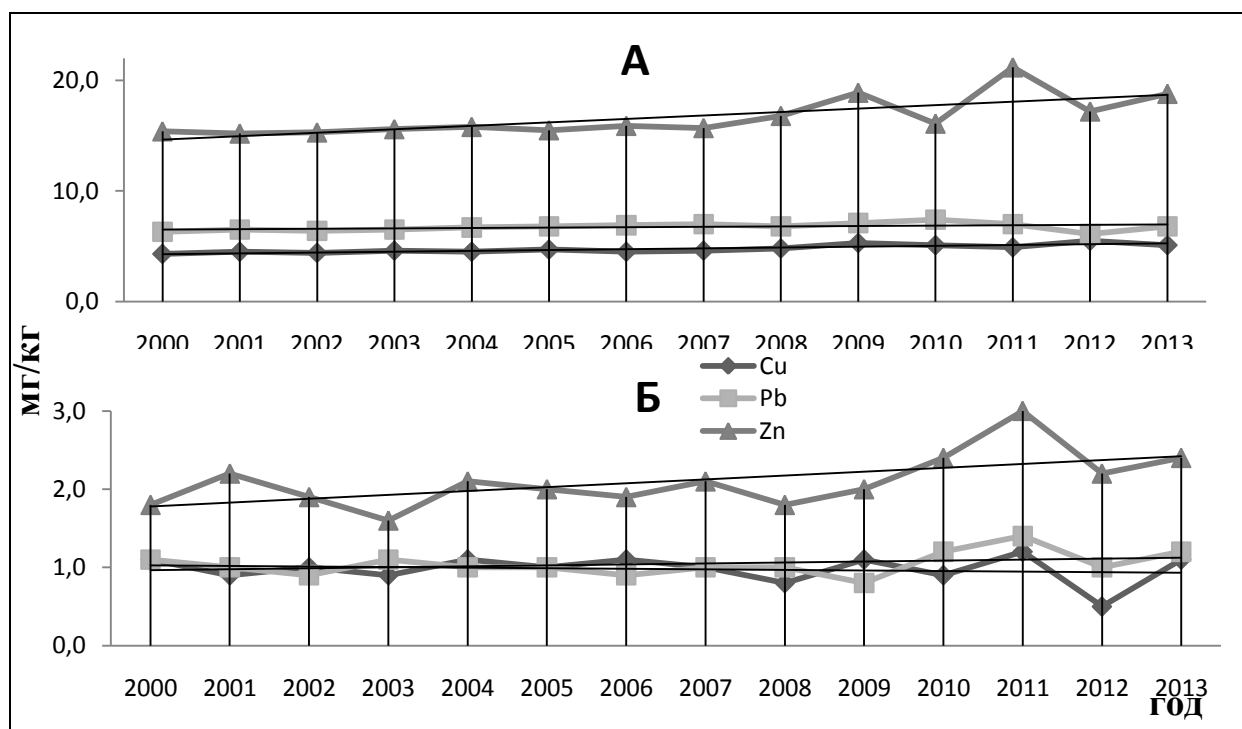


Рис. 5.1. Распределение содержания обменных форм металлов в почве на расстоянии 1,6 (А) и 15 (Б) км от НчГРЭС с 2000 по 2013 гг., мг/кг

металлов в комплексных формах в большинстве случаев меньше, чем в обменных (табл. 5.2). В незагрязненной почве (в 15 км) только 2% от общего содержания металлов непрочно связаны с органическим веществом (табл. 5.2).

В подвергающейся воздействию НчГРЭС почве (1,6 км) металлы, образующие непрочные комплексы с органическим веществом, распределяются следующим образом (% от валового содержания):

$$\text{Cu (7) > Pb (6) > Zn (4)}.$$

Абсолютное содержание комплексных форм Pb в почве меньше в 2 раза количества его обменных соединений. Особенно заметно превышение содержания обменных соединений у Zn над его комплексными формами, почти в 4 раза, на загрязненном участке (на расстоянии 1,6 км от НчГРЭС) (табл. 5.1, 5.2).

Таблица 5.2

Содержание комплексных форм тяжелых металлов в 0-20 см слое почв мониторинговых площадок (среднее с 2000 по 2013 гг.), мг/кг и % от общего содержания (совместно с Манджиевой С.С.)

Расстояние от НчГРЭС в СЗ направлении, км	Cu		Pb		Zn	
	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%
1,6	5,4	7	3,8	6	4,3	4
15,0	0,9	2	0,5	2	1,4	2
НСР _{0,95}	0,4		0,3		0,9	

В загрязненных почвах наибольший рост комплексных форм среди исследуемых металлов характерен для Pb: при загрязнении абсолютное содержание комплексных форм металла увеличилось приблизительно в 7,6 раза (табл. 5.2).

Относительное содержание комплексных форм Cu на расстоянии 15 км от НчГРЭС составляет всего 2% от общего содержания. В то время как на близко расположенной почве доля данной формы металла равна 7%

(табл. 5.2). Cu характеризуется сильным сродством к органическим комплексам, особенно это заметно на почвах, подверженных большому загрязнению.

Абсолютное содержание комплексных форм Cu в загрязненных почвах превышает содержание в незагрязненных почвах в 6 раз (табл. 5.2). Это может указывать на более активное связывание Cu органическими комплексами при увеличении его общего содержания.

Относительное содержание комплексных форм Zn составляет всего 2-4% от общего содержания. Это объясняется слабой комплексообразующей способностью Zn с органическим веществом. При одном и том же pH 1г гуминовых кислот связал 0,995 мг-экв Zn и 2,390 мг-экв Cu, хотя первого элемента было в системе в 2 раза больше второго (Piccolo, Stevenson, 1982). В загрязненных почвах подвижные соединения Zn преимущественно представлены обменными и специфическими формами.

Содержание комплексных форм металлов на расстоянии 15 км от НчГРЭС за период мониторинга (2000-2013 гг.) колеблется от 0,2 до 1,7 мг/кг (рис. 5.2).

Содержание комплексных соединений невелико и не играет решающей роли в удерживании Cu, Pb и Zn в почве. При более сильном воздействии НчГРЭС на почву (на расстоянии 1,6 км) содержание комплексных форм металлов возрастает от 3 до 7,5 раз, что говорит о переходе Cu, Pb и Zn при загрязнении в комплексы, слабо связанные с органическим веществом (рис. 5.2).

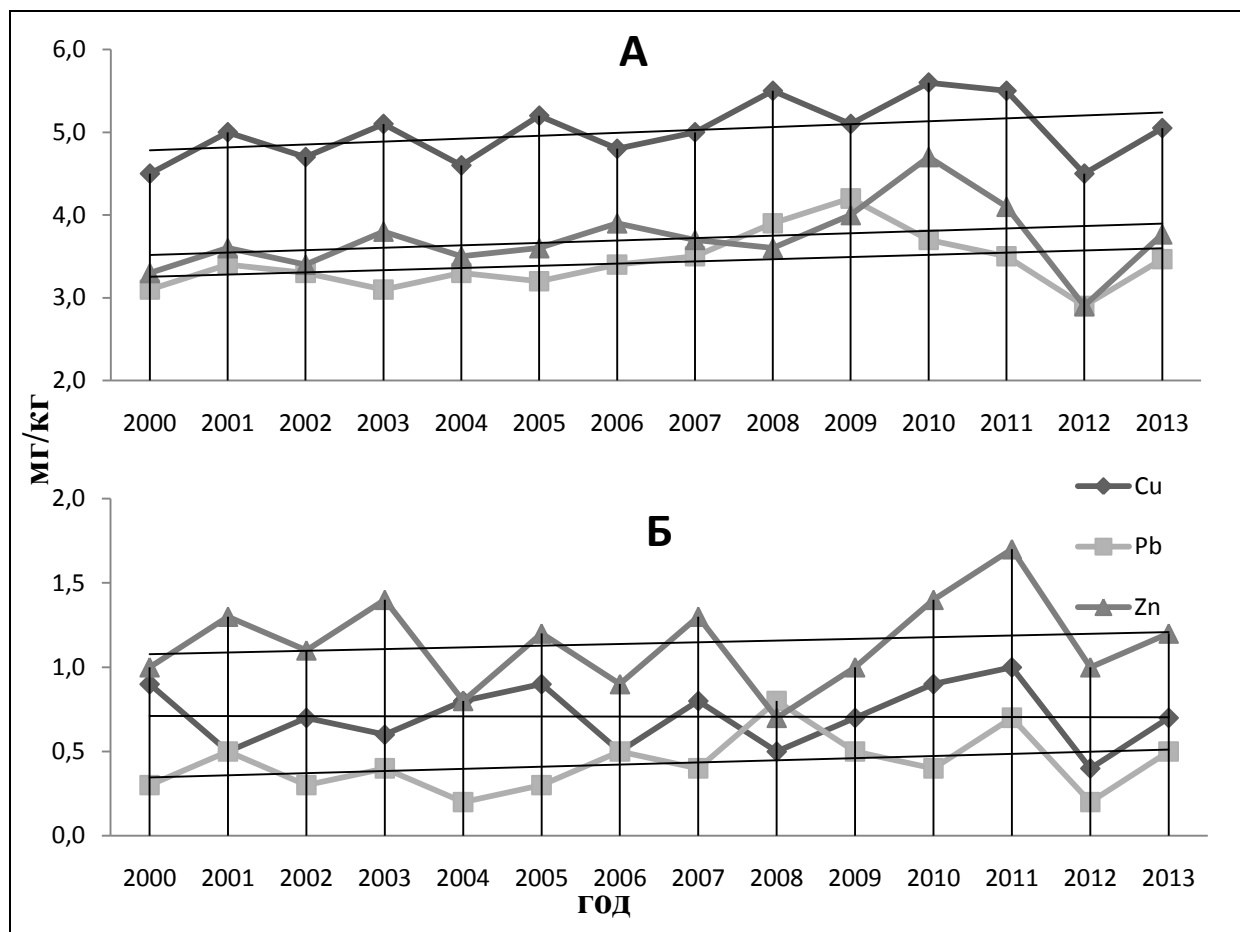


Рис. 5.2. Распределение содержания комплексных форм металлов в почве на расстоянии 1,6 (А) и 15 (Б) км от НчГРЭС 2000 - 2013 гг., мг/кг

Специфически сорбированные соединения металлов. Наиболее высокое содержание подвижных соединений металлов представлено их специфически сорбированными формами (табл. 5.3), что составляет потенциальный запас элементов. При приближении к НчГРЭС наблюдается увеличение концентрации специфически сорбированных форм металлов в 2,6-3,4 раза.

В незагрязненной почве содержание специфически сорбированных форм элементов располагалось в следующей последовательности (% от валового содержания) (табл. 5.3):

$$\text{Cu (13)} > \text{Pb (13)} > \text{Zn (9)}$$

Таблица 5.3

Содержание специфически сорбированных форм тяжелых металлов в 0-20 см слое почв мониторинговых площадок (среднее с 2000 по 2013 гг.), мг/кг и % от общего содержания (совместно с Манджиевой С.С.)

Расстояние от НЧГРЭС в СЗ направлении, км	Cu		Pb		Zn	
	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%
1,6 СЗ	15,3	21	11,7	18	24,0	21
15,0 СЗ	5,8	14	3,6	13	7,0	9
НСР _{0,95}	0,4		0,4		2,2	

В загрязненной почве эта последовательность изменяется (% от валового содержания):

$$\text{Zn (21) = Cu (21) > Pb (18)}.$$

Наибольшее увеличение доли этой фракции с 9% до 21% наблюдается для Zn в почве мониторинговой площадки, находящейся вблизи источника эмиссии, что говорит об увеличении роли аморфных соединений полуторных оксидов и карбонатов на поглощение и удерживание этого металла. Заметных различий в содержании специфически сорбированных форм Cu и Pb в почвах не установлены. Отмечаются колебания специфически связанного Zn по годам (рис. 5.3).

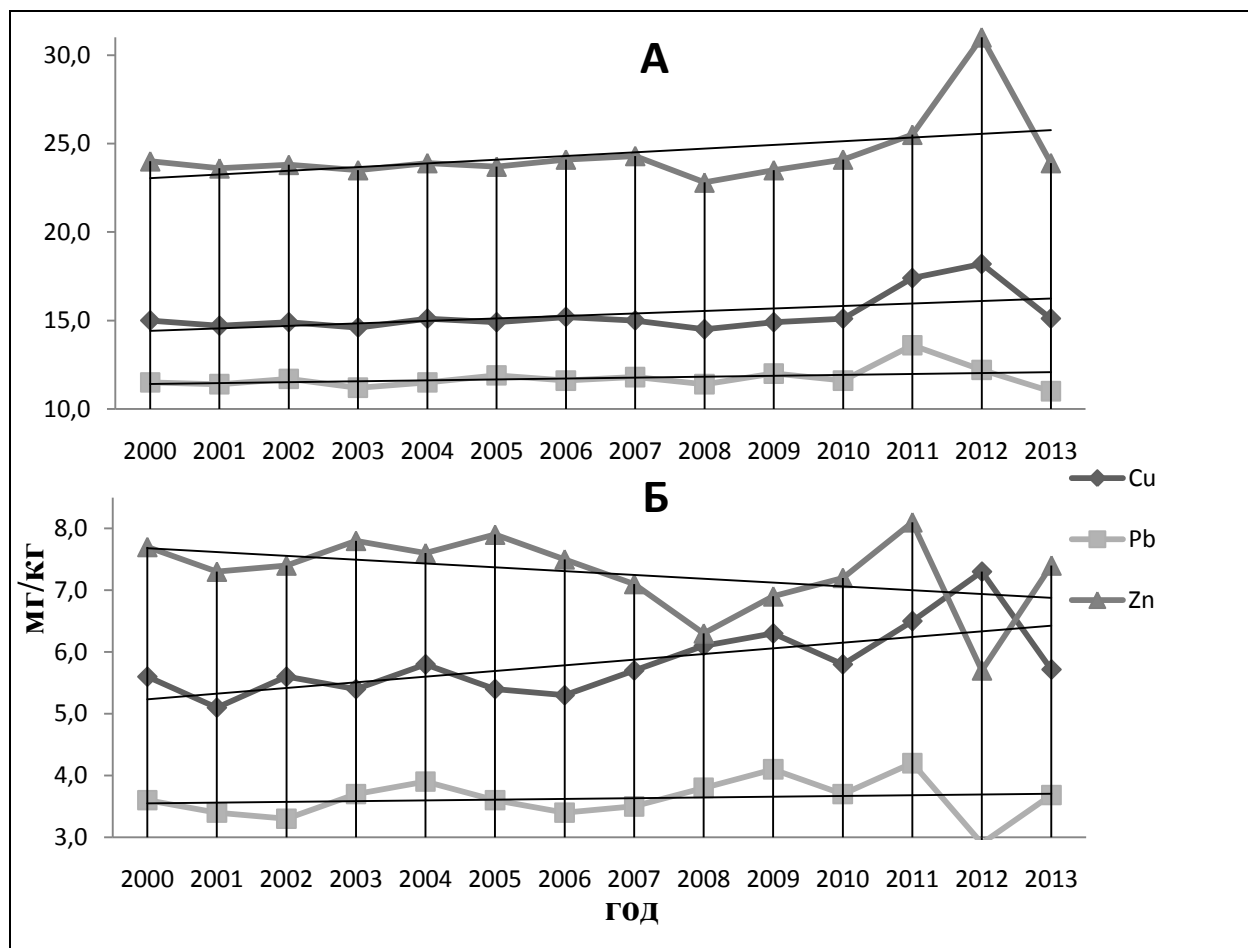


Рис. 5.3. Распределение содержания специфически сорбированных форм металлов в почве на расстоянии 1,6 (А) и 15 (Б) км от НчГРЭС с 2000 по 2013 гг., мг/кг

5.2. Общие черты группового состава соединений меди, свинца и цинка в черноземах обыкновенных района Новочеркасской ГРЭС и модельного эксперимента

Изучение процессов трансформации ТМ в почвах в условиях естественного и искусственного загрязнения проводилось на основе рассмотрения их фракционно-группового состава (табл. 5.4-5.9).

Распределение Cu, Pb и Zn по формам и группам соединений в почвах района НчГРЭС, мг/кг

Расстояние от НчГРЭС в СЗ направлении, км	Непрочно связанные соединения				Прочно связанные соединения			Сумма фракций
	Обменные	Комплексы	Специфически сорбированные		органическим веществам	(гидр)оксидами Fe и Mn	силикатами	
			на карбонатах	на (гидр)оксидах Fe и Mn				
Cu								
15	1,0 ±0,1	0,9 ±0,4	3,5 ±0,2	2,7 ±0,3	7,8 ±1,0	6,3 ±1,3	14,8 ±2,2	37,0 ±4,9
1,6	2,3 ±0,2	5,4 ±0,4	6,0 ±1,4	9,8 ±1,2	19,8 ±2,1	13,6 ±2,2	18,3 ±3,1	75,2 ±7,9
Pb								
15	0,3 ±0,1	0,5 ±0,3	1,5 ±0,2	2,5 ±0,3	5,4 ±0,7	3,8 ±0,9	11,0 ±2,1	25,1 ±4,6
1,6	3,2 ±0,4	3,8 ±0,3	8,5 ±1,2	3,9 ±0,4	19,0 ±1,2	11,5 ±1,6	15,1 ±3,2	65,0 ±11,6
Zn								
15	1,3 ±0,4	1,4 ±0,9	6,0 ±0,9	1,4 ±0,2	7,5 ±0,9	8,9 ±1,2	54 ±6,7	80,4 ±13,4
1,6	8,2 ±1,5	4,3 ±0,9	14,8 ±3,5	9,6 ±1,1	7,7 ±0,9	13,8 ±1,5	49,6 ±8,5	108,0 ±16,1

Таблица 5.5

Относительное содержание форм и групп Cu, Pb и Zn в почвах района
НчГРЭС, % от суммы фракций

Расстояние от НчГРЭС в СЗ направлении, км	Непрочно связанные соединения (НС)				Прочно связанные соединения (ПС)			НС/ПС
	Обменные, MgCl ₂	Комплексные	Специфически сорбированные		органическим веществом	(гидр)оксидами Fe и Mn	силикатами	
			на карбонатах	на (гидр)оксидах Fe и Mn				
Cu								
15	3	2	9	7	21	17	40	22/78
1,6	3	7	8	13	26	18	24	31/69
Pb								
15	1	2	6	10	22	15	44	13/87
1,6	5	6	13	6	29	18	23	30/70
Zn								
15	2	2	7	2	9	11	67	19/81
1,6	8	4	14	9	7	13	46	34/66

Таблица 5.6

Относительное содержание форм Cu, Pb и Zn в группах непрочно и прочно связанных соединений в почвах района НчГРЭС,
% в группе

Расстояние от НчГРЭС в СЗ направлении, км	Непрочно связанные соединения				Прочно связанные соединения		
	Обменные, MgCl ₂	Комплексные	Специфически сорбированные		органическим веществом	(гидр)оксидами Fe и Mn	силикатами
			на карбонатах	на (гидр)оксидах Fe и Mn			
Cu							
15	12	11	43	33	27	22	51
1,6	10	23	26	42	38	26	35
Pb							
15	6	10	31	52	27	19	54
1,6	16	20	44	20	42	25	33
Zn							
15	13	14	59	14	10	13	77
1,6	22	12	40	26	11	19	70

Общее содержание и распределение Cu, Pb и Zn по формам и группам соединений в почве модельного опыта, мг/кг

Доза внесения металла, мг/кг	Непрочно связанные соединения				Прочно связанные соединения			Сумма фракций
	Обменные	Комплексы	Специфически сорбированные		органически м веществ вом	(гидр)оксида ми Fe и Mn	силиката ми	
			на карбонатах	на (гидр)оксидах Fe и Mn				
Cu								
Без внесения	0,4 ±0,1	0,2 ±0,1	1,2 ±0,3	0,7 ±0,2	15,9 ±3,1	9,3 ±2,1	17,3 ±2,4	45,0 ±5,8
300	6,5 ±1,1	38,1 ±3,8	27,8 ±3,2	30,6 ±5,3	72,0 ±3,5	85,8 ±2,8	80,2 ±4,1	341,0 ±18,8
2000	47,4 ±4,1	347,0 ±21,2	62,7 ±4,9	420,8 ±29,7	425,3 ±24,3	72,3 ±3,1	657,5 ±45,6	2033,0 ±46,9
Pb								
Без внесения	0,2 ±0,1	0,8 ±0,2	1,3 ±0,3	1,0 ±0,2	7,1 ±1,6	5,2 ±0,5	13,4 ±3,1	29,0 ±4,8
300	1,2 ±0,2	32,6 ±3,6	32,8 ±4,1	38,1 ±3,9	107,7 ±10,3	48,9 ±3,8	76,9 ±8,3	338,0 ±19,0
2000	15,6 ±2,2	579,3 ±36,4	19,7 ±2,9	318,3 ±22,9	126,4 ±12,3	90,2 ±9,1	890,6 ±39,9	2040,0 ±44,3
Zn								
Без внесения	0,6 ±0,2	0,4 ±0,1	1,8 ±0,3	8,1 ±1,1	27,1 ±3,9	6,1 ±0,8	41,0 ±6,0	85,0 ±7,3
300	15,2 ±1,9	21,8 ±2,9	24,6 ±2,2	84,9 ±11,2	9,0 ±0,8	59,6 ±5,5	153,0 ±12,8	368,0 ±18,0
2000	64,8 ±6,3	305,0 ±22,3	119,4 ±17,3	631,1 ±39,7	15,8 ±3,6	38,5 ±8,1	899,3 ±44,4	2074,0 ±45,9

Таблица 5.8

Относительное содержание форм Cu, Pb и Zn в почве модельного опыта, %
от суммы фракций

Доза внесения металла, мг/кг	Непрочно связанные соединения (НС)				Прочно связанные соединения (ПС)			НС/ПС
	Обмен ные, MgCl ₂	Комп лекс ные	Специфически сорбированные		органи ческим вещест вом	(гидр)ок сидами Fe и Mn	сили ката ми	
			на карбона тах	на (гидр) оксидах Fe и Mn				
Cu								
Без внесения	1	0,4	3	2	35	21	38	6/94
300	2	11	8	9	21	25	24	30/70
2000	2	17	3	21	21	4	32	43/57
Pb								
Без внесения	1	3	4	3	24	18	46	11/89
300	0,4	10	10	11	32	14	23	31/69
2000	1	28	1	16	6	4	44	46/54
Zn								
Без внесения	1	0,5	2	10	32	7	48	13/87
300	4	6	7	23	2	16	42	40/60
2000	3	15	6	30	1	2	43	54/46

Таблица 5.9

Относительное содержание форм Cu, Pb и Zn в группах непрочно и прочно
связанных соединений в почве модельного опыта, % в группе

Доза внесения металла, мг/кг	Непрочно связанные соединения				Прочно связанные соединения		
	Обмен ные, MgCl ₂	Комп лекс ные	Специфически сорбированные		органи ческим вещест вом	(гидр)ок сидами Fe и Mn	сили катами
			на карбона тах	на (гидр) оксидах Fe и Mn			
Cu							
Без внесения	16	8	48	28	37	22	41
300	6	37	27	30	30	36	34
2000	5	40	7	48	37	6	57
Pb							
Без внесения	6	24	39	30	28	20	52
300	1	31	31	36	46	21	33
2000	2	62	2	34	11	8	80
Zn							
Без внесения	6	4	17	74	37	8	55
300	10	15	17	58	4	27	69
2000	6	27	11	56	2	4	94

В исследуемом черноземе обыкновенном, находящемся вдали от возможных источников эмиссии поллютантов НчГЭС, группа непрочно связанных соединений Cu и Zn преимущественно представлена металлами, специфически удерживаемыми карбонатными минералами, в то время как для Pb большую роль играют также Fe-Mn (гидр)оксиды (табл. 5.4). Наличие соединений ТМ, связанных с карбонатами, является отличительным признаком чернозема обыкновенного в связи с их специфической мицеллярной формой. Данная форма карбонатов обладает высокой удельной поверхностью, которая способствует большей скорости их растворения и увеличению активности ионов данного соединения в растворе.

Группа прочно связанных соединений металлов преимущественно представлена металлами, связанными с силикатами. Содержание Zn в данной фракции составляет 67% от суммы фракций металла в почве и 77% от всех фракций, входящих в группу прочно связанных соединений (табл. 5.5, 5.6).

При загрязнении существенно увеличивается общее содержание металлов в почве: при естественном загрязнении – в 1,4-2,0 раза, при искусственном загрязнении в 4,3-70,3 раз (табл. 5.4, 5.7). Возрастает и количество всех образуемых форм соединений металлов. Результаты, полученные при применении комбинированного метода фракционирования, показали, что основная часть металла в незагрязненной почве прочно связывается органическим веществом и несиликатными соединениями Fe. С увеличением техногенной нагрузки прочность связи металлов с почвенными компонентами ослабевает (табл. 5.5). В условиях моделирования высокого уровня загрязнения доля Cu, Pb и Zn во фракциях, связанных с органическим веществом и Fe-Mn оксидами, как правило, превышает долю металла, непрочно связанного с данными компонентами. Особенно, это характерно для Zn (табл. 5.8).

В черноземе обыкновенном, находящемся на расстоянии 15 км от

НчГРЭС, доля непрочно связанных соединений, варьирует от 13 до 22% от суммы фракций. Наименьшей подвижностью характеризуется Pb (табл. 5.6). С приближением к источнику эмиссии доля непрочно связанных соединений всех металлов повышается до 31-34% (табл. 5.5).

Следует отметить, что даже на расстоянии 15 км от НчГРЭС доля непрочно связанных соединений металлов выше, чем на почве целинного участка, взятого за контроль в модельном эксперименте (табл. 5.8). Содержание металлов на почве целинного участка, находящейся вдали от всех источников загрязнения, соответствует их фоновому уровню.

Увеличение подвижности Cu, Pb и Zn в почвах отмечается при внесении высоких доз металлов в условиях модельного эксперимента (табл. 5.8, 5.9). Так, при загрязнении почвы дозой 300 мг/кг металла доля непрочно связанных соединений Cu, Pb и Zn увеличивается на 20% - 27%, а при загрязнении дозой 2000 мг/кг металла – их подвижность возрастает на 35-41%. В большей степени изменяется подвижность Zn (табл. 5.8).

Изменение подвижности Cu, Pb и Zn в основном связано с образованием непрочно связанных соединений ТМ с органическим веществом (табл. 5.6, 5.9), в то время как (гидр)оксиды Fe-Mn наиболее активны в прочной фиксации металлов в почве. Установлено (Пинский, 1992), что именно окристаллизованные частицы оксидов и гидроксидов Fe и Mn принимают главное участие в прочном закреплении ТМ в почвах разного генезиса. Есть основания считать, что ТМ закрепляются в необменной форме путем хемосорбции в результате вытеснения двухвалентным катионом металла двух ионов H^+ , входящим в OH- или OH_2 - группы на поверхности оксидов. Так как степень сродства зависит главным образом от гидролизруемости катионов металлов и их электроотрицательности (McBride, 1989), то легкогидролизуемые металлы (Cu, Pb, Zn) должны наиболее прочно закрепляться в результате обмена на гидроксигруппы. Изучение распределения ТМ в разных почвах показало, что около 50% всего количества металлов может быть связано с

гидроксидами железа (Добровольский, 1997).

Несмотря на увеличение абсолютного количества обменных и связанных с карбонатами соединений ТМ на загрязненных почвах, вклад данных форм металлов в увеличении подвижности снижается (табл. 5.6, 5.9).

При загрязнении отмечается рост абсолютного содержания металлов во фракции, связанной с силикатами (табл. 5.4, 5.7). Однако данные изменения выражены в меньшей степени по сравнению с возрастанием непрочно связанных соединений металлов. Увеличение абсолютного содержания ТМ в остаточной фракции при загрязнении, возможно, связано как с закреплением металлов в кристаллической решетке минералов при их высоком содержании в почве, так и с неполным их извлечением из предыдущих фракций, в основном из окклюдированных металлов в составе сильно и среднеокристаллизованных Fe-Mn соединений. Процесс аккумуляции экзогенных соединений ТМ кристаллическими решетками первичных и вторичных минералов, происходящий благодаря способности металлов изоморфно замещать ионы магния и алюминия, является чрезвычайно медленным и не играет существенной роли. Данный факт подтверждается другими исследователями (Пампура и др., 1993; Переломов, Пинский, 2003; Жидеева и др., 2002; Miller et al., 1986).

В связи с тем, что трансформация ТМ в почве в меньшей степени отражается на увеличении его в решетках силикатов, доля металлов в остаточной фракции с ростом загрязнения последовательно уменьшается (табл. 5.5, 5.8). В связи с этим, предложено рассматривать относительное содержание металла в данной фракции как диагностический признак загрязнения (Манджиева и др., 2014). Knox (Knox et al., 2000). Этот подход рассматривает долю металла от его общего содержания в составе кристаллической решетки первичных и структуре глинистых минералов как фактор стабильности RF (recalcitrant factor).

5.3. Особенности группового состава соединений меди, свинца и цинка в черноземах обыкновенных при разном уровне загрязнения

5.3.1. Распределение меди по группам соединений в почве

Группа непрочно связанных соединений. При внесении Cu в почву в наибольшей степени растет образование непрочно связанных соединений металла. Абсолютное содержание этих соединений повышается по отношению к почве без внесения загрязнителя при дозе 300 мг/кг в 41 раз, а при дозе 2000 мг/кг – в 351 раз (табл. 5.7), что составляет 6, 30 и 43% соответственно от суммы фракций (табл. 5.8). При естественном загрязнении разница в содержании не столь велика (в 3 раза) (табл. 5.4), по относительному содержанию при загрязнении количество Cu растет с 22 до 31% (табл. 5.5).

В загрязненных Cu почвах резко возрастает по сравнению с незагрязненными аналогами содержание соединений металла, непрочно удерживаемых гидроксидами Fe, Al, Mn, лишь незначительно уступая в этом отношении образованию его комплексных форм.

На фоне интенсивного роста комплексных и специфически сорбированных (гидр)оксидами соединений ТМ, вклад обменных и связанных с карбонатами становится менее выраженным (табл. 5.5, 5.8). В результате влияние непрочно связанных соединений в распределении металла в почве возрастает и на загрязненных вариантах является доминирующим (табл. 5.6, 5.9).

Группа прочно связанных соединений. Количество органо-минеральных соединений металла увеличивается в 6 раз при дозе внесения 300 мг/кг и в 27 раз при дозе внесения 2000 мг/кг (табл. 5.7). В естественных условиях прочно связанных соединений металла становится в 2 раза больше (табл. 5.4). В прочном удерживании ионов Cu наиболее активны органическое вещество и особенно несиликатные минералы.

Количество форм металла с несиликатными соединениями увеличивается и становится доминирующим в групповом составе (табл. 5.6, 5.9). Рост содержания образуемых ими соединений меди является самым высоким по сравнению с другими металлами.

5.3.2. Распределение свинца по группам соединений в почве

Группа непрочно связанных соединений. При поступлении Pb, как и в случае с Cu, увеличение содержания подвижных соединений металла происходит преимущественно за счет образования органо-минеральных комплексов. Абсолютное содержание непрочно связанных соединений Pb повышается в 32 раза при дозе 300 мг/кг и в 283 раза при дозе 2000 мг/кг внесенного металла (табл. 5.7) и достигает до 46% от общего при самом высоком загрязнении (табл. 5.8). При загрязнении выбросами НчГРЭС повышение количества непрочно связанных соединений металла составляет почти 4 раза (табл. 5.4). Относительное содержание комплексных форм Pb увеличивается с 3 до 28% при искусственном загрязнении (табл. 5.8) и составляет 31-62 % в составе непрочно связанных соединений металла (табл. 5.9).

В отличие от меди, увеличение доли комплексных соединений Pb в групповом составе его соединений происходит на фоне значительного снижения доли специфически сорбированных карбонатами соединений металла (табл. 5.6, 5.9).

Группа прочно связанных соединений. Наиболее существенным изменением во фракционном составе стало усиление влияния несиликатных соединений Fe и Mn в закреплении металла. Абсолютное содержание этих форм выросло в 3-3,6 раза на почве наиболее подверженной загрязнению выбросами ГРЭС и при моделировании загрязнения почвы - в 9-17 раз (табл. 5.4, 5.7).

При очень высоком уровне загрязнения (2000 мг/кг) ацетатом Pb

наблюдается резкое снижение (до 5 раз) содержания металла в органической фракции и связанной с Fe-Mn оксидами (табл. 5.8). Вместе с тем в данной группе сохраняется доминирование соединений металла с органическим веществом (до 42%) в связи с исходно высоким их содержанием. Ведущее значение органических веществ в прочном удерживании внесенных ионов свинца обусловлено высокой способностью металла к образованию внутрикомплексных соединений (хелатов). Свинец предпочтительнее хелатируется функциональными группами ароматических колец, формируя бидентантные комплексы (Manseau, Marcus, Tamura, 2002).

5.3.3. Распределение цинка по группам соединений в почве

Группа непрочно связанных соединений. Рост содержания подвижных соединений Zn в загрязненных металлом почвах обусловлен преимущественно непрочно связыванием элемента в составе карбонатов. При естественном загрязнении наблюдается небольшое увеличение непрочно связанных соединений Zn - в 4 раза (табл. 5.4). Абсолютное содержание Zn в группе непрочно связанных соединений увеличивается на модельном опыте в 13 раз при дозе 300 мг/кг и в 103 раза при дозе 2000 мг/кг (табл. 5.7). В результате при дозе 300 мг/кг и 2000 мг/кг вклад запаса подвижных соединений Zn превышает вклад прочно связанных соединений (табл. 5.8).

Отмечается увеличение доли комплексных форм металла. Для Zn, в отличие от других рассматриваемых металлов, характерно существенное увеличение доли элемента в обменной форме, как от суммы фракций, так и внутри группы непрочно связанных соединений металла.

Сродство Zn к карбонатам из рассматриваемых металлов самое высокое. Доля специфически сорбированных с ними форм металла в группе непрочно связанных соединений на почвах, находящихся в зоне

воздействия НчГРЭС, составляет 40-59% (табл. 5.6). Однако в модельном опыте наблюдается уменьшение доли данной фракции при загрязнении (до 11% от непрочно связанных соединений ТМ) (табл. 5.9). Как отмечено авторами (Агафонов, 1994), именно карбонаты и связанный с ним уровень рН снижают количество обменного Zn в черноземе обыкновенном.

Группа прочно связанных соединений. Большую активность в прочном закреплении внесенного металла также проявили несиликатные соединениями Fe и Mn. Абсолютное содержание связанных с ними соединений Zn возросло до 16 раз (табл. 5.4, 5.7). При искусственном загрязнении, также как и при естественном загрязнении наблюдается тенденция к накоплению Zn, связанного с оксидами Fe-Mn и одновременно уменьшение его доли в органической фракции. Н.Г. Зырин и др. (1979) подчеркивали, что в нейтральных и слабощелочных почвах Zn в больших количествах прочно удерживается оксидами Fe, а также находится в виде осадка гидроокиси цинка. Установлено, что сорбция Zn гидроксидами Fe в 1,5 раза больше и в 2 раза прочнее, чем гуминовыми кислотами (Brummer, etc., 1983).

Доля прочно закрепленного Zn в составе органического вещества из рассматриваемых металлов самая низкая (табл. 5.6, 5.9). Полученные данные свидетельствуют о том, что роль прочно связанных комплексов ТМ с органическим веществом в иммобилизации Zn незначительна.

Таким образом, на основе представленной схемы фракционирования установлено, что в исходных почвах доминирование прочно связанных соединений (78-94% от суммы фракций) обеспечивается в основном закреплением металлов в решетках силикатных минералов (38-67%). Подвижность Cu, Pb и Zn в почвах низка (до 22%) и обусловлена преимущественно соединениями металлов, удерживаемых карбонатами.

Загрязнение чернозема обыкновенного привело к нарушению естественного соотношения в них соединений металлов. При поступлении металлов в почву с выбросами предприятия или при искусственном

загрязнении не только повышается содержание всех соединений Cu, Pb и Zn, но их соотношение резко меняется в сторону повышения количества непрочно связанных соединений (до 54%). Как показали исследования, в реакцию с металлами вовлекаются все почвенные компоненты, но участие их в судьбе отдельных элементов различно.

Основными агентами удерживания, как в прочно, так и в непрочно связанном состоянии Cu, Pb, Zn выступают органическое вещество и несиликатные минералы Fe, Al, Mn. Однако связь их с Cu, Pb, Zn проявляется по-разному в зависимости от степени загрязнения. При разных уровнях техногенной нагрузки в удерживании Cu и Pb принимает активное участие органическое вещество. В случае с Zn доминирующая роль органического вещества проявляется только в случае высокой концентрации металла (2000 мг/кг). При более низких дозах внесения металла в почву и в условиях модельного эксперимента, и в почве, находящейся под влиянием выбросов НчГРЭС, основным компонентом в удерживании Zn является Fe- Mn (гидр)оксиды. При многолетнем загрязнении почвы (как в случае с НчГРЭС) относительное содержание металлов в составе силикатов снижается.

ВЫВОДЫ

1. При сравнении результатов, полученных с использованием двух методов фракционирования: методов Миллера в модификации Берти, Джакобс (Berti, Jacobs, 1996) и Тессьера (Tessier et al., 1979), установлено, что оба метода в целом дают сходную картину распределения Cu, Pb и Zn по формам соединений в черноземах обыкновенных при загрязнении его данными металлами в естественных и искусственных условиях. Содержание всех рассмотренных ТМ оказалось более высоким в органической фракции и во фракции, связанной с Fe-Mn оксидами при использовании метода Тессьера из-за применения более агрессивных экстрагентов. В связи с этим, содержание металлов в остаточной фракции по методу Тессьера ниже, чем по методу Миллера. Отмеченные различия особенно заметны на загрязненной почве.

2. Использование комбинированной схемы фракционирования показало, что подвижность Cu, Pb и Zn в черноземах обыкновенных низка (до 22%) и обусловлена в основном соединениями металлов, удерживаемых карбонатами. Cu, Pb и Zn преимущественно входят в состав кристаллических решеток первичных и вторичных минералов в почве. Загрязнение чернозема обыкновенного привело к нарушению естественного соотношения в нем соединений металлов. При поступлении металлов в почву повышается содержание всех соединений Cu, Pb и Zn, но их соотношение резко меняется в сторону увеличения количества непрочно связанных соединений (до 54% от суммы фракций). При этом относительное содержание металлов, связанных с силикатами снижается. Основной вклад в повышение подвижности Cu, Pb и Zn в черноземе обыкновенном вносит органическое вещество.

3. С увеличением степени загрязнения почвы во всех фракциях начинает возрастать относительное содержание того элемента, для которого нахождение в составе данной фракции является наиболее

предпочтительным. При загрязнении несиликатные соединения Fe и, особенно, органическое вещество вносят наибольший вклад в поглощение почвой Pb и Cu. Zn более склонен к взаимодействию с минеральными компонентами. Доминирующая роль органического вещества проявляется только в случае высокой концентрации Zn (2000 мг/кг).

4. При загрязнении почв происходит ослабление прочности взаимодействия Cu, Pb и Zn с несиликатными соединениями Fe. По уменьшению прочности удерживания Cu, Pb и Zn с ростом загрязнения исследуемые компоненты расположены в следующий убывающий ряд: органическое вещество > несиликатные соединения Fe > карбонаты.

5. При удалении из почв их компонентов (карбонатов почвы, несиликатных соединений Fe и органического вещества) и дальнейшем фракционировании ТМ отмечается значительное сокращение содержания Cu, Pb и Zn (не более 5%) в удаленных компонентах. Наиболее селективны реагенты по отношению к карбонатам. При применении метода Тессьера установлено большее снижение содержания Cu, Pb и Zn во фракциях, характеризующих удаленный компонент, по сравнению с методом Миллера.

6. В почве с удаленным компонентом происходит перераспределение металла в другие почвенные компоненты. При этом наблюдаются значительное увеличение Cu, Pb и Zn в обменной фракции. Доля ТМ в данной фракции в случае удаления органического вещества возрастает до 11 раз.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- ААБ – ацетатно-аммонийный буферный раствор
- ААС – атомно-абсорбционная спектрофотометрия (атомно-абсорбционный спектрофотометр)
- ЕКО – емкость катионного обмена
- Кп – показатель подвижности
- НС – непрочно связанные соединения
- НСР – наименьшая существенная разность
- НчГРЭС – Новочеркасская государственная районная электростанция
- ОДК – ориентировочно-допустимая концентрация
- ПДК – предельно-допустимая концентрация
- ППК – почвенно-поглощающий комплекс
- ПС – прочно связанные соединения
- ТМ – тяжелые металлы
- ФГУ ГЦАС – Федеральное государственное учреждение
Государственный центр агрохимической службы
- ЭДТА – этилендиаминтетрауксусная кислота

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Агафонов Е.В. Тяжелые металлы в черноземах Ростовской области // Тяжелые металлы и радионуклиды в агроэкосистемах: Сб. науч. статей. Новочеркасск. 1994. С. 22–26.
2. Акимцев В.В., Болдырева А.В., Голубев С.Н., Кудрявцев М.И., Руденская К.В., Садименко П.А., Соборникова И.Г. Содержание микроэлементов в почвах Ростовской области // Материалы 3-го межвузовского совещания «Микроэлементы и естественная радиоактивность почв». Ростов-н/Д.: Изд-во Рост. ун-та, 1962. С. 38-41.
3. Алексеенко В.А., Суворинов А.В., Алексеенко В.А., Бофанова А.Б. Металлы в окружающей среде. Почвы геохимических ландшафтов Ростовской области. Учебное пособие. М.: Логос, 2002. 312 с.
4. Антропогенное влияние выбросов Новочеркасской ГРЭС на окружающую среду города и окрестности ГРЭС. Отчет о НИР (НГЦЭ.И и М.). Новочеркасск. 1995. 38 с.
5. Аринушкина Е.В. Определение доступных для растений форм некоторых микроэлементов в ацетатно-аммонийных вытяжках из почв // Микроэлементы и естественная радиоактивность почв. Материалы 3-го межвуз. совещан. Ростов-на/Д. 1962. С. 242-256.
6. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. М.: МГУ, 1961. С. 490.
7. Безуглова О.С., Вальков В.Ф., Казеев К.Ш., Колесников С.И., Морозов И.В. Влияние высоких концентраций металлов на гумусное состояние и биологическую активность чернозема обыкновенного // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Естественные науки. 1999. № 2. С. 65-71.

8. Безуглова О.С. Гумусное состояние черноземно-степных и каштановых почв южной России. Автореф. дис... д-ра биол. наук. Ростов н/Д. 1994. 39с.
9. Белоголова Г.А., Гордеева О.Н., Коваль П.В., Джао К.Х., Гао Г.Л. Закономерности распределения и формы нахождения тяжелых металлов в техногенно трансформированных черноземах Южного Приангарья и Северо-Восточного Китая // Почвоведение. 2009. № 4. С. 1-12.
10. Беляева О.Н. Биологическая активность чернозема обыкновенного и каштановой почвы Нижнего Дона при антропогенном воздействии. Автореф. дис... канд. биол. наук. Ростов н/Д. 2002. 29 с.
11. Бушуев Н.Н. Взаимодействия тяжелых металлов с различными компонентами почв // Материалы международной науч.-практич. конф. М. 2007. С. 1-7.
12. Вальков В.Ф. Генезис почв Северного Кавказа. Ростов н/Д.: Изд-во Рост. ун-та, 1977. 160 с.
13. Вальков В.Ф. Почвоведение (почвы Северного Кавказа). Краснодар: Сов. Кубань, 2002. 728 с.
14. Вернадский В.И. Очерки геохимии. М., 1934. 346 с.
15. Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. М. 1957. 68 с.
16. Владимиров А.Х. Содержание различных форм марганца в обыкновенных и южных черноземах Ростовской области // Авторефераты научно-исследовательских работ за 1961 год. Ростов-н/Д.: РГУ, 1962. С. 215 – 216.
17. Владимиров А.Х., Ушаков И.И. Влияние микроудобрений на урожайность сельскохозяйственных культур на южных черноземах Ростовской области. // Микроэлементы и естественная радиоактивность почв. Ростов н/Д: РГУ, 1962. С. 72-75.

18. Водяницкий Ю.Н. Изучение тяжелых металлов в почвах. М.: Почвенный институт им. В.В. Докучаева РАСХН, 2005. 110с.
19. Водяницкий Ю.Н. Методы последовательной экстракции тяжелых металлов из почв – новые подходы и минералогический контроль (аналитический обзор) // Почвоведение. 2006. №10. С. 1190-1199
20. Водяницкий Ю.Н. Сродство тяжелых металлов и металлоидов к фазам-носителям в почвах // Агрохимия. 2008. №9. С. 87-94.
21. Водяницкий Ю.Н. Химия и минералогия почвенного железа. М.: Почвенный институт им. В.В. Докучаева РАСХН. 2003. 240 с.
22. Водяницкий Ю.Н., Добровольский В.В. Железистые минералы в почвах. М.: Почвенный институт им. В.В. Докучаева РАСХН, 1998. 216 с.
23. Водяницкий, Ю.Н. Изучение фаз-носителей Zn, Pb в почвах методами химического фракционирования и синхротронного рентгеновского анализа // Агрохимия. 2010. №8. С. 77-86.
24. Гаврилюк Ф.Я., Вальков В.Ф., Клименко Г.Г. Генезис и бонитировка черноземов Нижнего Дона и Северного Кавказа // Научные основы рационального использования черноземов. Ростов-н/Д.: Изд-во Рост. ун-та, 1976. С. 12-21.
25. Гигиенические нормативы «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве» № 2.1.7.2041-06 от 19 января 2006 г.
26. Глазовская М. А. Геохимические основы типологии и методики исследования природных ландшафтов / М. А. Глазовская. М. : Изд-во Москов. гос. ун-та, 1964. 230 с.
27. Головатый С.Е. Тяжелые металлы в агроэкосистемах. Минск. 2002. 239 с.

28. Горбатов В.С., Зырин Н.Г. О выборе экстрагента для вытеснения из почв обменных катионов тяжелых металлов // Вестник Московского ун-та. Сер. 17, почвоведение. 1987. №2. С. 22-29
29. Горбунов Н. И. Минералогия и коллоидная химия почв. М.: Наука, 1974. 702 с.
30. ГОСТ 26205-84. Почвы. Определение подвижных форм фосфора и калия по методу Мачигина в модификации ЦИНАО. М.: Изд-во стандартов, 1985.
31. ГОСТ 26213-91. Почвы. Методы определения органического вещества. М.: Изд-во стандартов, 1992.
32. ГОСТ 26423-85. Почвы. Определение рН водной вытяжки по методу ЦИНАО. М.: Изд-во стандартов, 1986.
33. ГОСТ 26951-86. Почвы. Определение нитратов ионометрическим методом. М.: Изд-во стандартов, 1987.
34. Государственный доклад «О состоянии окружающей природной среды г. Новочеркасска в 1997 году». Новочеркасск. 1998. 27с.
35. Добровольский В.В. Биосферные циклы тяжелых металлов и регуляторная роль почвы // Почвоведение. 1997. № 4. С. 431-441.
36. Добровольский Г.В., Никитин Е.Д. Функции почв в биосфере и экосистемах (экологическое значение почв). М.: Наука, 1990. 260 с.
37. Доспехов Б.А. Методика полевого опыта. М.: Колос, 1968. 336 с.
38. Елпатьевский П.В., Аржанова В.С. Баланс и трансформация миграционных форм тяжелых металлов в техногеосистеме // Миграция загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах. Тр. IV Всесоюз. совещ. Л. 1985.
39. Жидеева В.А., Васенев И.И., Щербаков А.П. Фракционный состав соединений Pb, Cd, Ni, Zn в лугово-черноземных почвах, загрязненных выбросами аккумуляторного завода // Почвоведение. 2002. №6. С.725-733.

40. Закруткин В.Е., Рышков М.М. Экологическое районирование Ростовской области // Известия ВУЗов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 1997. № 4. С. 83-89.
41. Закруткин В.Е., Шишкина Д.Ю. Некоторые аспекты распределения меди и цинка в почвах и растениях агроландшафтов Ростовской области // Материалы Междунар. симпозиума «Тяжелые металлы в окружающей среде». Пушино. 1997. С. 101-109.
42. Закруткин В.Е., Шкафенко Р.П. Некоторые аспекты распределения свинца в почвах и растениях агроландшафтов Ростовской области // Мат-лы межд. симпозиума «Тяжелые металлы в окружающей среде». Пушино. 1997. С. 110 - 117.
43. Захаров С.А. Почвы Ростовской области и их агрономическая характеристика. Ростов н/Д.: Рост. обл. книгоизд-во, 1946. 123 с.
44. Зонн С.В. Железо в почвах (генетические и географические аспекты). М.: Наука, 1982. 207 с.
45. Зонн С.В., Травлеев А.П. Алюминий, роль в почвообразовании и влияние на растения. Днепропетровск. 1992. 224 с.
46. Зырин Н.Г. Задачи и перспективы развития учения о микроэлементах в почвоведении // Биологическая роль микроэлементов. М.: Наука, 1983. С. 149-154.
47. Зырин Н.Г. Узловые вопросы учения о микроэлементах в почвоведении. Докл. на соиск. уч. степ. докт. биол. наук. М.: Изд-во МГУ, 1968. 38с.
48. Зырин Н.Г., Большаков В.А., Пацукевич З.В. Микроэлементы в почвах и использование микроудобрений в виноградарстве. М.: Изд-во МГУ, 1972. 270 с.
49. Зырин Н.Г., Зборщук Ю.Н. Общие закономерности распределения подвижных форм микроэлементов в почвах европейской части СССР // Микроэлементы в почвах СССР. М.: МГУ, 1981. С. 6-19.

50. Зырин Н.Г., Мотузова Г.В., Симонов В.Д., Обухов А.И. Микроэлементы (бор, марганец, медь, цинк) в почвах Западной Грузии // Содержание и формы соединений микроэлементов в почвах. М.: Изд-во МГУ, 1979. С.3-159.
51. Зырин Н.Г., Обухов А.И., Мотузова Г.В. Формы соединений микроэлементов в почвах и методы их изучения // Тр. X Междунар. конгр. почвоведов. М. 1974. Т. 2. С. 48-49.
52. Зырин Н.Г., Титова А.А. Формы соединений кобальта в почвах // Содержание и формы соединений микроэлементов в почвах. М.: Изд-во МГУ, 1979. С. 160-224.
53. Ильин Б.В. Тяжелые металлы в системе почва-растение. Новосибирск: Наука, 1991. 151 с.
54. Ильин В.Б. Буферные свойства почвы и допустимый уровень ее загрязнения тяжелыми металлами // Агрехимия. 1997. № 8. С. 65-70.
55. Ильин В.Б. Тяжелые металлы и неметаллы в системе почва-растение. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2012. 218с.
56. Ильин В.Б., Сысо А.И. Микроэлементы и тяжелые металлы в почвах и растениях Новосибирской области. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. 229 с.
57. Импактное загрязнение почв металлами и фторидами / Ред. Зырин Н.Г., Обухов А.И., Садовникова Л.К. и др. Л.: Гидрометеиздат, 1986, 123 с.
58. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир, 1989. 439 с.
59. Казаков Л.К. Изменения в структуре ареалов воздействия ТЭС // Вестн. МГУ. Сер. 5. Географическая. 1977. № 4. С. 77-81.
60. Карнаухов А.И., Ткаченко В.М., Шестидесятная Н.Л. Исследование адсорбции меди некоторыми типами почв УССР // Почвоведение. 1989. № 11. С.118-123.

61. Карпухин А.И. Комплексные соединения гумусовых кислот с тяжелыми металлами // Почвоведение. 1998. №7. С. 840-847.
62. Карпухин М.М. Трансформация и фракционный состав соединений Ni, Zn, Cu, Pb в дерново-подзолистой почве и черноземе выщелоченном в модельном эксперименте. Автореф. дисс.. канд. биол. наук. М. 2009. 24 с.
63. Кизильштейн Л.Я, Гофен Г.И., Перетятко А.Г., Левченко С.В. Элементы-примеси в углях, продуктах сгорания, растениях, почвах и атмосфере района тепловой электростанции // Известия СКНЦ ВШ. - 1990. № 2. С. 42-52.
64. Ковальский В.В., Андрианова Г.А. Микроэлементы в почвах СССР. М. 1970. 179 с.
65. Ковда В.А., Зырин Н.Г. Микроэлементы в почвах Советского Союза. Вып 1. Европейская часть. М. 1973. 283 с.
66. Колесников С.И., Казеев К.Ш., Вальков В.Ф. Экологические последствия загрязнения почв тяжелыми металлами. Ростов-н/Д: Изд-во СКВШ. 2000. 232с.
67. Кошелева Н.Е., Касимов Н.С., Самонова О.А. Регрессионные модели поведения тяжелых металлов в почвах Смоленско-Московской возвышенности // Почвоведение. 2002. № 8. С. 954-966.
68. Крамарев С.М., Крамарева Ю.С., Красненков Д.С., Яковишина Т.Ф. Детоксикация тяжелых металлов в техногеннозагрязненных почвах северной степи Украины // Материалы II Межд. конф. «Современные проблемы загрязнения почв». М.: МГУ, 2007. С. 294-298.
69. Крупский Н.К., Александрова А.М. К вопросу об определении подвижных форм микроэлементов // Микроэлементы в жизни растений, животных и человека. Киев. 1964. С.34-36.

70. Кузнецов В.А., Шимко Г.А. Метод постадийных вытяжек при геохимических исследованиях. Минск: Наука и техника, 1990. 88с.
71. Ладонин Д.В. Влияние техногенного загрязнения на фракционный состав меди и цинка в почвах // Почвоведение. 1995. № 10. С. 1299-1305.
72. Ладонин Д.В. Соединения тяжелых металлов в почвах – проблемы и методы изучения // Почвоведение. 2002. № 6. С. 682-692.
73. Ладонин Д.В., Карпухин М.М. Фракционирование соединений тяжелых металлов в почвах – проблемы выбора метода и интерпретации результатов // Материалы I междунар. геоэколог. конференция «Геоэкологические проблемы загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами». М.: МГУ, 2003. С. 68-73.
74. Ладонин Д.В., Пляскина О.В. Фракционный состав соединений меди, цинка и свинца в некоторых типах почв при полиэлементном загрязнении // Вестник МГУ. Сер. 17. Почвоведение. 2003. № 1. С. 9 - 16.
75. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. 480 с.
76. Любимова И.Н. Содержание и формы соединений молибдена, ванадия и хрома в почвах // Содержание и формы микроэлементов в почвах. М.: МГУ, 1979. С. 224-293.
77. Манджиева С.С., Минкина Т.М., Мотузова Г.В., Головатый С.Е., Мирошниченко Н.Н., Лукашенко Н.К., Фатеев А.И. Фракционно-групповой состав соединений цинка и свинца как показатель экологического состояния почв // Почвоведение. 2014. № 5. С. 632 - 640
78. Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства от 10 марта 1992 года. М. 1992.

79. Микроэлементы в почвах европейской части СССР. Под ред. В.А. Ковды, Н.Г. Зырина. М. 1973. 282 с.
80. Микроэлементы в почвах Советского Союза. Подвижные формы. Под ред. Н.Г. Зырина. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1981. 252 с.
81. Минкина Т.М., Мотузова Г.В., Назаренко О.Г., Самохин А.П., Крыщенко В.С., Манджиева С.С. Влияние различных мелиорантов на подвижность цинка и свинца в загрязненном черноземе // *Агрохимия*. 2007. № 10. С. 67-75.
82. Минкина Т.М., Мотузова Г.В., Манджиева С.С., Назаренко О.Г., Бурачевская М.В., Антоненко Е.М. Фракционно-групповой состав Mn, Cr, Ni и Cd в почвах техногенных ландшафтов (район Новочеркасской ГРЭС) // *Почвоведение*. 2013. № 4. С. 414-425.
83. Минкина Т.М., Мотузова Г.В., Назаренко О.Г. Взаимодействие тяжелых металлов с органическим веществом чернозема обыкновенного // *Почвоведение*. 2006. № 7. С. 804-811.
84. Минкина Т.М., Мотузова Г.В., Назаренко О.Г., Крыщенко В.С., Манджиева С.С. Комбинированный прием фракционирования соединений металлов в почвах // *Почвоведение*. 2008. №11. С. 1324-1333.
85. Минкина Т.М., Назаренко О.Г., Манджиева С.С. Фракционный состав тяжелых металлов в почвах, загрязненных выбросами Новочеркасской ГРЭС // *Вестник южного научного центра РАН*. 2007. Т. 3. №14. С. 53-64.
86. Минкина Т.М., Назаренко О.Г., Мотузова Г.В., Манджиева С.С., Бурачевская М.В. Групповой состав соединений тяжелых металлов в почвах агроценозов. Загрязненных аэрозольными выбросами Новочеркасской ГРЭС // *Агрохимия*. 2011. №6. С. 68-77.

87. Минкина Т.М., Пинский Д.Л., Самохин А.П., Крыщенко В.С., Гапонова Ю. И. Влияние сопутствующего аниона на поглощение цинка, меди и свинца почвой // Почвоведение. 2009. № 3. С. 1-8.
88. Минкина Т.М., Федосеенко С.В., Крыщенко В.С. Использование химических мелиорантов на черноземе обыкновенном, загрязненном свинцом // Изв. Вузов. Сев.-Кав. регион. Естественные науки. 2004. №3. С. 99-104.
89. Мотузова Г.В. Соединения микроэлементов в почвах: системная организация, экологическое значение, мониторинг. М: Эдиториал УРСС, 1999. 168с.
90. Мотузова Г.В. Формы соединений микроэлементов в субтропических почвах Западной Грузии: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. М. 1972. 24с.
91. Мотузова Г.В., Аптикаев Р.С. Группировка почв по соотношению соединений микроэлементов (на примере соединений мышьяка) // Проблемы биогеохимии и геохимической экологии. 2006. № 2. С. 59-67.
92. Мотузова Г.В., Безуглова О.С. Экологический мониторинг почв. М.: Академ. Проспект, Гаудеамус, 2007. 237 с.
93. Никитюк Н.В. Подвижность тяжелых металлов в черноземных карбонатных почвах и способы ее оценки. Автореф. дис... канд. с.-х. наук. Краснодар: КГАУ, 1998. 18 с.
94. Носовская И.И., Соловьев Г.А., Егоров В.С. Влияние длительного систематического применения различных форм минеральных удобрений и навоза на накопление в почве и хозяйственный баланс Pb, Cd, Ni и Cr // Агрохимия. 2001. №1. С. 82 - 91.
95. Обухов А.И., Ефремова Л.Л. Охрана и рекультивация почв, загрязненных тяжелыми металлами // Тяжелые металлы в окружающей среде и охрана природы. М. 1988. С. 23-36.

96. Отчёт о результатах крупномасштабных геохимических и радиометрических исследований экологической обстановки г. Новочеркаска, проведённых в 1991-1994 гг. Отчёт о НИР. Новочеркасск: ГНПП «Прогресс», 1995. Кн. 1-5. С. 178.
97. Пампура Т.В., Пинский Д.Л., Остроумов В.Г., Гершевич В.Д., Башкин В.Н. Экспериментальное изучение буферности чернозема при загрязнении медью и цинком // Почвоведение. 1993. № 2. С. 104-111.
98. Панин М.С. Аккумуляция тяжелых металлов растениями Семипалатинского Прииртышья. Семипалатинск: ГУ «Семей», 1999. 309 с.
99. Панин М.С., Калентьева Н.В. Формы соединений цинка в почвах Семипалатинского Прииртышья при полиэлементном и цинковом видах загрязнения // Сибирский экологический журнал. 2009. №1. С. 9-16.
100. Панин М.С., Кушнарера А.Ю. Формы соединений цинка в темно-каштановой почве при моно- и полиэлементном загрязнении// Агрохимия. 2007. № 6. С. 68-73.
101. Пейве Я.В., Ринькис Г.Я. Полевая лаборатория для определения доступных растениям микроэлементов в почвах // Микроэлементы в растениеводстве. Рига. 1958. 354с.
102. Переломов Л.В. Факторы иммобилизации тяжелых металлов в серых лесных и аллювиальных почвах Среднерусской возвышенности: Автореф. дис... канд. биол. наук. М. 2001. 20 с.
103. Переломов Л.В., Пинский Д.Л. Формы Mn, Pb и Zn в серых лесных почвах среднерусской возвышенности // Почвоведение. 2003. № 6. С. 682-691.
104. Пинский Д.Л. Закономерности и механизмы катионного обмена в почвах: Автореф. дис... д-ра биол. наук. М.: МГУ. 1992. 34с.

105. Пинский Д.Л. Ионообменные процессы в почвах. Пушино: ОНТИ ПНЦ РАН, 1997. 166 с.
106. Пинский Д.Л., Минкина Т.М., Манджиева С.С., Гапонова Ю.И., Антоненко Е.М. Анализ закономерностей и механизмов адсорбции тяжелых металлов почвами (по результатам многолетних исследований) // Материалы IV Международной научной конференции «Современные проблемы загрязнения почв». М.: Изд-во МГУ, 2013. С. 12-15.
107. Плеханова И.О., Бамбушева В.А. Экстракционные методы изучения состояния тяжелых металлов в почвах и их сравнительная оценка. // Почвоведение, 2010. №9. С. 1081-1088.
108. Плеханова И.О., Кленова О.В., Кутукова Ю.Д. Влияние осадков сточных вод на содержание и фракционный состав тяжелых металлов в супесчаных дерново-подзолистых почвах // Почвоведение. 2001. № 4. С. 496-503.
109. Позинский А.А., Мироненко Е.В. Механизмы поглощения свинца (Pb) почвами // Почвоведение. 2001. № 4. С. 418-429.
110. Практикум по агрохимии. Под ред. В.Г. Минеева. М.: МГУ, 1989. 304 с.
111. Приваленко В.В. Геохимическая оценка экологической ситуации в г. Ростове-на-Дону. Ростов н/Д, 1993. 167 с.
112. Приваленко В.В. Техногенная геохимия и биогеохимия городов Нижнего Дона. Автореф. дис. ...д-ра биол. наук. М., 1995. 52 с.
113. Приваленко В.В., Безуглова О.С. Экологические проблемы антропогенных ландшафтов Ростовской области. Том.1. Экология г. Ростова-на-Дону. Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ, 2003. 290 с.
114. Протасова Н.А. Микроэлементы в черноземах и серых лесных почвах Центрального Черноземья: Автореферат дисс... д-ра биол. наук. Воронеж. 2002. 40 с.

115. Протасова Н.А., Горбунова Н.С. Формы соединений цинка, никеля, свинца и кадмия в обыкновенных черноземах Каменной степи при длительном применении удобрений и фосфогипса // Агрохимия. 2010. № 5. С. 90-99.
116. Путеводитель научно-полевых туров V Всероссийского съезда общества почвоведов // Под ред. К.Ш. Казеева и В.Ф. Валькова. Ростов-на-Дону. 2008. С. 100.
117. Решетников С.И. Формы соединений меди в загрязненных и фоновых дерново-подзолистых почвах // Биол. науки. 1990. № 4. С. 114-123.
118. Садименко П.А. Белицина Г.Д. Нижний Дон, Северный Кавказ и Закавказье (Азербайджанская ССР) // Микроэлементы в почвах Советского Союза. М.: Изд-во МГУ, 1973. Выпуск 1. С. 100-123
119. Садовникова Л.К. Использование почвенных вытяжек при изучении соединений тяжелых металлов // Химия в сельском хозяйстве. 1997. № 2. С. 37-40.
120. Садовникова Л.К. Тяжелые металлы // Почвенно-экологический мониторинг. М. 1994. С. 105-120.
121. Самохин А.П. Трансформация соединений тяжелых металлов в почвах Нижнего Дона: Автореф. дис... канд. биол. наук. Ростов н/Д, 2003. 24 с.
122. Самохин А.П., Минкина Т.М., Крыщенко В.С., Назаренко О.Г. Определение тяжелых металлов в почвах // Известия ВУЗов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 2002. № 3. С. 82-86.
123. Свинец в окружающей среде. М.: Наука, 1987. 181 с.
124. Соборникова И.Г., Кизильштейн Л.Я. Медь, цинк, свинец в почвах и растениях полыни г. Ростова-на-Дону и его окрестностей // Изв. Сев.-Кав. центра выс. школы. Естест. науки. 1990. № 4. С. 3-8.

125. Советская энциклопедия, том хим. энциклопедия. Гл. ред. Кнунянц И.Л. 1992. Т. 3. 641 с.
126. Содержание и формы соединений микроэлементов в почвах. Ред. Н.Г. Зырин. М.: Изд-во. МГУ, 1979. 386 С.
127. Соколова Т.А., Трофимов С.Я. Сорбционные свойства почв. Адсорбция. Катионный обмен: учебное пособие по некоторым главам химии почв. Тула: Гриф и К, 2009. 172с.
128. Тарновский А.Л., Сочилина Б.Е. Метод рационального (фазового) анализа следовых элементов при геохимических исследованиях ландшафта // Северо-Западная природа и хозяйство. М.: МГУ, 1963. вып. 7. С. 123-127.
129. Топорская Л.Е., Данилова Г.Н. Экологическое состояние окружающей среды г. Новочеркаска // Мат-лы межд. конф. «Проблемы геологии и геоэкологии юга России и Кавказа». Новочеркасск: НА-БЛА, 1997. Т. 2. С. 75-78.
130. Тюрин И.В. К методике анализа для сравнительного изучения состава почвенного перегноя или гумуса // Труды Почвенного ин-та им. В.В. Докучаева АН СССР. 1951. Т. 38. С. 104-109.
131. Ферсман А.Е. Избранные труды. М.: Акад. наук СССР, 1962. 522 с.
132. Филатова Е.В. Формы аккумуляции тяжелых металлов в ландшафтно-геохимических условиях Восточно-Европейского сектора Субарктики. Автореф. дис... канд. биол. наук. М. 1992. 16 с.
133. Химия тяжелых металлов, мышьяка и молибдена в почвах. Ред. Зырин Н.Г. М.: МГУ, 1985. 325 с.
134. Хорошкин Б.М. Содержание цинка и меди в кормах и почвах Ростовской области: Автореф. дис... канд. с.-х. наук. ст. Персиановка. 1968. 23 с.

135. Хорошкин М.Н. Химическая природа, биологическая активность марганца, меди, цинка и применение их под зерновые культуры в Ростовской области: Автореф. дис... д-ра с.-х. наук. Баку. 1971. 54 с.
136. Хорошкин М.Н., Хорошкин Б.М. Микроэлементы в почвах и кормах Ростовской области. Персиановка. 1979. 39с.
137. Шаймухаметов М.Ш. К методике определения поглощенных Са и Mg в черноземных почвах // Почвоведение. 1993. № 12. С. 105-111.
138. Шибаева И.Н. Сравнение двух методов извлечения микроэлементов в составе органического вещества почв // Вестник Московского университета, Серия 17. 1990. № 3. С. 32-38.
139. Экологический атлас Ростовской области. Под ред. В.Е. Закруткина. Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ, 2000. 120 с.
140. Экологический вестник Дона. Государственный доклад «О состоянии окружающей среды и природных ресурсов Ростовской области в 2003 году». Ростов н/Д. 2004. 287 с.
141. Экологический вестник Дона. Государственный доклад «О состоянии окружающей среды и природных ресурсов Ростовской области в 2004 году». Ростов н/Д. 2005. 277 с.
142. Экологический вестник Дона. Государственный доклад «О состоянии окружающей среды и природных ресурсов Ростовской области в 2005 году». – Ростов н/Д. 2006. 295 с.
143. Экологический вестник Дона «О состоянии окружающей среды и природных ресурсов Ростовской области в 2006 году». Администрация Ростовской области, Комитет по охране окружающей среды и природных ресурсов. Ростов н/Д. 2007. 299 с.
144. Экологический вестник Дона «О состоянии окружающей среды и природных ресурсов Ростовской области в 2007 году». Администрация Ростовской области, Комитет по охране окружающей среды и природных ресурсов. Ростов н/Д. 2008. 256 с.

145. Экологический вестник Дона «О состоянии окружающей среды и природных ресурсов Ростовской области в 2008 году». Администрация Ростовской области, Комитет по охране окружающей среды и природных ресурсов, Ростов н/Д. 2009. 264 с.
146. Экологический вестник Дона «О состоянии окружающей среды и природных ресурсов Ростовской области в 2009 году». Администрация Ростовской области, Комитет по охране окружающей среды и природных ресурсов. Ростов н/Д. 2010. 311 с.
147. Экологический вестник Дона «О состоянии окружающей среды и природных ресурсов Ростовской области в 2010 году». Администрация Ростовской области, Комитет по охране окружающей среды и природных ресурсов. Ростов н/Д. 2011. 301 с.
148. Экологический вестник Дона «О состоянии окружающей среды и природных ресурсов Ростовской области в 2011 году». Администрация Ростовской области, Комитет по охране окружающей среды и природных ресурсов. Ростов н/Д. 2012. 290 с.
149. Экологический вестник Дона «О состоянии окружающей среды и природных ресурсов Ростовской области в 2012 году». Администрация Ростовской области, Комитет по охране окружающей среды и природных ресурсов. Ростов н/Д. 2013. 300 с.
150. Экологический паспорт г. Новочеркаска. Отчёт о результатах крупномасштабных геохимических и радиометрических исследований экологической обстановки. Новочеркасск. 1995. 178 с.
151. Экология Новочеркаска. Проблемы, пути решения. Под ред. Н.В. Белоусовой. Ростов-на-Дону: СКНЦВШ, 2001. 393 с.
152. Экономическая оценка сельскохозяйственных угодий Ростовской области. Под ред. А.С. Чешева, Е.М. Цвылева. Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 1991. 240с.

153. Яковлев А.С., Плеханова И.О., Кудряшов С.В., Аймалетдинов Р.А. Оценка и нормирование экологического состояния почв в зоне деятельности предприятий металлургической компании «Норильский никель» // Почвоведение. 2008. №6. С. 737-750.
154. Abollino O., Giacomino A., Malandrino M., Mentasti E., Aceto M., Barberis R. Assessment of metal availability in a contaminated soil by sequential extraction // Water, Air, & Soil Pollution. 2006. 173(1-4). P. 315-338.
155. Adriano D.C. Trace elements in terrestrial environments. New York, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2001. 868p.
156. Alleyne S., Cortes I. Sequential determination of metals in soils using atomic absorption spectrometry and nonconventional nebulization // Tecnicas de Laboratorio. 2004. 26(288). P. 12-15.
157. Alvarez J. M., Lopez-Valdivia L. M., Novillo J., Obrador A., Rico M. I. Comparison of EDTA and sequential extraction tests for phytoavailability prediction of manganese and zinc in agricultural alkaline soils // Geoderma. 2006. 132(3-4). P. 450-463.
158. Andrewes, P., Town, R. M., Hedley, M. J., & Loganathan, P. (). Measurement of plant-available cadmium in New Zealand soils. Australian Journal of Soil Research, 34(3). 1996. P. 441 -452.
159. Bacon J. R., Davidson C.M. Is there a future for sequential chemical extraction? // Analyst. 2008. 133. P. 25–46.
160. Bacon J. R., Farmer J. G., Dunn S. M., Graham M. C., Vinogradoff S. I. Sequential extraction combined with isotope analysis as a tool for the investigation of lead mobilization in soils: Application to organic-rich soils in an upland catchment in Scotland // Environmental Pollution. 2006. 141(3). P. 469-481.

161. Bacon J. R., Hewitt I. J., Cooper P. Reproducibility of the BCR sequential extraction procedure in a long-term study of the association of heavy metals with soil components in an upland catchment in Scotland // *Science of the Total Environment*. 2005. 337(1-3). P. 191-205.
162. Banat K. M., Howari F. M., To'Mah M. M. Chemical fractionation and heavy metal distribution in agricultural soils, north of Jordan Valley // *Soil & Sediment Contamination*. 2007. 16(1). P. 89-107.
163. Baron U. Gemeinsame Extraction und chemische Bestimmung des leichtlöslichen Anteils der Mikronährstoffe Bor, Eisen, Kobalt, Kupfer, Mangan, Molybden, Zink im Boden // *Landwirtschaftliche Forschung*, 1955. Bd. 82. N 7. H. 2.
164. Barona A., Romero F., Elejalde C. Soil-metal interactions: Associations of macroconstituent fractions in selected soils // *Journal of Hazardous Materials*. 1995. 42(3). P. 289-301.
165. Bastida J. A., Hernandez T., Maria T. F., Linares A. A., Iniesta M. J. D.. Heavy metals contamination risks in soils from basic volcanic rocks (SE Spain) // *Wissenschaftliche Berichte - Forschungszentrum Karlsruhe*, (FZKA 6943, Consoil 2003). 2003. P. 1434-1439.
166. Batley G. E. Trace element speciation: Analytical methods and problems. Boca Raton: CRC. 1989. P. 279-288.
167. Benitez L. N., Dubois J. P. Evaluation of ammonium oxalate for fractionating metallic trace elements in soils by sequential extraction // *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 1999. 75(3). P. 261-273.
168. Berti W.R., Jacobs L.W. Chemistry and phytotoxicity of soil trace elements from repeated sewage sludge applications // *J. Environ. Qual.* 1996. V. 25. P. 1025-1032.

169. Brummer G., Tiller K.G., Herms U., Clayton P. Adsorption – desorption and ot precipitation – dissolution processes of zinc in soils // *Geoderma*. 1983. V. 31. N 4. P. 337-354.
170. Chao T.T. Selection dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride // *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 1972. № 36. P.764-768.
171. Chaudhary D. R., Shukla L. M. Evaluation of extractants for predicting availability of boron to mustard in arid soils of India // *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 2004. V. 35. P. 267-283.
172. Chlopecka A. Forms of Cd, Cu, Pb and Zn in soil and their uptake by cereal crops when applied jointly as carbonates // *Water, Air and Soil Pollution*. 1996. V. 25. P. 69-79.
173. Clayton P. M., Tiller K. G. A chemical method for determination of the heavy metal content of soils in environmental studies // *Division of Soils Technical Paper (Australia, Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization)*. 1979. V. 41, P.17.
174. Davidson C. M., Urquhart G. J., Ajmone-Marsan F., Biasioli M., Duarte A. C., Diaz-Barrientos E. Fractionation of potentially toxic elements in urban soils from five European cities by means of a harmonised sequential extraction procedure // *Analytica Chimica Acta*. 2006. V. 565(1). P. 63-72.
175. De Abreu C. A., de Abreu M. F., van Raij B., Bataglia, O. C., de Andrade J. C. Extraction of boron from soil by microwave heating for ICP-AES determination // *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 1994. V. 25. P. 3321-3333.
176. Ellass K., Laachach A., Azzi M. Three-stage sequential extraction procedure for metal partitioning in polluted soils and sediments // *Annali di Chimica*. Rome, Italy. 2004. V. 94(4), P. 325-332.

177. Elsokkary J.H. The chemical fractionation of soil Zn and its specific and total adsorption by Egyptian alluvial soils // *Plant Soil*. 1979. V. 53. P. 117-124.
178. Fernandez E., Jimenez R., Lallena A. M., Aguilar J. Evaluation of the BCR sequential extraction procedure applied for two unpolluted Spanish soils // *Environmental Pollution*. 2004. V. 131(3). P. 355-364.
179. Foerstner U., Calmano W., Conradt K., Jaksch H., Schimkus C., Schoer J. Chemical speciation of heavy metals in solid waste materials (sewage sludge, mining wastes, dredged materials, polluted sediments) by sequential extraction // *Heavy Met. Environ., Int. Conf.* 1981. P. 698-704.
180. Fuentes E., Pinochet H., Potin-Gautier M., De Gregori I. Fractionation and redox speciation of antimony in agricultural soils by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry and stability of Sb(III) and Sb(V) during extraction with different extractant solutions // *Journal of AOAC International*. 2004. V. 87(1). P. 60-67.
181. Gatenhouse P., Russel D.V., van Moort J.C. Sequential soil analysis in exploration geochemistry // *J. Geochem. Explor.* 1977. V. 8, № 1. P. 489-499.
182. Ghestem J. P., Bermond A. EDTA extractability of trace metals in polluted soils: A chemical-physical study // *Environmental Technology*. 1998. V. 19(4). P. 409-416.
183. Grimme H. Die fraktionierte Extraktion von Kupfer aus Boden // *Zeitschrift für Pflanz und Bodenkunde*. 1967. Bd. 113. H. 3.
184. Gronflaten L., Steinnes E. Comparison of four different extraction methods to assess plant availability of some metals in organic forest soil // *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 2005. V. 36(19-20). P. 2699-2718.

185. Grove J. H., Fowler C. S., Sumner M. E. Determination of the charge character of selected acid soils // Soil Science Society of America Journal. 1982. V. 46(1). P. 32-38.
186. Gryschko R., Kuhnle R., Terytze K., Breuer J., Stahr K. Soil extraction of readily soluble heavy metals and As with 1 M NH_4NO_3 -solution // Journal of Soils and Sediments. 2005. V. 5(2). P. 101 -106.
187. Guo G. L., Zhou Q. X., Koval P. V., Belogolova G. A. Speciation distribution of Cd, Pb, Cu, and Zn in contaminated Phaeozem in north-east China using single and sequential extraction procedures // Australian Journal of Soil Research. 2006. V. 44(2). P. 135-142.
188. Gupta S. K., Aten C. Comparison and evaluation of extraction media and their suitability in a simple model to predict the biological relevance of heavy metal concentrations in contaminated soils // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. 1993. V. 51(1 -4). P. 25-46.
189. Gupta A. K., Sinha S. Role of Brassica juncea (L.) Czern. (var. Vaibhav) in the phytoextraction of Ni from soil amended with fly ash: Selection of extractant for metal bioavailability // Journal of Hazardous Materials. 2006a. V. 136(2). P. 371-378.
190. Gupta A. K., Sinha S. Chemical fractionation and heavy metal accumulation in the plant of Sesamum indicum (L.) var. T55 grown on soil amended with tannery sludge: Selection of single extractants // Chemosphere. 2006b. V. 64 (1). P. 161-173.
191. Gupta S. K., Vollmer M. K., Krebs R. The importance of mobile, mobilizable and pseudo total heavy metal fractions in soil for three-level risk assessment and risk management // Science of the Total Environment. 1996. V. 178 (1-3). P. 11-20.
192. Gupta S., Mahrotra I., Singh O. V. Simultaneous extraction scheme: a method to characterize metal forms in sewage sludge // Environmental Technology. 1990. V. 11(3). P. 229-238.

193. Hall G. E. M., Gauthier G., Pelchat J. C., Pelchat P., Vaive J. E. Application of a sequential extraction scheme to ten geological certified reference materials for the determination of 20 elements // *Canadian Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 1996. V. 11(9). P. 787-796.
194. Hammer D., Keller C. Changes in the rhizosphere of metal-accumulating plants evidenced by chemical extractants // *Journal of Environmental Quality*. 2002. V. 31(5). P. 1561 -1569.
195. Heckey M.G., Kuttrick J. A. Chemical partitioning of Cd, Cu, Ni, Zn in soils and sediments containing high levels of heavy metals // *J. Environ. Qual.* 1984. V. 13, N 1, P. 188-192.
196. Houba V. J. G., Lexmond Th. M., Novozamsky I., van der Lee J. J. State of the art and future developments in soil analysis for bioavailability assessment // *Science of the Total Environment*. 1996. V. 178(1 -3). P. 21 -28.
197. Hughes J. C., Noble A. D. Extraction of chromium, nickel and iron and the availability of chromium and nickel to plants from some serpentinite-derived soils from the eastern Transvaal as revealed by various single and sequential extraction techniques // *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 1991. V. 22(17-18). P. 1753-1766.
198. International Standard Organization. Soil quality. Extraction of trace elements soluble in Aqua Regia. ISO 11466. 1995.
199. Ji-Tao S., Bao-guo T., Hong-tao W., Basta N., Schroder J., Casillas M. Assessing availability, phytotoxicity and bioaccumulation of lead to ryegrass and millet based on 0.1 mol/L $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ extraction // *Journal of environmental sciences*. 2006. V. 18(5). P. 958-963.
200. Kabata-Pendias A., Pendias B.L. *Biogeochemia pierwiastków śladowych (Biogeochemistry of trace elements)*. Warszawa: PWN, 1993. (In Polish).
201. Kline J.R., Rust R.H. Fractionation of copper in neutron activated soils // *Soil Sei. Soc. Amer. Proc.* 1966. V. 30. N 1. P. 188-192.

202. Knox A.S., Seaman J., Adriano D.C., Pierzynski G. Chemophytostabilization of metals in contaminated soils // Bioremediation of contaminated soil. N.Y.: Marcel Dekker Inc, 2000. P. 811-836.
203. Kong I.-C., Bitton G. Correlation between heavy metal toxicity and metal fractions of contaminated soils in Korea // Bull. Environ. Contam. Toxicol. 2003. V. 70. P. 557-565.
204. Le Rich H.H., Weir A.N. A method of studying trace elements on soil fractions // The J. of Soil. Sci. 1963. V. 14. № 12. P. 71-75.
205. Li X., Coles B. J., Ramsey M.H., Thronton I. Chemical partitioning of the new national institute of standards and technology standard reference materials by sequential extraction using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry //Analyst. 1995a. V. 120. P. 1415-1419.
206. Li X., Coles B. J., Ramsey M.H., Thronton I. Sequential extraction of soils for multielemental analysis // Chemical Geology. 1995b, V. 124. P. 88-94.
207. Li Z., McLaren R.G., Metherell A.K. Fractionation of cobalt and manganese in New Zealand soils // Australian Journal of Soil Research. 2001. V. 39. P. 951-967.
208. Liu G., Cabrera J., Allen M., Cai, Y. Mercury characterization in a soil sample collected nearby the DOE Oak Ridge Reservation utilizing sequential extraction and thermal desorption method // Science of the Total Environment. 2006a. V. 369(1 -3). P. 384-392.
209. Liu Y. G., Wang X. H., Zeng G. M., Li X., Zhou C. H., Fan T. Redistribution of Pb, Zn and Cu fractions in tailing soils treated with different extractants // Pedosphere. 2006b. V. 6(3). P. 312-318.
210. Lombnaes P., Singh B. R. Predicting Zn and Cu status in cereals - Potential for a multiple regression model using soil parameters // Journal of Agricultural Science. 2003. V. 141(3/4). P. 349-357.

211. Ma Y.B., Uren N.C. The fate and transformations of zinc added to soils // Australian Journal of Soil Research. 1997. V. 35. P. 727 – 738.
212. Machado P.L.O. de A., Pavan M.A. Zinc sorption by some soils of Parana // Revista Brasileira de Ciencia do Solo. 1987. V. 11. № 3. P. 253-256.
213. Mahler R. J., Bingham F. T., Sposito G., Page A. L. Cadmium-enriched sewage sludge application to acid and calcareous soils: Relation between treatment, cadmium in saturation extracts, and cadmium uptake // Journal of Environmental Quality. 1980. V. 9(3). P. 359-364.
214. Mahler R. L., Naylor D. V., Fredrickson M. K. Hot water extraction of boron from soils using sealed plastic pouches // Communications in Soil Science and Plant Analysis. 1984. V 15(5). P. 479-492.
215. Manceau A., Marcus M.A., Tamura N. Quantative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques // Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Washington DC. 2002. V. 49. P. 341-428.
216. Mani D., Kumar C. Enrichment of sewage irrigated soil profiles with heavy metals in Allahabad region, U.P., India // National Academy Science Letters. India. 2006. V. 29(3 & 4). P. 103-109.
217. Matus P., Kubova J., Bujdos M., Stresko V., Medved J. Chemical partitioning of aluminium in rocks, soils, and sediments acidified by mining activity // Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2004. V. 379(1). P. 96-103.
218. McBride M.B. Copper in solid and solution phases of soil // In Copper in soils and plants. N.Y.: Academic Press. 1981. P. 25-43.
219. McBride M.B. Reactions controlling heavy metals solubility in soils // Adv. Soil. Sci. 1989. V. 10. P. 2-47.

220. McGrath D. Application of single and sequential extraction procedures to polluted and unpolluted soils // *Science of the Total Environment*. 1996. V. 178(1-3). P. 37-44.
221. McKeague J. A., Day J. H. Dithionite- and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils // *Canadian Journal of Soil Science*. 1966. V. 46(1). P. 13-22.
222. McLaren R.G., Crawford D.V. Studies on soil copper. I. The fractionation of copper in soils // *J. Soil Sci.* 1973. V. 24. № 2. P. 172-181.
223. McLaren R.G., Lawson D.M., Swift R.S. The forms of cobalt in some Scottish soils as determined by extraction and isotopic exchange // *Journal of Soil Science*. 1986. V. 37(2). P. 223-234.
224. Mellis E.V., Casagrande J.C., Cruz M.C.P. Iron oxides, pH and organic matter effects on nickel adsorption // *Conference proceedings "7th international Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements"*. Uppsala, Sweden. 2003. V.III. P. 20-21.
225. Mendoza J., Garrido T., Castillo G., San Martin N. Metal availability and uptake by sorghum plants grown in soils amended with sludge from different treatments // *Chemosphere*. 2006. V. 65(11). P. 2304-2312.
226. Menzies N. W., Donn M. J., Kopittke P. M. Evaluation of extractants for estimation of the phytoavailable trace metals in soils // *Environmental pollution*. 2007. V. 145(1). P. 121-130.
227. Merkel D. Cd-, Cu-, Ni-, Pb-, and Zn-contents of wheat grain and soils, extracted with CaCl₂/DTPA (CAD), CaCl₂ and NH₄NO₃ respectively // *Agribiological Research*. 1996. V. 49(1). P. 30-37.
228. Miller P.W., Martens D.C., Zelazny L.W. Effect of sequence in extraction of trace metals from soils // *Soil Sci. Am. J.* 1986. V. 50. P. 598-601.
229. Moral R., Gilkes R. J., Moreno-Caselles J. A comparison of extractants for heavy metals in contaminated soils from Spain // *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 2002. V. 33(15-18). P. 2781-2791.

230. Mossop K.F., Davidson C.M. Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in soils and sediments // *Analytica Chimica Acta*. 2003. V. 478. P.111–118.
231. Nageswara Rao D. Evaluation of soil extractants in terms of growth // *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 2005. V. 36. P. 1513-1523.
232. Ndzangou S.O., Richer-LaFleche M., Houle D. Anthropogenic Pb accumulation in forest soils from Lake Clair watershed: Duchesnay experimental forest (Quebec, Canada) // *Applied Geochemistry* 2006. V. 21. P. 2135-2147.
233. Nielsen J.D. Specific zinc adsorption as related to the composition and properties of clay and silt in some Danish soils // *Acta Agricultural Scandinavica*. 1990. V. 40, № 1. P. 3-9.
234. Novozamsky I., Lexmond T. M., Houba V. J. G. A single extraction procedure of soil for evaluation of uptake of some heavy metals by plants // *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 1993. V.51. P. 47-58.
235. Olajire A. A., Bello M. O., Abdul-Hammed M., Olabemiwo O. M. Comparative evaluation of EDTA, pyridine and acetic acid for the assessment of available heavy metals from domestic and industrial sludges // *International journal of Environmental Science and Technology*. 2006. V. 3(4). P. 341-349.
236. Parat C., Leveque J., Dousset S., Chaussod R., Andreux F. Comparison of three sequential extraction procedures used to study trace metal distribution in an acidic sandy soil // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2003. V. 376(2). P. 243-247.

237. Piccolo A., Stevenson F.J. Infrared spectra of Cu^{2+} , Pb^{2+} and Ca^{2+} complexes of soil humic substances // *Geoderma*. 1982. V. 27. № 3. P. 195-208.
238. Pueyo M., Sastre J., Hernandez E., Vidal M., Lopez-sanchez J. F., Rauret G. Prediction of trace element mobility in contaminated soils by sequential extraction // *Journal of Environmental Quality*. 2003. V. 32(6). P. 2054-2066.
239. Quy R.D., Chakrabarti C.L., Mc Bain D.C. An evaluation of extraction techniques for the fractionation of Cu and lead in model sediment systems // *Water Res.* 1978. V. 12. P. 21-24.
240. Raksasataya M. Assessment of extent of lead redistribution during sequential extraction by two different methods // *Analit. Chem. Acta*. 1996. V.332. P. 1-14.
241. Ramamoorthy S., Rust B.R. Heavy metal exchange processes in sediment-water systems // *Environ. Geol.* 1978. № 2. P.165-172.
242. Rao C.R.M., Sahuquilo A., Lopes Sanches J.F. A review of the different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials // *Water Air Soil Pollution*. 2008. V. 189. P. 291-333.
243. Rekasi M., Filep T. Effect of microelement loads on the element fractions of soil and plant uptake // *Agrokemia es Talajtan*. 2006. V. 55(1). P. 213-222.
244. Sager M. Current interlaboratory precision of exchangeable soil fraction measurements // *Accreditation and Quality Assurance*. 1999. V 4. №7. P. 299-306.
245. Salas F. M., Chino M., Goto S., Masujima H., Kumazawa K. Phytoavailable estimates and the various fractional forms of five heavy metals in long term applied andisol with sewage sludges // *Tokyo Nogyo Daigaku Nogaku Shuho*. 1998. V. 43 (2). P. 115-130.

246. Sanchez D. M., Quejido A. J., Fernandez M., Hernandez C., Schmid T., Millan R. Mercury and trace element fractionation in Almaden soils by application of different sequential extraction procedures // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2005. V. 381(8). P. 1507-1513.
247. Sastre J., Hernandez E., Rodriguez R., Alcobé X., Vidal M., Rauret G. Use of sorption and extraction tests to predict the dynamics of the interaction of trace elements in agricultural soils contaminated by a mine tailing accident // *Science of the Total Environment*. 2004. V. 329. P. 261-281.
248. Sauerbeck D. R., Styperek P. Evaluation of chemical methods for assessing the cadmium and zinc availability from different soils and sources // *Comm. Eur. Communities*. 1985. P. 49-66.
249. Sauve S., McBride M. B., Hendershot W.H. Speciation of lead in contaminated soils // *Environmental Pollution*. 1997. V. 98(2). P. 149-155.
250. Schramel O., Michalke B., Kettrup A. Study of the copper distribution in contaminated soils of hop fields by single and sequential extraction procedures // *Science of the Total Environment*. 2000. V 263(1-3). P. 11-22.
251. Shen Xiao Quan, Shen Bin. Evaluation of sequential extraction for speciation of trace metals in model soil containing natural and humic acid // *Analyt. Chem*. 1993. V. 65. P. 82.
252. Shuman L.M. Fractionation method for soil microelements // *Soil Sci*. 1980. V. 140, N 1. P. 11-22.
253. Silveira M. L., Alleoni L. R. F., O'Connor G. A., Chang, A. C. Heavy metal sequential extraction methods. A modification for tropical soils // *Chemosphere*. 2006. V. 64(11). P. 1929-1938.

254. Smilde K. W., Van Luit B., Van Driel W. The extraction by soil and absorption by plants of applied zinc and cadmium // *Plant and Soil*. 1992. V. 143(2), P. 233-238.
255. Soon Y. K., Bates T. E. Chemical pools of cadmium, nickel and zinc in polluted soils and some preliminary indications of their availability to plants // *Journal of Soil Science*. 1982. V. 33(3). P. 477-488.
256. Sterckeman T., Gomez A., Ciesielski H. Soil and waste analysis for environmental risk assessment in France // *Science of the Total Environment*. 1996. V. 178, P. 63-69.
257. Sulkowski M., Hirner, A. V. Element fractionation by sequential extraction in a soil with high carbonate content // *Applied Geochemistry*. 2006. V. 21(1). P. 16-28.
258. Svete P., Milacic R., Pihlar B. Optimisation of an extraction procedure for determination of total water-soluble Zn, Pb and Cd and their species in soils from a mining area // *Annali di Chimica*. 2000. V. 90. P. 323-334.
259. Symeonides C., McRae S. G. The assessment of plant-available cadmium in soils // *Journal of Environmental Quality*. 1977. V. 6(2). P. 120-123.
260. Szakova J., Tlustos P., Balik J., Pavlikova D., Balikova M. Efficiency of extractants to release As, Cd and Zn from main soil compartments // *Analisis*. 2001. V. 28(9). P. 808-812.
261. Takeda A., Tsukada H., Takaku Y., Hisamatsu S., Inaba J., Nanzyo M. Extractability of major and trace elements from agricultural soils using chemical extraction methods: application for phytoavailability assessment // *Soil Science and Plant Nutrition*. 2006. V. 52(4). P. 406-417.
262. Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals // *Analytical chemistry*. 1979. V. 51, N. 7. P. 844-850.

263. Tlustos P., Szakova J., Starkova A., Pavlikova D. A comparison of sequential extraction procedures for fractionation of arsenic, cadmium, lead, and zinc in soil // *Central European Journal of Chemistry*. 2005. V. 3(4). P. 830-851.
264. Tokalioglu S., Kartal S. Multivariate analysis of the data and speciation of heavy metals in street dust samples from the Organized Industrial District in Kayseri (Turkey) // *Atmospheric Environment*. 2006. V. 40(16). P. 2797-2805.
265. Ure A. M. Single extraction schemes for soil analysis and related applications // *Science of the Total Environment*. 1996. V. 178. P. 3-10.
266. Wang G., Su M. Y., Chen Y. H., Lin F. F., Luo D., Gao S. F. Transfer characteristics of cadmium and lead from soil to the edible parts of six vegetable species in southeastern China // *Environmental Pollution*. 2006. V. 144(1), P. 127-135.
267. Wang W.S., Shan X.Q., Wen B., Zhang S. Z. A method for predicting bioavailability of rare earth elements in soils to maize // *Environmental Toxicology and Chemistry*. 2004. V. 23 (3). P. 767-773.
268. Whalley C., Grant. A. Assessment of the phase selectivity of the European Community Bureau of Reference (BCR) sequential extraction procedure for metals in sediment // *Analyt. Chem. Acta*. 1994. V. 61. P. 2211-2221.
269. Yang L., Donahoe R. J. The form, distribution and mobility of arsenic in soils contaminated by arsenic trioxide, at sites in southeast USA // *Applied Geochemistry*. 2007. V. 22(2). P. 320-341.
270. Zeien H., Bruemmer G. W. Chemical extraction in the determination of the binding forms of heavy metals in soils // *Berichte aus der Oekologischen Forschung*. 1991. V. 37(2). P. 223-234.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Применение селективных вытяжек для извлечения форм тяжелых металлов

№	Объект исследования	Определяемые элементы и используемые реагенты	Описание	Источник
1	Почвы	Cd, Zn, Ni, Cu, Pb. ДТРА (Диэтилен триаминпентауксусная кислота), EDTA (ЭДТА, Этилендиаминтетрауксусная кислота), HCl, CaCl ₂ , NaNO ₃	Показано, что нейтральные соли (такие как 0,01 M CaCl ₂ и 0,1 M NaNO ₃) в качестве экстрагентов являются наиболее объективным показателем доступности широкого диапазона металлов для растений.	Menzies et al., 2007
2	Промышленные шламы	Pb, Hg, Cd, Zn. EDTA, пиридин, уксусная кислота	Целью исследования явилось изучение выщелачивания и поведения металлов в различных шламах, а также предсказание их возможной миграции, при сбросе данных отходов в окружающую среду и на мусорные свалки.	Olajire et al., 2006
3	Почвы, орошаемые сточными водами	Cd, Cr, Cu, Pb, Zn. ДТРА	Исследование проводилось с целью изучения влияния различных свойств почвы на содержание и распределение тяжелых металлов, экстрагируемых ДТРА (Cd, Cr, Cu, Pb и Zn), из орошаемых сточными водами грунтов в регионе Аллахабада, Индия.	Maniand Kumar, 2006
4	Загрязненные фаеземы (Phaeozem)	Cd, Pb, Cu, Zn. EDTA, NH ₄ Cl	ЭДТА рассматривается как экстрагент для оценки доступности электро-статически слабосвязанных металлов Cd, Cu, Zn и NH ₄ Cl для растений. Эта методика была использована для характеристики мобильности металлов.	Guo et al., 2006
5	Почва, загрязненная шламами	Cu, Zn. ДТРА	Полученные результаты указывают, что при загрязнении почв шламами во фракции, извлекаемой ДТРА, увеличивается содержание металла.	Mendoza et al., 2006
6	Почвы хвостохранилищ (отвалных отходов обогащения полезных ископаемых)	Pb, Zn, Cu. EDTA, HNO ₃ , CaCl ₂	По степени извлечения Pb и Zn из почв реагенты располагаются в следующем порядке: для Pb: ЭДТА > HNO ₃ > CaCl ₂ , для Cu: HNO ₃ > ЭДТА > CaCl ₂ .	Liu et al., 2006b

Продолжение приложения 1.1

№	Объект исследования	Определяемые элементы и используемые реагенты	Описание	Источник
7	Сельскохозяйственные почвы	Al, Cu, Cd, U, Zn, Y, La. HNO ₃ , EDTA, NH ₄ OAc, NH ₄ NO ₃ , CaCl ₂ , H ₂ O	Из сельскохозяйственных полей в Аомори, Япония, были отобраны 16 образцов почвы. Элементы из образцов извлекали с помощью кислот, хелатирующих агентов, нейтральных солевых растворов и чистой воды.	Takeda et al., 2006
8	Карбонатный чернозем	Ba, Mo, Sr, Se, Cu, Ni, Zn, Al, Cd, Pb, Hg, Cr, As. NH ₄ NO ₃	Изучено влияние увеличения концентрации микроэлементов в почвах на распределение по мобильным формам и общему содержанию элемента на карбонатном черноземе в ходе многолетнего полевого опыта.	Rekasi and Filep, 2006
9	Почва, загрязненная зольной пылью	Fe, Mn, Zn, Ni, Cr, Cu, Pb. DTPA, NH ₄ NO ₃ , CaCl ₂	Проведен вегетационный опыт по изучению возможностей горчицы Brassicajunsea для фитоэкстракции металлов из почвы, загрязненной зольной пылью. Изучалась корреляция между различным общим содержанием металлов и содержанием металлов, накопленных в растении, для оценки наиболее подходящего растения как экстрагента металлов из почв.	Gupta and Sinha, 2006a
10	Почва, загрязненная отходами кожевенного производства	K, Na, Fe, Zn, Cr, Mn, Cu, Pb, Ni, Cd. EDTA, DTPA, NH ₄ NO ₃ , NaNO ₃ , CaCl ₂ .	Содержание металлов в растениях после 60 суток со дня заложения вегетационного опыта располагалось в следующем порядке: K> Na> Fe> Zn> Cr>Mn> Cu>Pb> Ni> Cd. Наименьшая транслокация металла наблюдалась в верхней части растения. При увеличении количества вносимых отходов наблюдалось увеличение накопления Cr, Ni и Cd в растениях и, напротив, было обнаружено снижение содержания Pb.	Gupta and Sinha, 2006b

Продолжение приложения 1.1

№	Объект исследования	Определяемые элементы и используемые реагенты	Описание	Источник
11	Лесная почва	Ca, Mg, Mn, Cu, Zn, Pb. NH ₄ OAc, NH ₄ NO ₃ , HCl, EDTA, HNO ₃	Показано, что нет наилучшего экстрагента, показывающего сильную корреляцию содержания элемента в целом растении по отношению к его частям. Наибольшая корреляция в распределении элемента в растении наблюдалась для Ca, Mn, Pb	Gronflaten and Steinnes, 2005
12	Почва	Cd, Zn, Ni, Co, Cu, Hg, Cd. NH ₄ NO ₃ , KNO ₃ , H ₂ O	Результаты анализов почвы должны проверяться дополнительным анализом растений, особенно при экстракции 1 M NH ₄ NO ₃ . Для исключения образования аминокомплекса с металлами рекомендуется применение вытяжки 1 M KNO ₃ .	Gryschko et al., 2005
13	Почвы, отложения, горные породы	Al. H ₂ O, KCl, NH ₄ Cl, BaCl ₂	Применение отдельных экстрагентов оказалось оптимальным для количественной оценки мобильности алюминия в горных породах, почвах и отложениях, который вызывает подкисление среды. Этот факт был подтвержден экспресс определением алюминия в тех же образцах.	Matus et al., 2004
14	Почвы, загрязненные колчеданным шламом и жидких кислотных отходов	As, Cd, Cu, Pb, Zn. CaCl ₂ , EDTA, HOAc	Взаимодействие ТМ с почвой в течение долгого периода времени зависит от pH почвы и от характера источника загрязнения. Уксусная кислота рекомендуется как лучший экстрагент среди тех, которые позволяют судить о динамике этого взаимодействия, поскольку она обеспечивает значительную десорбцию ТМ из почв.	Sastre et al., 2004
15	Почвы пустынь	В. Горячий CaCl ₂ , горячая вода, сорбитол + NH ₄ OAc + ВТЕА (бензилтриэтил аммония хлорид), маннитол + NH ₄ OAc + ТЕА, NH ₄ OAc, салициловая кислота + NH ₄ OAc + ТЕА, маннитол + CaCl ₂	Для оценки пригодности экстрагентов для определения В в пустынных почвах Раджастана (Индия) исследования проводились в теплицах. В качестве критерия оценки была использована урожайность горчицы (<i>Brassicajuncea</i> L.).	Chaudhary and Shukla, 2004

Продолжение приложения 1.1

№	Объект исследования	Определяемые элементы и используемые реагенты	Описание	Источник
16	Загрязненные почвы	Cd, Cu, Pb, Zn. CaCl ₂ , NaNO ₃ , NH ₄ NO ₃	Эффективность извлечения ТМ, полученная разными методами немного различалась. Однако три метода дали схожую информацию по степени мобильности ТМ (Cd>Zn>Cu>Pb) в изученных почвах. Для установления подвижности металла самый подходящий метод с использованием 0,01 M CaCl ₂	Pueyo et al., 2004
17	Почва ризосферы	La, Ce, Pr, Nd. Низкомолекулярные органические кислоты и метод BCR (1, 2 этапы)	Обнаружена низкая корреляция между содержанием редкоземельных элементов в водорастворимой, обменной, связанной с карбонатами фракциях (1 этап), фракции, связанной с оксидами Fe и Mn (2 этап), полученным методом BCR и содержанием редкоземельных элементов в апоплазме, симплазме и клетках корней растений. В то же время получена высокая корреляция между общим содержанием редкоземельных элементов и в апоплазме, симплазме и клетках корней растений. Вследствие этого лучшим экстрагентом для измерения биодоступности редкоземельных элементов являются низкомолекулярные органические кислоты.	Wang et al., 2004
18	Почвенные и растительные образцы	Zn, Cu, Mn. ДТРА, лимонная кислота	ДТРА более подходящий экстрагент для оценки фитодоступности Cu, чем лимонная кислота. Закономерности распределения концентрации Mn в растениях не соотносились ни с одним из экстрагентов.	Lombnaes and Singh, 2003
19	Вулканические почвы	Co, Cu, Ni, Pb, Zn. ДТРА	Металлы, извлекаемые ДТРА, как правило, считаются доступными для растений, хотя мало внимания уделяется тому, что эта часть металлов достаточно мала от их общего содержания.	Bastida et al., 2003

Продолжение приложения 1.1

№	Объект исследования	Определяемые элементы и используемые реагенты	Описание	Источник
20	Почва	As, Cd, Zn. Царская водка, HNO ₃ , HOAc, ДТРА	Вытяжки уксусной кислоты и ДТРА могут экстрагировать часть ТМ, связанных с фракцией Fe и Mn оксидов и органическим веществом почв. As является исключением, т.к. он практически не экстрагируется с помощью ДТРА.	Szakova et al., 2001b
21	Карбонатные и кислые почвы	Cd, Cu, Zn. NaNO ₃ , ДТРА, EDTA	Снижение содержания Cd наиболее наглядно наблюдается в кислых почвах, особенно во фракциях, извлекаемых NaNO ₃ , ДТРА и ЭДТА после опыта с яруткой лесной <i>T. caerulea</i> по сравнению с контролем. Ярутка лесная <i>T. caerulea</i> и в меньшей степени ива корзиночная <i>S. viminalis</i> могут изменять картину распределения ТМ в почве за 90 дней.	Hammer and Keller, 2002
22	Андисоли (Andisol soil)	Cd, Cu, Ni, Pb, Zn. ДТРА, HCl, ДТРА.	Три экстрагента, выделяющие из почвы фитодоступные фракции ТМ, показывают низкое извлечение окисляемых и восстановленных фракций ТМ. Обнаружено большое содержание ТМ, связанных с карбонатами.	Salas et al., 1998
23	Загрязненные почвы	Cd, Pb, Zn, Cu. EDTA	Поведение катионов в почве сильно зависит от избытка или недостатка экстрагента ЭДТА. В случае избытка ЭДТА наблюдается постоянное значение рН в течение времени, в случае недостатка ЭДТА наблюдается сложное поведение катионов и изменение рН в зависимости от типа катиона и степени загрязнения почвы. Наблюдается явление конкуренции между преобладающими и содержащимися в малых количествах катионами почвы.	Ghestem and Bermond, 1998

Продолжение приложения 1.1

№	Объект исследования	Определяемые элементы и используемые реагенты	Описание	Источник
24	Маршевые почвы	Cd, Cu, Ni, Pb, Zn. CaCl ₂ /ДТРА (CAD), CaCl ₂ , NH ₄ NO ₃ , Царскаяводка	Cu, доступная для растений, хорошо экстрагируется при помощи CAD. Наблюдалась высокая корреляция между содержанием металлов в почвах и растениях для Zn при использовании CAD, для Ni при использовании NH ₄ NO ₃ . CaCl ₂ является лучшим экстрагентом для прогнозирования загрязнения пшеницы Cd.	Merkel, 1996
25	Образцы гумуса	Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn. Na ₄ P ₂ O ₇	Изучалось время взаимодействия пирофосфата натрия и гумуса. При обработке 1 г гумуса 100 мл раствора 0,1 M Na ₄ P ₂ O ₇ было отмечено, что обычная 16-часовая длительность может быть сокращена до 1 часа без значительного уменьшения количества Co, Cu, Fe, Ni, Pb и Zn в вытяжке.	Hall et al., 1996a

Приложение 1.2

Экстрагенты для извлечения элементов, доступных для растений

Экстрагент	Элементы	Авторы
Вода	Cd, Cu, Zn	Mahler et al. (1980)
	As	Szakova et al. (2001b)
	Zn, Y, La, Al, Cu, Cd	Takeda et al. (2006)
Кипящая вода	B	Mahler et al. (1984)
	B	Chaudhary and Shukla (2004)
Кипящая вода+0.01 M CaCl ₂	B	Sterckeman et al. (1996)
	B	Chaudhary and Shukla (2004)
Вода, микроволновое излучение; 0,125% BaCl ₂ раствор	B	De Abreu et al. (1994)
0,5 M NH ₄ CH ₃ COO+0,02 M EDTA	Cu, Fe, Mn, Zn	Sauerbeck and Styperek (1985)
1 M NH ₄ CH ₃ COO+0,01 M EDTA, pH 7	Cu, Mn, Zn	Sterckeman et al. (1996)
1 M NH ₄ CH ₃ COO, HCl, EDTA, HNO ₃	Ca, Mn, Pb	Gronflaten and Steinnes (2005)
1 M NH ₄ CH ₃ COO	Zn, Y, La, Al, Cu, Cd	Takeda et al. (2006)
0,05 M (NH ₄) ₂ SO ₄	As	Szakova et al. (2001b)
1M NH ₄ NO ₃	Ni	Merkel (1996)

Продолжение приложения 1.2

Экстрагент	Элементы	Авторы
1M NH ₄ NO ₃	Cd, Tl	Gryschko et al. (2005)
1M NH ₄ NO ₃	Ca, Mn, Pb	Gronflaten and Steinnes (2005)
1M NH ₄ NO ₃	Al, Zn, Mo, Ba, Cd, Se, Sr, Cu, Pb, Ni, Hg, Cr, As	Rekasi and Filep (2006)
1M NH ₄ NO ₃	Zn, Y, La, Al, Cu, Cd	Takeda et al. (2006)
1M NH ₄ NO ₃	Cu	Gupta and Sinha (2006a)
0,1 M NaNO ₃	Zn, Cu, Cd, Ni, Pb	Gupta and Aten (1993)
0,05 M and 0,1 M CaCl ₂	Cd, Zn	Sauerbeck and Styperek (1985)
0,1 M CaCl ₂	Zn, Cd	Smilde et al. (1992)
0,01 M CaCl ₂	Cd	Novozamsky et al. (1993)
0,1 M CaCl ₂	Cd	Merkel (1996)
0,01 M and 0,05 M CaCl ₂	Cd	Andrewes et al. (1996)
0,01 M CaCl ₂	As	Szakova et al. (2001b)
0,01 M CaCl ₂	Pb, Mn	Gupta and Sinha (2006a)
0,01 M CaCl ₂	Zn, Y, La, Al, Cu, Cd	Takeda et al. (2006)
0,01 M CaCl ₂ /0,005 M DTPA	Cu, Zn	Merkel (1996)
0,1 M Ca(NO ₃) ₂	Pb	Ji-tao et al. (2006)
0,005 M DTPA+0,1 M Триэтанол амин + 0,01 M CaCl ₂ , рН 7	Cu, Fe, Mn, Zn	Sterckeman et al. (1996)
0,005 M DTPA	Fe, Zn, Ni	Gupta and Sinha (2006a)
0,005 M DTPA	Cd, Pb	Wang et al. (2006)
1 M EDTA рН 6	Cd, Cu, Ni	Clayton and Tiller (1979)
0,05 M EDTA	Ca, Mn, Pb	Gronflaten and Steinnes (2005)
0,05 M EDTA	Cd, Zn, Cu	Guo et al. (2006)
0,4 M CH ₃ COOH	Zn, Co	Houba et al. (1996)
0,43 M HNO ₃	Cu	Houba et al. (1996)
HNO ₃ конц.	Ca, Mn, Pb	Gronflaten and Steinnes (2005)
0,01 M HNO ₃	Zn, Y, La, Al, Cu, Cd	Takeda et al. (2006)
Низкомолекулярные органические кислоты	La, Ce, Pr, Nd	Wang et al. (2004)

Приложение 1.3

Вытяжки, используемые для экстрагирования различных соединений тяжелых металлов из почвы

Извлекаемые формы ТМ	Экстрагент и метод выделения	Действие экстрагента	Источник	
Водорастворимые	Вода	Растворение, разбавление, ионизация	Svete et al. (2000)	
	Горячая вода		Sterckeman et al. (1996)	
	0,01 М азотнокислый калий		Sauve et al. (1997)	
Обменные	1 М хлорид калия	Соли металлов используются в качестве источников катионов для замещения ТМ. Выделяются ТМ, удерживаемые в основном электростатическими силами на поверхности глинистых и других минералов, органическими веществами и аморфными соединениями	Grove et al. (1982)	
	0,01-0,5 М хлорид кальция		Schramel et al. (2000)	
	0,5-1 М хлорид магния		Tessier et al. (1979)	
	0,2 М азотнокислый калий		Gupta et al. (1990)	
	0,1 -0,5 М азотнокислый кальций		Ji-tao et al. (2006)	
	0,1 М хлорид бария		Nageswara Rao (2005)	
	0,5 М нитрат магния		Parat et al. (2003)	
	0,2 М хлорид алюминия		Hughes and Noble (1991)	
	0,4 М хлорид лития		Sager (1999)	
	0,1 М хлорид стронция		Moral et al. (2002)	
	0,1 М азотнокислый натрий		Gupta and Aten (1993)	
	1 М нитрат аммония		Появление катиона замещения (NH_4^+), комплексообразующего аниона (CH_3COO^-) и гидролитического катиона. Более сильных, чем нейтральные соли металлов	Symeonides and McRae (1977); Schramel et al. (2000); Gryscho et al. (2005)
	1 М уксуснокислый аммоний			Sager (1999); Takeda et al. (2006)
	0,43 М уксусная кислота			Ure (1996)
	1 М хлорид аммония			Grove et al. (1982); Guo et al. (2006)

Продолжение приложения 1.3

Извлекаемые формы ТМ	Экстрагент и метод выделения	Действие экстрагента	Источник
Специфически сорбированные	0,5 М уксусная кислота	Появление катиона замещения (NH_4^+), комплексообразующего аниона (CH_3COO^-) и гидролитического катиона.	McLaren et al. (1986)
	1 М уксуснокислый аммоний или 1 М NH_4NO_3		Zeien and Bruemmer (1991)
	0,125 М ацетат меди	Специфически связанные тяжелые металлы, специфически сорбированные на пленках минеральных компонентов и из плохоокристаллизованных гидроксидных и карбонатных фаз	Soonand Bates (1982)
	0,05 М нитрат свинца	Замещение ТМ катионом соли	Miller et al. (1986)
Связанные с органическим веществом	0,1 М пирофосфат натрия	Образование прочных растворимых комплексов. Почвенное органическое вещество, в том числе связанное с Fe, Al, Ca	Hall et al. (1996a)
	0,1 М пирофосфат калия		Miller et al.(1986)
	0,1/0,7 М гипохлорид натрия	Восстановление. Выделяется органическое вещество без попутного растворения карбонатов и оксидных пленок на частицах	Shuman (1983); Parat et al. (2003)
	0,4 М ЭДТА	Комплексообразование, растворение. Извлекаются органически связанные металлы	McLaren et al. (1986)
	Перекись водорода	Восстановление. Выделение органического вещества	Tessier et al. (1979)
	Перекись водорода/Азотная кислота/ Уксуснокислый натрий		Parat et al. (2003)
	Додецилсульфата натрия в NaHCO_3 смешанный с органическим соединением	Анионоактивное поверхностно-активное вещество. Растворение неполярных соединений. ТМ в живых и отмерших клетках, связанные с соединениями низкой полярности – восками и смолами	Batley (1989)

Продолжение приложения 1.3

Извлекаемые формы ТМ	Экстрагент и метод выделения	Действие экстрагента	Источник
Связанные с карбонатами	0,5 М уксусная кислота	Растворение карбонатов уксусной кислотой	McLaren et al. (1986)
	1 М уксусная кислота		Barona et al. (1995)
	1 М азотнокислый натрий и уксусная кислота, рН 5		Foerstner et al. (1981); Ure (1996)
	0,05 М ЭДТА	Комплексообразование, растворение карбонатов.	McGrath (1996)
Связанные с оксидами Mn	0,1 М гидроксиламин	Мягкий восстанавливающий агент. Извлекает оксиды Mn и ТМ, связанные с оксидом Mn	Miller et al. (1986)
Связанные с оксидами Fe	Дитионит / цитрат / бикарбонат При рН 7,3	Восстанавливающий агент. Извлекает ТМ, связанные со всеми оксидами Fe	Pickering (1986)
	0,1 М реактив Тамма	Комплексообразование, растворение. Выделяет ТМ, связанные со свободными оксидами, аморфными и окристаллизованными оксидами Fe	Miller et al. (1986)
	0,1 М гидроксиламин гидрохлорида	Восстановление	McKeague and Day (1966)
Остаточные (связанные с несиликатными минералами)	Азотная кислота	Окисление. Разложение субстрата, ТМ из глинистых, первичных минералов	Gupta et al. (1996)
Связанные с кристаллическими решетками минералов	Азотная/Плавиковая/Хлорная кислота	Окисление. Полное разложение субстрата, тяжелые металлы из кристаллических решеток минералов	Parat et al. (2003)

Методы последовательного фракционирования тяжелых металлов,
применяемые на почвах в разных странах

№	Почва	Элемент и применяемый метод	Описание	Источник
1	Загрязненные почвы США	As. Метод Wenzel et al., 2009	Авторы проводят последовательное извлечение на двух загрязненных почвах с использованием упрощенной 4-ступенчатой последовательной экстракционной химической процедуры (SCEP), ранее разработанной для характеристики фракционирования As, для лучшего понимания различных процессов выщелачивания.	Yang and Donahoe, 2007
2	Сельскохозяйственные почвы Иордании	Pb, Cd, As. Метод Tessier et al., 1979	На основе последовательной процедуры извлечения, можно предположить, что последовательность мобильности металла следующая: Cd > Pb > As.	Banat et al., 2007
3	Тропические почвы Бразилии	Cu, Zn. Метод Silveira et al., 2006	Метод, используемый авторами, дает возможность получения более подробной информации о распределении металлов в тропических почвах и лучше характеризует их связи с различными компонентами матрицы почвы.	Silveira et al., 2006
4	Загрязненные почвы Италии	Cu, Pb, Zn, Al, Fe, La, Sc, V, Ti, Y, Cr, Mn, Ni. Метод Tessier et al, 1979	С помощью метода Тессьера выделено 5 фракций ТМ, с различной токсичностью. Сходства и различия в поведении ТМ изучались с помощью хемометрического анализа. Выявлена высокая доступность нескольких токсичных металлов, которая показывает необходимость ремедиации почв.	Abollino et al., 2006
5	Незагрязненные карбонатные почвы центральной Испании	Mn, Zn. Метод Tessier et al., 1979; Модификация метода BCR, 1994	Содержание соединений Mn, извлекаемое ЭДТА относительно высокое (в среднем 30%), но гораздо ниже в случае с Zn (3,7%). При использовании схем как Тессьера, так и BCR основное количество Mn находится в остаточной фракции (47%). Цинк в этих почвах преимущественно связан с кристаллическими решетками минералов почв.	Alvarez et al., 2006

Продолжение приложения 1.4

№	Почва	Элемент и применяемый метод	Описание	Источник
6	Карбонатные почвы Германии	Ca, Mg, Sr, Ba, Co, Ni, Cu, Pb, Zn. Модификация метода BCR, 1994	Исследовано при помощи метода BCR (3 этапа) влияние буферных свойств почв и содержания карбонатов на распределение металлов в почвах.	Sulkowski and Hirner, 2006
7	Почва и овощи, Турция	Cu, Fe, Co, Ni, Cd, Cr, Pb, Zn, Mn. Модификация метода BCR, 1994	Для оценки биодоступности металлов рассмотрено соотношение между количеством металлов в растениях и металлов, извлекаемых из почв.	Tokalioglu et al., 2006
8	Почва с северо-востока Шотландии	Pb. Модификация метода BCR, 1994	Для оценки степени миграции Pb в водосборных поверхностях на северо-востоке Шотландии использован метод последовательной экстракции в сочетании с изотопным анализом.	Bacon et al., 2006
9	Подзолистые почвы, недалеко от Квебека, Канада	Pb, Cr. Модифицированный метод Land et al., 1989 1MNH ₄ Cl	Применение последовательного фракционирования для изучения трансформации соединений Pb в лесных почвах. Распределение Pb и Cr отражает усиление загрязнения водораздела от антропогенных источников.	Ndzangou et al., 2006
10	Городские почвы Великобритании	Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn. Модификация метода BCR, 1994	В некоторых почвах наблюдается высокая концентрация свинца (> 500 мг кг ⁻¹) и существует потенциальная возможность для его ремобилизации в восстановительных условиях. Не найдено общих закономерностей, однако, были установлены взаимосвязи между концентрациями металлов в анализируемом образце и способом использования земли, а также между распределением по формам ТМ в образце и землепользованием.	Davidson et al., 2006
11	Почвы вблизи Oak Ridge, Резервация, США	Hg. Метод Bloom et al., 1979	Последовательное фракционирование показало, что и непрочно связанные и биодоступные соединения Hg составляют небольшой процент от валового содержания ее в почве, в то время как основное количество Hg содержится во фракции, связанной с органическим веществом.	Liu et al., 2006a

Продолжение приложения 1.4

№	Почва	Элемент и применяемый метод	Описание	Источник
12	Подзолистые почвы Шотландии, обогащенные железом и органическими веществами	Cr, Cu, Ni, Cd, Pb, Zn. Метод BCR, 1994	Установлено, что на распределение металлов по фракциям влияет не только природа самого металла, но и свойства самой почвы.	Bacon et al., 2005
13	Почвы ртутного месторождения Альмаден, Испания	Hg. Модификация метода BCR, 1994, Метод СИМАТ (Центр энергетических, экологических и технологических исследований, Испания), 1996 Метод Digiulio and Ryan, 1984	Найдены существенные различия в распределении соединений Hg, полученные по результатам 3 схем последовательного фракционирования. Эти данные подчеркивают трудность нахождения универсальной последовательной процедуры фракционирования для получения информации о фракциях металлов различной мобильности для любого образца почвы. Также необходимы точные сведения о минералогических и химических характеристиках образцов почв.	Sanchez et al., 2005
14	Почвы Чехии	As, Cd, Pb, Zn. Новый метод	В независимости от изучаемого элемента получены низкие результаты для фракций, извлекаемых как окислительными, так и восстанавливающими реагентами. Для определения точного содержания элементов во фракциях необходимо применение не менее двух независимых процедур фракционирования наиболее подходящих для исследуемого элемента и / или конкретных характеристик почвы.	Tlustos et al., 2005
15	Незагрязненные почвы южной Испании	As, Pb, Cd, Cu, Co, Cr, Zn. Модификация метода BCR, 1994	Сумма фракций, полученная методом BCR близка к их валовому содержанию для As, Pb и Cd, Cu, Co, Cr и Zn. Сравнение результатов не приводит к окончательным выводам о возможности применения метода BCR для определения общего содержания элементов в почвах.	Fernandez et al., 2004
16	Почвы Кубы	Ni, Cd, Cu, Zn. Метод Tessier et al, 1979	Метод Тессьера модифицирован путем извлечения фракций в HCl среде. Определение концентрации ТМ на пламенном атомно-абсорбционном спектрометре с нетрадиционной системой распыления.	Alleyne et al., 2004

Продолжение приложения 1.4

№	Почва	Элемент и применяемый метод	Описание	Источник
17	Сельскохозяйственные почвы Чили	Sb. Метод Fuentes et al., 2004	Применение предложенной схемы может предоставить информацию о доступности и мобильности окисленных и восстановленных форм сурьмы в сельхоз почвах.	Fuentes et al., 2004
18	Загрязненные почвы и осадки, Марокко	Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn. Модификация метода BCR, 1994	В почвах Ni и Mn можно рассматривать как умеренно доступные, ниже доступность у Pb, в то время как Cu, Zn и Cr имеют самую низкую подвижность. В осадках Mn и Zn имеют более высокую доступность, ниже подвижность Ni, Pb, самыми закрепленными являются Cu и Cr.	Elass et al., 2004
21	Почвы, пострадавшие от разливов, Испания	Al, Ca, Fe, Mg, Mn, As, Bi, Cd, Cu, Pb, Tl, Zn. Модификация метода BCR, 1994	При использовании метода BCR получены данные по распределению ТМ в почвах с 13 различными свойствами, с различными уровнями загрязнения, содержанием ила. Сравнение факторов мобильности ТМ в системе почва – растение приводит к выводу, что последовательность распределения соединений ТМ в растениях соответствует их распределению в почве, особенно четко на первом этапе фракционирования.	Pueyo et al., 2003
22	Почвенные образцы из горного массива Юра, Швейцария	Cd, Cu, Ni, Pb, Zn. Метод Benitez and Dubois, 1999	Степень экстрагируемости ТМ оксалатом аммония из почв зависит от природы самого элемента. Причиной этого может быть способность оксалатов образовывать стабильные комплексы с металлами лишь тогда, когда они слаборастворимы.	Benitez and Dubois, 1999