

Бурачевская Марина Викторовна

ФРАКЦИОННЫЙ СОСТАВ СОЕДИНЕНИЙ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ЧЕРНОЗЕМАХ
ОБЫКНОВЕННЫХ НИЖНЕГО ДОНА

Специальность 03.02.13 – почвоведение

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата биологических наук

Воронеж – 2015

Общая характеристика работы

Актуальность исследований. Почва – специфический компонент биосферы, ввиду того, что она не только способна аккумулировать загрязняющие вещества, но и играет роль природного буфера, который контролирует 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 обуславливает наличие в ней сильных 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. 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. Первая группа представлена соединениями относительно прочно связанных 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 ТМ в почвах.

Неоднозначность способов определения содержания соединений ТМ, их подвижности и доступности для растений, трудность сравнения применяемых методов создают условия и 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).

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 ТМ в почвах и изменение прочности их взаимодействия с основными почвенными компонентами в условиях загрязнения. Впервые проведен сравнительный анализ результатов последовательного экстрагирования соединений ТМ в черноземе обыкновенном 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. Впервые 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, 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 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, 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, приложений, изложена на 199 страницах машинописного текста. Содержит 27 таблиц, 28 рисунков. Список литературы включает 255 наименований, в том числе 102 иностранных источника.

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.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

В данной главе представлен обзор публикаций, посвященный истории изучения ТМ в почве. Приведен анализ наиболее применяемых в мировой практике методов фракционирования соединений ТМ. Рассмотрены получаемые при экстрагировании из почв основные формы соединений ТМ, диапазон содержания соединений ТМ в различных почвах.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования проводились с 2008 по 2013гг. в естественных (ежегодные мониторинговые наблюдения) и контролируемых условиях (модельный эксперимент). Почвы, расположенные на территории импактной зоны (1,6 км и 15 км в С-З направлении от Новочеркасской ГРЭС (НчГРЭС)), представлены вариантами чернозема обыкновенного карбонатного среднетяжелого малогумусного тяжелосуглинистого на желто-бурых лессовидных суглинках (по классификации 2004 г. - чернозем миграционно-сегрегационный). Для закладки модельного эксперимента отбирали верхний слой (0-20 см) чернозема обыкновенного мощного карбонатного среднетяжелого тяжелосуглинистого на лессовидных суглинках в учхозе «Донское» ДонГАУ (табл.1).

В почвах изучали формы соединений Cu, Pb и Zn. Выбор данных металлов связан с тем, что на территории Ростовской области они являются приоритетными загрязнителями (Экологический атлас..., 2000; Экология Новочеркаска, 2001).

Таблица 1. Физические и химические свойства черноземов обыкновенных карбонатных

Расположение объекта исследования	Физ. глина, %	Ил, %	Гумус, %	pH	CaCO ₃ , %	N-NO ₃ , мг/100г	P ₂ O ₅ , мг/100г	K ₂ O, мг/100г	Ca ²⁺ +Mg ²⁺ , смоль(+)/кг	EKO, смоль(+)/кг
Почва мониторинговых площадок (залежь)										
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	34,4
Почва модельного опыта (целина)										
учхоз «Донское»	47,1	26,8	6,3	7,5	0,3	2,5	1,6	22,8	35,0	37,1

Для закладки модельного опыта в качестве вегетационных, использовали полиэтиленовые сосуды объемом 1 л. На их дно укладывали 3 см слой промытого стекла для обеспечения дренажа. Затем в подготовленные сосуды, в соответствии со схемой опыта, вносили по 1 кг почвы, просеянной через сито с диаметром ячеек 5 мм и смешанной с сухими солями ТМ марки х/ч. Инкубация почвы происходила в течение 1 года. Схема опыта состояла из: контроля (исходная почва без загрязнителя), почвы с раздельным внесением ацетатов Cu, Zn и Pb в дозах 300 и 2000 мг/кг.

Почвенные образцы анализировали с использованием следующих методик: определение обменных оснований Ca²⁺ и Mg²⁺ и емкость катионного обмена (ЕКО) – по методу Шаймухаметова (1993); pH водной вытяжки – потенциометрическим методом, ГОСТ 26423-85; содержание карбонатов в почве – ацидометрическим методом (Практикум по агрономической..., 1963); органическое вещество почвы – по методу Тюрина в модификации ЦИНАО, ГОСТ 26213-91; подвижные формы фосфора и калия – по методу Мачигина в модификации ЦИНАО, ГОСТ 26205-91; нитратный азот – ионометрическим методом, ГОСТ 26951-86.

Анализ общего содержания ТМ в почвах модельного опыта и мониторинговых площадок проводили рентгенфлуоресцентным методом (спектрскан МАКС-GV). Содержание ТМ в

почвенных вытяжках определяли методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии (ААС). Все анализы выполнены в трехкратной аналитической повторности.

Параллельное экстрагирование. Для определения подвижных форм металлов в почве были использованы три вытяжки, характеризующее содержание непрочно связанных соединений ТМ в почве (Минкина и др., 2008): 1) аммонийно-ацетатный буфер – 1 н $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (NH_4Ac), pH 4,8 (соотношение почва:раствор 1:10, время экстракции 18 часов) для извлечения растворимых в слабых кислотах соединений и обменных ТМ; 2) 1% раствор ЭДТА в NH_4Ac , pH 4,8 (соотношение почва:раствор 1:10, время экстракции 18 часов) для экстракции органических комплексов дополнительно с обменными и растворимыми в слабых кислотах формами. Разница в содержании ТМ в 1% ЭДТА в NH_4Ac и 1н NH_4Ac соответствует количеству комплексных соединений; 3) 1н HCl (соотношение почва:раствор 1:10, время экстракции 1 час) для выделения ТМ, входящих в состав карбонатов и аморфных соединений. По разнице между количеством кислоторастворимых соединений ТМ и их обменных форм определяли содержание специфически сорбированных соединений в почве.

Последовательное экстрагирование. Была использована процедура химического фракционирования Миллера (Miller et al., 1986) в модификации Берти, Джакобс (Berti, Jacobs, 1996), позволяющая выделять восемь форм соединений ТМ в почве (табл. 2). Схема фракционирования соединений металлов по методу Тессьера (Tessier et al., 1979) обеспечивает выделение пяти фракций соединений ТМ (табл. 3).

С целью оценки предполагаемого участия многофункциональных почвенных компонентов, как в прочном, так и в непрочно удерживании металлов, определен групповой состав соединений Cu , Pb и Zn в почве с использованием комбинированной схемы фракционирования металлов по Т.М. Минкиной с соавт. (2008), основанной на сочетании параллельных и последовательных экстракций и применении расчетных приемов (табл. 4).

Таблица 2. Последовательное фракционирование ТМ по методу Миллера (Miller et al., 1986) в модификации Берти, Джакобс (Berti, Jacobs, 1996)

Соединения металлов	Экстрагент	Соотношение почва:раствор	Условия экстрагирования
Водорастворимые	Дистиллированная вода	1:10	Взбалтывание 16 ч при комнатной температуре
Обменные	0,5 М $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, pH 7,0	1:10	Взбалтывание 8 ч при комнатной температуре
Кислоторастворимые	0,44 М CH_3COOH + 0,1 М $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, pH 2,5	1:10	Взбалтывание 8 ч при комнатной температуре
Связанные с оксидами Mn	0,1 М $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ + 0,01 М HNO_3	1:14	Взбалтывание 30 мин при комнатной температуре*
Связанные с органическим веществом	0,1 М $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	1:14	Взбалтывание 24 ч при комнатной температуре
Связанные с аморфными оксидами Fe	0,175 М $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0,1 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	1:14	Взбалтывание 4 ч при комнатной температуре в темноте
Связанные с кристаллическими оксидами Fe	0,175 М $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0,1 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	1:14	На кипящей водяной бане под ультрафиолетовой лампой и периодическое встряхивание
Остаточная фракция	HF + HClO_4 , затем HNO_3 _{зконц} (или расчетным методом)	1:14	Выпаривание

Таблица 3. Последовательное фракционирование ТМ по методу Тессьера (Tessier et al., 1979)

Соединения металлов	Экстрагент	Соотношение почва:раствор	Условия экстрагирования
Обменные	1М MgCl ₂ , рН 7,0	1:8	Взбалтывание 1ч при комнатной температуре
Связанные с карбонатами	1М NaCH ₃ COO, рН 5,0 (с CH ₃ COOH)	1:8	Взбалтывание 5ч при комнатной температуре
Связанные с (гидр)оксидами Fe, Al, Mn	0,04М NH ₂ OH·HCl в 25%-ой CH ₃ COOH	1:20	Нагревание 8ч при t=96±3°C при периодическом взбалтывании
Связанные с органическим веществом	0,02М HNO ₃ + 30% H ₂ O ₂ , рН 2,0 (с HNO ₃), затем 3,2М NH ₄ CH ₃ COO в 20% HNO ₃	1:20	Нагревание 5ч при t=85±2°C при периодическом взбалтывании
Остаточная фракция	HF + HClO ₄ , затем HNO ₃ конц (или расчетным методом)	1:25	Выпаривание

Таблица 4. Комбинированная схема фракционирования соединений ТМ в почве (Минкина и др., 2008)

Показатель	Способ нахождения	
	Экспериментальный	Расчетный (по разности содержаний ТМ в вытяжках)
1. Содержание металла в обменной форме: 1н. NH ₄ Ac, рН 4,8		
- легко обменные	1М MgCl ₂	-
- трудно обменные		разность 1н. NH ₄ Ac - 1М MgCl ₂
2. Содержание металла, связанного с карбонатами и в виде отдельных фаз: 1М NaCH ₃ COO, рН 5		
3. Содержание металла, связанного с несиликатными соединениями Fe, Al, Mn: 0,04 МNH ₂ OH·HCl		
-непрочно связанные (специфически сорбированные)	-	разность (1н. HCl – 1н. NH ₄ Ac) - 1М NaCH ₃ COO
-прочно связанные (окклюдируемые)	-	разность 0,04МNH ₂ OH·HCl - (1н. HCl - 1н. NH ₄ Ac - 1М NaCH ₃ COO)
4. Содержание металла, связанного с органическим веществом: 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	HF + HClO ₄ , затем HNO ₃ конц	разность между общим содержанием элемента в почве и суммарным содержанием всех фракций, (кроме остаточной)

Методика подготовки почв к анализу при удалении компонентов. Почва состоит из большого количества компонентов, которые влияют на поглощение ТМ. 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 методами Миллера и Тессьера. Из образцов чернозема обыкновенного удаляли по одному почвенному компоненту (в 3-х кратной повторности) следующим образом (Горбунов, 1974):

- удаление органического вещества осуществляли в фарфоровой чашке 30% перекисью водорода. После двукратной обработки образца пергидролем последний оставляли на водяной

бане на 2-3 часа для завершения реакции окисления.

- для удаления карбонатов почва была обработана сначала 1 н. HCl до прекращения кипения, затем 0,1-0,2 н. HCl. После разрушения карбонатов соляную кислоту и образовавшиеся соли отмывали 5-6 раз водой путем декантации.

- несиликатные соединения Fe удаляли при помощи обработки почвы реактивом Мера-Джексона. Использовали дитионитовую вытяжку.

После удаления различных почвенных компонентов в исследуемых образцах определялся фракционный состав соединений Cu, Zn и Pb методами Миллера и Тессьера. Результаты содержания металла в почве, подвергшейся обработке, сравнивались с его содержанием в необработанном образце. Подвергали обработке исходную почву (без внесения загрязнителя) и почву модельного опыта с загрязнением 2000 мг/кг уксуснокислыми солями Cu, Pb, Zn.

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

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

Установлен уровень общего содержания ТМ в почвах, подверженных воздействию выбросов НчГРЭС. Общее содержание Cu, Pb и Zn в почве на расстоянии 1,6 км от НчГРЭС, равное соответственно 72 мг/кг, 68 мг/кг и 112 мг/кг, превышает ПДК, составляющее для Cu 55 мг/кг; Pb 32 мг/кг и Zn 100 мг/кг (Методические указания..., 1992; Гигиенические нормативы..., 2006). Содержание данных металлов на расстоянии 15 км от предприятия равно 42 мг/кг Cu, 28 мг/кг Pb и 87 мг/кг Zn ниже ПДК и незначительно превосходит фоновый уровень для почв, равный 37, 27 и 80 мг/кг соответственно (Экология Новочеркасска, 2001).

Охарактеризован состав соединений ТМ в исследуемых почвах, определенный разными методами. Результаты фракционного состава соединений Cu, Pb и Zn в исследуемых почвах по методу Миллера показали, что сумма фракций металлов близка к их общему содержанию в почве (табл. 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. В почвах, загрязнённых выбросами НчГРЭС, относительное содержание данной фракции снизилось до 35-55%, несмотря на высокое абсолютное содержание остаточной фракции ТМ.

При повышении общего содержания Cu, Pb и Zn в почве количество их подвижных соединений (водорастворимых, обменных и кислоторастворимых) возрастает от 2 до 12 раз (табл.5), что приводит также к увеличению их относительного содержания. Наибольшая подвижность характерна для Zn. Заметно возросла фракция соединений Cu, связанная с органическим веществом (в 4 раза абсолютное и в 2 раза относительное содержание). При этом, распределение Cu по формам соединений не изменяется. Исключение составляет изменение количества металла во фракции, связанной с Mn, по отношению к водорастворимой в пользу последней: остаточная > связанная с органическим веществом > связанная с аморфными оксидами Fe > связанная с кристаллическими оксидами Fe = кислоторастворимая > обменная > водорастворимая > связанная с Mn.

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.

Под влиянием аэрозольных выбросов предприятия количество Pb, связанного с карбонатами, возрастает в 5 раз (табл. 5): остаточная > связанная с органическим веществом > связанная с аморфными оксидами Fe > кислоторастворимая > связанная с кристаллическими оксидами Fe > обменная > связанная с Mn > водорастворимая.

В незагрязненной почве доля фракций Zn от суммы фракций убывает в ряду: остаточная > связанная с органическим веществом > кислоторастворимая > связанная с аморфными оксидами Fe > связанная с кристаллическими оксидами Fe > связанная с Mn > обменная = водорастворимая. Причем, содержание Zn в алюмосиликатах в незагрязненных почвах самое высокое (68,3 мг/кг) по сравнению с другими рассматриваемыми металлами, что составляет 85% от суммы фракций. Количество металла в других исследуемых фракциях незначительно.

В почвах с интенсивной техногенной нагрузкой происходит более выраженная дифференциация Zn по фракциям соединений, что соответствует следующей закономерности: остаточная > кислоторастворимая > связанная с аморфными оксидами Fe > обменная > связанная с органическим веществом > связанная с кристаллическими оксидами Fe > водорастворимая > связанная с Mn. Доля обменных соединений Zn увеличилась на 6% против 1-2% в случае загрязнения Cu или Pb.

Таблица 5. Фракционный состав соединений ТМ в черноземе обыкновенном района НчГРЭС по методу Миллера в модификации Берти, Джакобс (Berti, Jacobs, 1996), мг/кг (n=9)

Расстояние от НчГРЭС, км	Фракции									Общее содержание
	водорастворимая	обменная	кислоторастворимая	связанная с оксидами Mn	связанная с органическим веществом	связанная с аморфным Fe	связанная с кристаллическим Fe	остаточная	Сумма	
Cu										
15	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	18,4±2,9	35,0±3,1	42,0±4,1
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	28,3±3,3	77,0±6,7	72,0±6,1
Pb										
15	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	18,1±3,1	26,6±2,0	28,0±2,3
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	25,9±4,3	67,2±6,9	68,0±6,1
Zn										
15	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	70,3±8,3	82,4±8,0	87,0±7,7
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	50,7±9,3	99,0±9,7	112,0±11

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

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.

Методом Миллера установлено, что в исходном незагрязненном черноземе обыкновенном Cu, Pb и Zn имели следующее распределение по формам соединений (табл. 6): остаточная > связанная с органическим веществом > связанная с кристаллическими оксидами Fe > связанная с аморфными оксидами Fe > кислоторастворимая ≥ связанная с Mn ≥ обменная ≥ водорастворимая. Сходное распределение отмечается и при внесении различных доз Cu и Pb.

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.

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 основными компонентами, сорбирующим Zn, после остаточной фракции становятся несиликатные соединения Fe.

Таблица 6. Фракционный состав соединений ТМ в черноземе обыкновенном модельного опыта по методу Миллера в модификации Берти, Джакобс (Berti, Jacobs, 1996), мг/кг (n=9)

Доза внесения, мг/кг	Фракции									Общее содержание
	водорастворимая	обменная	Кислоторастворимая	связанная с Mn оксидами	связанная с органическим веществом	связанная с аморфным Fe	связанная с кристаллическим 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

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.

Для сравнения результатов различных схем фракционирования соединений ТМ были использованы данные фракционного состава Cu, Pb и Zn в почвах мониторинговых площадок и модельного опыта, полученные методами Миллера в модификации Берти, Джакобс (Berti, Jacobs, 1996) и Тессьера (Tessier et al., 1979).

Обменная фракция ТМ. В методе Миллера водорастворимая и обменная фракции выделяются отдельно, тогда как у Тессьера извлекается только обменная фракция (табл. 2, 3). Абсолютное содержание обменных соединений Cu, Pb и Zn по обоим методам в черноземе обыкновенном района НчГРЭС практически одинаковое (табл. 5,7). Исключение составляет обменная фракция Pb в незагрязненных почвах, содержание которого при экстракции методом Миллера выше в 3,3 раза.

По относительному содержанию (% от суммы фракций) обменных форм металлы в исследуемых почвах района НчГРЭС и модельного опыта при загрязнении 300 мг/кг металла располагаются в следующем порядке (рис. 1, 2):

Незагрязненная почва: района НчГРЭС

Pb (4) > Cu (2) > Zn (1) по Миллеру;
Cu (3) > Zn (2) > Pb (1) по Тессьеру;

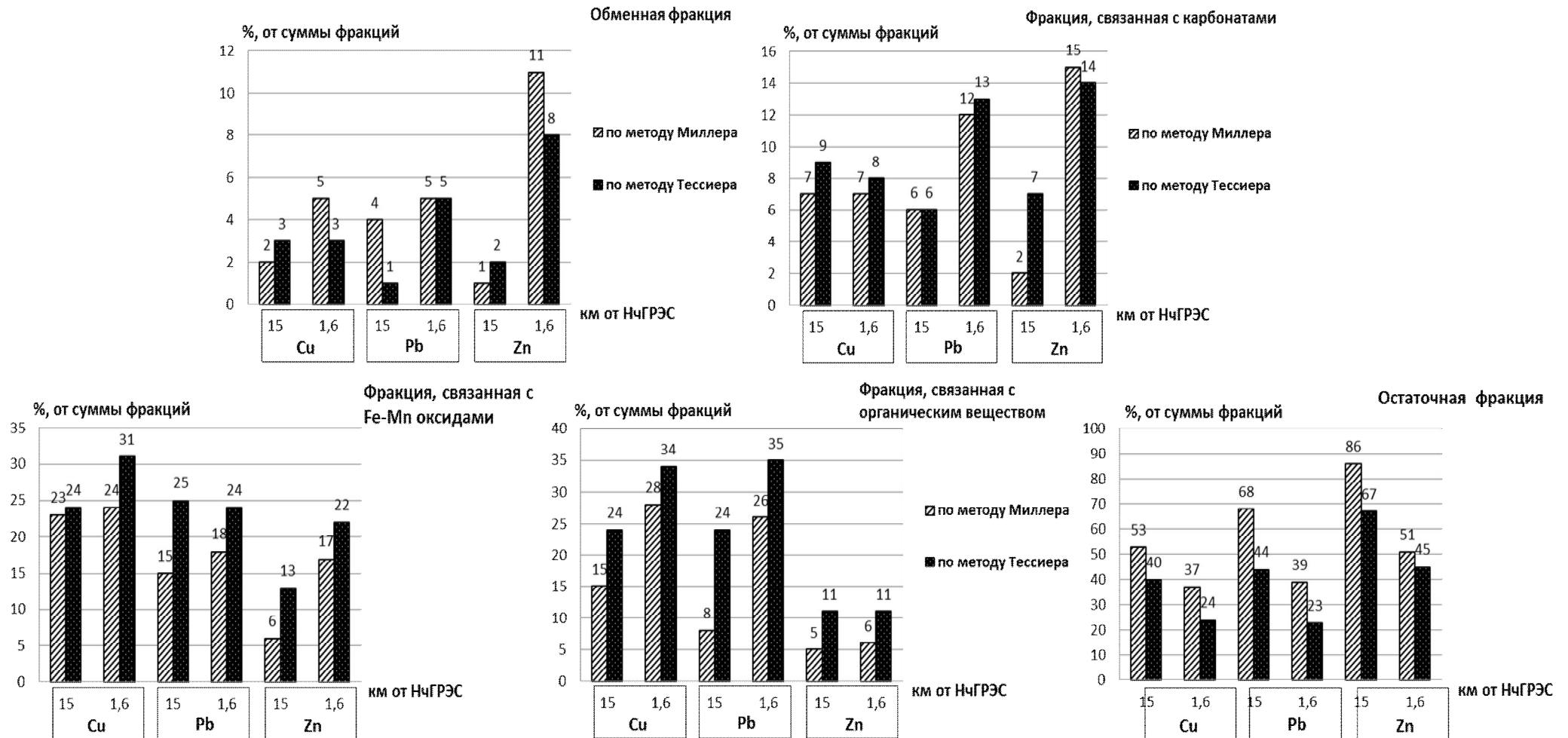


Рисунок 1. Содержание соединений ТМ во фракциях в почвах района НЧГРЭС, полученное методами Миллера в модификации Берти, Джакобс (Berti, Jacobs, 1996) и Тессьера (Tessier et al., 1979), % от суммы фракций

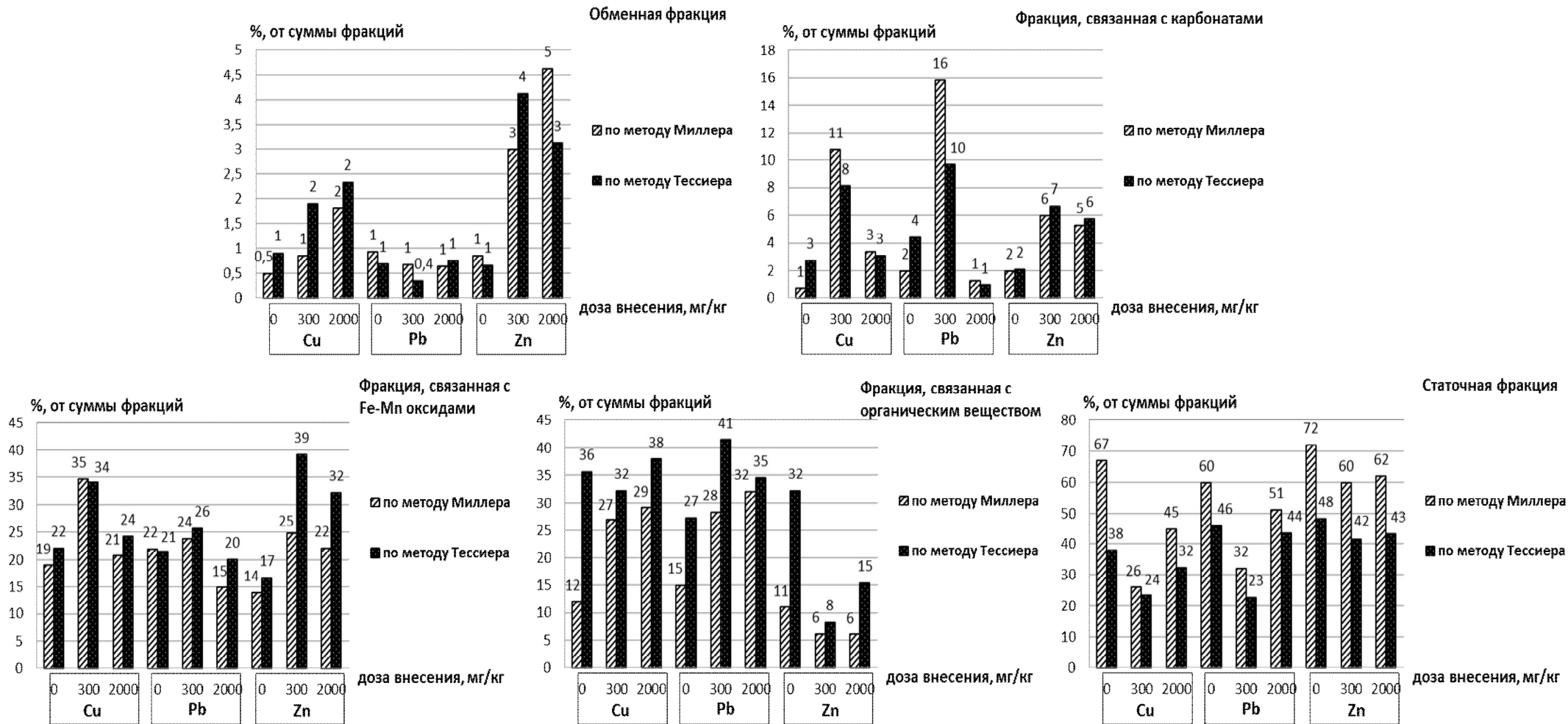


Рисунок 2. Содержание соединений ТМ во фракциях в почве модельного опыта, полученное методами Миллера в модификации Берти, Джакобс (Berti, Jacobs, 1996) и Тессьера (Tessier et al., 1979), % от суммы фракций

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

Среди исследуемых металлов в загрязненной почве отмечается самое высокое относительное содержание обменных форм Zn. При использовании метода Миллера в загрязненной почве района НчГРЭС наблюдается увеличение обменного Zn в 9,7 раз, Cu в 4,4 раз, Pb в 3,6 раз, в то время как по методу Тессьера данное увеличение составило 6,3, 2,3 и 10,7 раз соответственно (табл. 7).

Таблица 7. 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					Сумма фракций
	обменная	связанная с карбонатами	связанная с Fe-Mn оксидами	связанная с органическим веществом	остаточная	
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

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. 7). Это может указывать на большую чувствительность метода Миллера к содержанию обменных соединений металлов и на более полное их извлечение в связи с предварительной экстракцией водорастворимой формы 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.

Фракция ТМ, связанная с карбонатами. Так как кислоторастворимая (Berti, Jacobs, 1996) и связанная с карбонатами фракции (Tessier et al., 1979) извлекаются схожими реагентами, то можно считать, что кислоторастворимая фракция представлена соединениями ТМ, связанными с карбонатами. Содержание ТМ в данных фракциях незначительно различается в сторону большего их содержания в методе Тессьера из-за более низкой рН экстрагента (табл. 7).

По относительному содержанию Cu, Zn и Pb, связанных с карбонатами, металлы образуют ряд (рис. 1, 2):

Незагрязненная почва:	района НчГРЭС	Cu (7) > Pb (6) > Zn (2) по Миллеру;
	модельного опыта	Cu (9) > Zn (7) > Pb (6) по Тессьеру;
		Zn (2) > Cu (1) = Pb (1) по Миллеру;
		Pb (5) > Cu (3) > Zn (2) по Тессьеру;
Загрязненная почва:	района НчГРЭС	Zn (14) > Pb (12) > Cu (7) по Миллеру;
	модельного опыта	Zn (14) > Pb (13) > Cu (8) по Тессьеру;
		Pb (16) > Cu (11) > Zn (5) по Миллеру;
		Pb (10) > Cu (8) Zn > (7) по Тессьеру.

В незагрязненных почвах наибольшее количество металла, связанного с карбонатами, представлено Cu. Однако при увеличении концентрации металлов в почве возрастает конкурентное действие Zn и Pb при взаимодействии с карбонатами.

Фракция ТМ, связанная с Fe-Mn оксидами. Особенностями метода Миллера является выделение фракции, связанной с оксидами Mn. Однако эта фракция важна для почв с высоким содержанием марганца, к которым не относится чернозем обыкновенный. Также в методе Миллера отдельно выделяют фракции, связанные с аморфными оксидами Fe и с кристаллическими оксидами Fe. 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. Емкость поглощения свежесаженных гидроксидов больше, чем кристаллических, при этом адсорбция ТМ затрудняет кристаллизацию аморфных гидроксидов (McBride, 1981; Яковлев и др., 2008).

Для сравнения результатов двух процедур фракционирования нами были суммированы результаты фракций металла, связанных с аморфным Fe, кристаллическим Fe и Mn оксидами, полученных по методу Миллера (табл. 5, 6). Содержание соединений Cu, Zn и Pb, связанных с Fe-Mn оксидами, определенное по методу Тессьера, несколько выше (на 2-9 %), чем по Миллеру. В методе фракционирования Тессьера используют солянокислый гидроксилламин в 25% уксусной кислоте при высокой температуре (96°C), что способствует большему извлечению ТМ, связанных с железистыми минералами, чем в методе Миллера, где используется реактив Тамма. Так же вероятно дополнительная экстракция металлов из других почвенных компонентов. Последовательность в расположении металлов по относительной доле их соединений, связанных с оксидами и гидроксидами Fe-Mn при загрязнении по методу Миллера сохраняется, в то время как по методу Тессьера изменяется.

Незагрязненная почва:	района НчГРЭС	Cu (22) > Pb (16) > Zn (6) по Миллеру;
	модельного опыта	Pb (25) > Cu (24) > Zn (13) по Тессьеру;
		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;
	модельного опыта	Cu (31) > Pb (24) > Zn (22) по Тессьеру;
		Cu (34) > Zn (25) ≥ Pb (24) по Миллеру;
		Cu (31) > Pb (24) > Zn (22) по Тессьеру.

Для незагрязненной почвы характерно высокое содержание Pb и Cu в железистой фракции, а для загрязненных – Cu. В загрязненных почвах роль Pb, связанного с Fe-Mn оксидами, снижается, что свидетельствует о его преимущественном связывании органическим веществом.

Содержание Cu во фракции, связанной с оксидами Fe и Mn, возрастает наиболее заметно при внесении ее в дозе 300 мг/кг около 2 раз по методу Миллера (35%) и в 1,5 раза по методу Тессьера (32%) по сравнению с незагрязненной почвой (рис. 1, 2), тогда как при более высоком загрязнении разница не столь существенна. Основными компонентами в поглощении Zn в условиях искусственного загрязнения являются Fe-Mn оксиды. Особенно заметна роль данных компонентов при использовании метода Тессьера (до 39 % от суммы переходит во фракцию Fe-Mn оксидов).

Фракция ТМ, связанная с органическим веществом. В незагрязненной почве

модельного эксперимента достоверные различия между результатами, полученными двумя методами экстрагирования, выявлены только по содержанию металлов во фракции, связанной с органическим веществом и остаточной. Содержание ТМ во фракции органического вещества, полученное по методу Тессьера в 2-3 раза выше, чем по Миллеру (табл.5, 6) в связи с использованием более агрессивного реагента.

В незагрязненных почвах района НчГРЭС и модельного опыта наблюдается сильная вариация количества ТМ во фракции, связанной с органическим веществом (рис. 1, 2):

район НчГРЭС	Cu (14) > Pb (8) > Zn (5) по Миллеру; Pb, Cu (24) > Zn (11) по Тессьеру;
модельный опыт	Pb (13) > Cu (11) > Zn (10) по Миллеру; Cu (36) > Zn (32) > Pb (27) по Тессьеру

В загрязненных почвах получены аналогичные ряды распределения ТМ по прочности удерживания органическим веществом, что говорит о близких результатах по обоим методам фракционирования:

район НчГРЭС	Cu (28) ≥ Pb (27) > Zn (6) по Миллеру; Pb (35) > Cu (34) > Zn (11) по Тессьеру
модельный опыт	Pb (28) ≥ Cu (27) > Zn (6) по Миллеру; Pb (41) > Cu (32) > Zn (8) по Тессьеру

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.

Остаточная фракция. Наибольшим сродством к минеральной части почв отличается Zn (табл. 5, 6). Ряды по относительному распределению (% от суммы фракций) металлов в остаточной фракции загрязненных и незагрязненных почв, полученные по двум методам фракционирования, аналогичны. Во всех вариантах выявлено преобладание Zn в остаточной фракции (рис. 1,2):

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.
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.

Содержание металлов в остаточной фракции на почвах района НчГРЭС по методу Миллера выше по сравнению с Тессьером для Cu в 1,4 раза, Pb в 1,5 раза и Zn в 1,2 раза, что, вероятно, указывает на недоизвлечение металлов из предыдущих фракций методом Миллера.

Таким образом, сравнительный анализ показал, что результаты двух методов фракционирования ТМ в почвах не противоречат друг другу. В почвах, расположенных на разном удалении от НчГРЭС, Cu, Pb и, в большей степени, Zn сосредоточены преимущественно в кристаллических решетках первичных и вторичных минералов.

В случае загрязнения 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 Cu. В отличие от Cu и Pb, для Zn характерно наличие большого количества обменных катионов. Перечисленные особенности являются общими для обоих методов фракционирования.

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 по методу Миллера. Отмеченные различия особенно заметны на загрязненной почве.

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

После удаления из почвы органического вещества и несиликатных соединений Fe наблюдается незначительное 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.

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

При удалении карбонатов наблюдается практически полное отсутствие металлов в данной фракции. В целом, доля Cu, Pb, Zn, связанных с карбонатами, согласно двум методам фракционирования, не превышала 1% (табл. 7).

При этом в незагрязненном образце наблюдалось перераспределение металлов по другим фракциям. Особенно повысилась обменная фракция Zn: по методу Миллера – около 3 раз, по методу Тессьера – в 8 раз. При исследовании загрязненной почвы, после удаления карбонатов, отмечается возрастание количества ТМ в обменной, связанной с оксидами и органическом веществом фракциях.

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

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, 1979) установлено, что однократная цитрат-дителинитовая вытяжка извлекает из черноземов, подзолистых и дерново-подзолистых почв основную часть несиликатных соединений железа, очень слабо затрагивая органическое вещество (не более 5% от суммы фракций). Более селективное действие экстрагентов, применяемых для определения металла в данной фракции, наблюдалось по отношению к Zn. В незагрязненном образце выявлено более равномерное перераспределение металлов между фракциями. После удаления несиликатных соединений Fe из загрязненной почвы происходит перераспределение ТМ между оставшимися фракциями. Cu, Pb, и Zn переходят в обменную и связанную с карбонатами фракции (табл. 7).

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

Удаление органического вещества привело к перераспределению Cu между компонентами почвы. Наблюдается снижение содержания металлов, связанных с органическим веществом до 3-5% (табл. 7). Наиболее выражено увеличение содержания Cu в обменной фракции (по методу Тессьера – в 13 раз, а по методу Миллера – в 4 раза). Повышается содержание Cu, связанной с карбонатами и с Fe-Mn оксидами. Количество Cu в остаточной фракции практически не изменилось.

При удалении органического вещества отмечается довольно равномерное перераспределение Zn и Pb между другими фракциями как в незагрязненной, так и в загрязненной почве. Наиболее заметное увеличение относительного содержания данных металлов наблюдается при использовании метода Тессьера во фракции, связанной с Fe-Mn оксидами (до 2,5 раз).

Таблица 7. Фракционное распределение Cu, Pb и Zn в черноземе обыкновенном модельного опыта при удалении почвенных компонентов, мг/кг

Доза внесения металла в почву	Метод	Фракция	Без удаления			При удалении								
						карбонатов			несиликатных соединений Fe			органического вещества		
			Cu	Pb	Zn	Cu	Pb	Zn	Cu	Pb	Zn	Cu	Pb	Zn
без внесения	Миллер в модификации Берти, Джакобс (Berti, Jacobs, 1996)	обменная	0,2	0,3	0,7	0,2	0,5	1,9	0,3	1,5	3,6	0,8	1,1	3,3
		связанная с карбонатами	0,3	0,4	1,7	0,1	0,3	0,5	0,5	0,9	2,4	0,5	0,7	2,8
		связанная с Fe-Mn оксидами	7,9	5,8	11,0	8,4	6,6	9,6	2,1	0,8	1,8	19,1	8,0	12,6
		связанная с органическим веществом	5,1	3,8	8,9	7,2	4,5	11,2	11,7	7,0	11,8	2,0	1,2	2,3
		остаточная	27,5	15,7	57,7	29,2	17,1	61,9	30,4	18,8	65,4	22,6	18,0	63,9
	Тессьер (Tessier et al., 1979)	обменная	0,4	0,2	0,6	0,8	0,2	4,9	2,7	1,4	6,0	5,1	0,5	5,7
		связанная с карбонатами	1,2	1,3	1,8	0,01	0,1	0,1	1,7	1,4	3,3	4,9	1,4	4,0
		связанная с Fe-Mn оксидами	10,0	6,2	14,2	10,3	7,1	30,7	1,2	0,3	1,3	15,7	10,0	32,3
		связанная с органическим веществом	16,1	7,9	27,5	17,4	8,1	17,2	21,8	10,8	31,0	1,2	0,9	2,2
		остаточная	17,3	13,4	41,0	16,5	13,5	32,0	17,6	15,0	43,4	18,1	16,2	40,8
2000 мг/кг	Миллер в модификации Берти, Джакобс (Berti, Jacobs, 1996)	обменная	36,6	13,1	96,0	57,5	57,2	122,4	71,2	19,1	207,0	53,5	32,3	105,4
		связанная с карбонатами	69,1	25,8	110,0	11,0	3,3	9,4	126,3	45,2	109,2	201,5	66,1	128,0
		связанная с Fe-Mn оксидами	420,9	304,2	458,4	455,0	348,3	588,8	79,2	94,6	49,5	805,7	785,4	560,1
		связанная с органическим веществом	592,7	655,0	125,4	582,1	681,2	270,3	768,8	806,4	321,7	72,0	94,1	53,7
		остаточная	899,7	1023,9	1267,2	927,4	950,1	1083,1	987,5	1074,7	1386,6	900,3	1062,2	1246,8
	Тессьер (Tessier et al., 1979)	обменная	47,4	15,6	64,8	101,2	18,8	167,4	94,1	25,1	205,0	201,4	43,0	234,4
		связанная с карбонатами	62,7	19,7	119,4	5,9	1,8	1,0	90,5	50,8	101,0	171,1	29,2	120,8
		связанная с Fe-Mn оксидами	493,1	408,5	669,6	521,8	451,2	608,8	57,2	105,4	35,4	946,2	953,1	780,0
		связанная с органическим веществом	772,3	705,6	320,8	853,6	824,1	520,3	1060,6	987,7	881,2	54,0	108,0	41,9
		остаточная	657,5	890,6	899,3	550,5	744,0	776,6	730,6	870,9	851,4	660,4	906,8	896,9

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

Анализ группового состава соединений с использованием комбинированной схемы фракционирования Т.М. Минкиной (2008) позволяет определить степень подвижности ТМ. Одновременно с этим, возможно обнаружить изменения под действием различных факторов в качественном и количественном составе групп прочно и непрочно связанных соединений.

5.1. Общие черты группового состава соединений меди, свинца и цинка в черноземах обыкновенных по данным мониторинговых наблюдений и модельного эксперимента.

На основе представленной схемы фракционирования наблюдается (табл. 8, 9), что в незагрязненных почвах преобладание прочно связанных соединений (78-94% от суммы фракций), которое обеспечивается главным образом удержанием ТМ первичными и вторичными минералами (38-67%). Подвижность Cu, Pb и Zn в почвах невысока (до 22%) и представлена в основном соединениями металлов, связанными с карбонатами (табл. 8-10).

При попадании ТМ в почву с выбросами предприятия или при искусственном загрязнении не только возрастает содержание всех соединений Cu, Pb и Zn, но их соотношение четко изменяется в сторону повышения содержания непрочно связанных соединений (до 54%). В большей степени увеличивается содержание обменных и комплексных форм ТМ. Под влиянием аэрозольных выбросов НЧГРЭС возрастает (в 8 раз) содержание обменных форм Zn в почве, экстрагируемых раствором NH_4Ac . Отмечается превышение ПДК подвижных форм Cu и Pb в почве, расположенной на расстоянии 1,6 км от НЧГРЭС (ПДК подвижных форм Cu = 3 мг/кг, Pb = 6 мг/кг).

Основными агентами закрепления как в прочно, так и в непрочно связанном состоянии Cu, Pb, Zn выступают органическое вещество и несиликатные минералы. Тем не менее, их связь 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 при высокой концентрации металла (2000 мг/кг). При более низких дозах внесения металла в почву в условиях модельного эксперимента и в почве, находящейся под влиянием выбросов НЧГРЭС, основным компонентом в удерживании Zn являются Fe-Mn (гидр)оксиды.

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

5.2.1. Распределение меди по группам соединений в почве. *Группа непрочно связанных соединений.* При искусственном загрязнении Cu почвы в наибольшей степени растет образование непрочно связанных соединений металла. Абсолютные количества данных форм увеличиваются при внесении дозы 300 мг/кг в 41 раз, а при дозе 2000 мг/кг – в 351 раз (табл. 8), что составляет 6, 30 и 43% соответственно от суммы фракций (табл. 9).

При увеличении общего содержания Cu с 49 до 69 мг/кг количество непрочно связанных соединений вырастает с 22 до 31%. В загрязненных почвах возрастает содержание соединений металла, непрочно удерживаемых (гидр)оксидами Fe-Mn, в 2-10 раз, лишь немного ниже роста его комплексных форм (табл. 9). На фоне интенсивного роста комплексных и специфически сорбированных (гидр)оксидами соединений металла, вклад обменных и связанных с карбонатами оказывается меньше (табл. 10).

Группа прочно связанных соединений. В естественных условиях прочно связанные соединения металла составляют от 57 до 94% (табл. 9). В прочном удерживании ионов Cu наибольшую роль играют органическое вещество и несиликатные минералы. Содержание органо-минеральных соединений Cu увеличивается в 6 раз при дозе внесения 300 мг/кг и в 27 раз при дозе внесения 2000 мг/кг (табл. 8).

Таблица 8. Распределение Cu, Pb и Zn по формам и группам соединений в черноземах обыкновенных модельного опыта и района НчГРЭС, мг/кг

Расстояние от НчГРЭС; доза внесения металла	Непрочно связанные соединения				Прочно связанные соединения с			Сумма фракций
	Обменные 1н. NH ₄ Ac / MgCl ₂	Комплексы	Специфически сорбированные		органические вещества	(гидр)окси дамы Fe и Mn	силиката ми	
			на карбонатах	на (гидр)оксидах Fe и Mn				
Cu								
15 км от НчГРЭС	1,0/1,0 ±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 км от НчГРЭС	4,8/2,3 ±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
Без внесения	0,3/0,4 ±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 ±5,4
300 мг/кг	11,6/6,5 ±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 ±22,7
2000 мг/кг	254,0/47,4 ±4,1	347,0 ±21,2	62,7 ±4,9	420,8 ±29,7	425,3 ±24,3	72,3 ±5,3	657,5 ±45,6	2033 ±55,0
Pb								
15 км от НчГРЭС	1,0/0,3 ±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 км от НчГРЭС	6,7/3,2 ±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
Без внесения	0,7/0,2 ±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 ±3,9
300 мг/кг	26,4/1,2 ±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 ±20,7
2000 мг/кг	287,5/15,6 ±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 ±61,0
Zn								
15 км от НчГРЭС	2,1/1,3 ±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 км от НчГРЭС	16,7/8,2 ±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
Без внесения	0,3/0,6 ±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 ±12,3
300 мг/кг	34,5/15,2 ±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 ±23,8
2000 мг/кг	361,3/64,8 ±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 ±63,6

Таблица 9. Относительное содержание форм и групп Cu, Pb и Zn в черноземах обыкновенных модельного опыта и района НчГРЭС, % от суммы фракций

Доза внесения ТМ; расстояние от НчГРЭС	Непрочно связанные соединения (НС)				Прочно связанные соединения (ПС)			НС/ ПС
	Обменные, Mg Cl ₂	Комплексные	Специфически сорбированные		органические вещества	(гидро)оксиды Fe и Mn	силикатами	
			на карбонатах	на (гидро)оксидах Fe и Mn				
Cu								
15 км	3	2	9	7	21	17	40	22/78
1,6 км	3	7	8	13	26	18	24	31/69
Без внесения	1	0,4	3	2	35	21	38	6/94
300 мг/кг	2	11	8	9	21	25	24	30/70
2000 мг/кг	2	17	3	21	21	4	32	43/57
Pb								
15 км	1	2	6	10	22	15	44	13/87
1,6 км	5	6	13	6	29	18	23	30/70
Без внесения	1	3	4	3	24	18	46	11/89
300 мг/кг	0,4	10	10	11	32	14	23	31/69
2000 мг/кг	1	28	1	16	6	4	44	46/54
Zn								
15 км	2	2	7	2	9	11	67	19/81
1,6 км	8	4	14	9	7	13	46	34/66
Без внесения	1	0,5	2	10	32	7	48	13/87
300 мг/кг	4	6	7	23	2	16	42	40/60
2000 мг/кг	3	15	6	30	1	2	43	54/46

Таблица 10. Относительное содержание форм Cu, Pb и Zn в группах непрочно и прочно связанных соединений в почвах модельного опыта и района НчГРЭС, % в группе

Доза внесения ТМ / расстояние от НчГРЭС	Непрочно связанные соединения				Прочно связанные соединения		
	Обменные, Mg Cl ₂	Комплексные	Специфически сорбированные		органические вещества	(гидро)оксиды Fe и Mn	силикатами
			на карбонатах	на (гидро)оксидах Fe и Mn			
Cu							
15 км	12	11	43	33	27	22	51
1,6 км	10	23	26	42	38	26	35
Без внесения	16	8	48	28	37	22	41
300 мг/кг	6	37	27	30	30	36	34
2000 мг/кг	5	40	7	48	37	6	57
Pb							
15 км	6	10	31	52	27	19	54
1,6 км	16	20	44	20	42	25	33
Без внесения	6	24	39	30	28	20	52
300 мг/кг	1	31	31	36	46	21	33
2000 мг/кг	2	62	2	34	11	8	80
Zn							
15 км	13	14	59	14	10	13	77
1,6 км	22	12	40	26	11	19	70
Без внесения	6	4	17	74	37	8	55
300 мг/кг	10	15	17	58	4	27	69
2000 мг/кг	6	27	11	56	2	4	94

При загрязнении 300 и 2000 мг/кг ацетатом Cu содержание металла с несиликатными соединениями возрастает в 5 и 11 раз соответственно и имеет наибольший вклад в групповом составе. Рост количества образуемых ими соединений Cu является самым высоким по отношению к другим металлам.

5.2.2. Распределение свинца по группам соединений в почве. *Группа непрочно связанных соединений.* При загрязнении почвы Pb, как и в варианте с Cu, повышение количества подвижных соединений металла осуществляется главным образом за счет образования органо-минеральных комплексов. 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. 8) и достигает 46% от суммы фракций при самом высоком загрязнении (табл. 10). В почвах, прилегающих к НчГРЭС, относительное содержание комплексных форм Pb увеличивается с 3 до 28% и достигает 31-62 % в составе непрочно связанных соединений металла (табл. 10). В отличие от Cu, в групповом составе соединений наблюдается рост относительного содержания комплексных соединений Pb, происходящий на фоне существенного уменьшения доли специфически сорбированных карбонатами форм металла (табл. 10).

Группа прочно связанных соединений. Во фракционном составе наблюдается наиболее заметное увеличение влияния несиликатных соединений Fe и Mn в закреплении Pb. При очень высоком уровне загрязнения (2000 мг/кг) ацетатом металла наблюдается снижение (до 5 раз) содержания металла в органической фракции и связанной с Fe-Mn оксидами (табл. 9). Одновременно с этим сохраняется преобладание форм Pb, связанных с органическим веществом (до 42%), в связи с исходно высоким его содержанием.

5.2.3. Распределение цинка по группам соединений в почве. *Группа непрочно связанных соединений.* При загрязнении наблюдается значительный рост (до 58%) группы непрочно связанных соединений металла (табл. 10). Наибольший вклад в увеличение данной группы соединений внесли комплексные и, особенно, специфически сорбированные на Fe-Mn оксидах соединения Zn. Доля последних в групповом составе достигает 58%. Увеличение доли подвижных форм Zn в загрязненных почвах связано, главным образом, с непрочно удерживаемыми соединениями с карбонатами.

Среди исследуемых металлов самое сильное сродство к карбонатам наблюдается у Zn. Относительное содержание специфически сорбированных соединений металла с карбонатами в группе непрочно связанных соединений в почве, находящейся в зоне воздействия НчГРЭС, составляет 40-59% (табл. 10). При высоком количестве поступающего в почву металла (модельный эксперимент) участие карбонатов в поглощении металлов уменьшается в связи с низким их содержанием в верхнем слое чернозема обыкновенного.

Группа прочно связанных соединений. При загрязнении наблюдается тенденция к накоплению Zn, связанного с оксидами Fe-Mn и одновременно уменьшение его доли в органической фракции. Относительное содержание Zn, прочно удерживаемого органическим веществом, самое низкое по сравнению с Cu и Pb (табл. 10). Установлено, что влияние прочно связанных комплексов с органическим веществом в закреплении Zn незначительно.

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 разных уровнях техногенной нагрузки. Результаты фракционного состава соединений ТМ в почвах при загрязнении аэрозольными выбросами предприятия и искусственном загрязнении в условиях модельного эксперимента были сопоставимы и дополняли друг друга.

2. Содержание всех рассмотренных ТМ оказалось наиболее 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.

3. 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.

4. 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).

5. 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 \geq несиликатные соединения Fe > карбонаты.

6. При удалении из почв карбонатов, несиликатных соединений Fe и органического вещества и дальнейшем фракционировании ТМ отмечается практически полное отсутствие (не более 1-5%) Cu, Pb и Zn в данных компонентах, что свидетельствует о селективности применяемых экстрагентов. 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.

7. 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 основных работ, опубликованных по теме диссертации

Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ

1. Групповой состав соединений тяжелых металлов в почвах агроценозов, загрязненных аэрозольными выбросами Новочеркасской ГРЭС / Т.М. Минкина, О.Г. Назаренко, Г.В. Мотузова и др. // Агрехимия. - 2011. - № 6. - С. 68–77.
2. Сравнительный анализ двух методов последовательного фракционирования при модельном загрязнении почвы тяжелыми металлами / М.В. Бурачевская, Т.М. Минкина, О.Г. Назаренко и др. // Плодородие. - 2011. - № 6. - С. 43-45.
3. Фракционно-групповой состав Mn, Cr, Ni и Cd в почвах техногенных ландшафтов (по мониторинговым наблюдениям) / Т.М. Минкина, Г.В. Мотузова, С.С. Манджиева и др. // Почвоведение. - 2013. - №4. - С. 414-425.

Статьи в изданиях, индексируемых в системах Web of Science и Scopus:

4. Fractional and Group Composition of the Mn, Cr, Ni, and Cd compounds in the soils of technogenic landscapes in the impact zone of the Novocherkassk Power Station / Т.М. Minkina, G.V. Motuzova, S.S. Mandzhieva et al. // Eurasian Soil Science. - 2013. - V 46. - N 4. - P. 375–385.
5. New approach in studying of Zinc compounds in soil / Т.М. Minkina, S.S. Mandzhieva, T.V. Bauer et al. // World Applied Journal. - 2013. – V 26. - P. 177-180.

Патент

6. Патент RU№2521362 C2. Способ оценки степени деградации техноландшафта при химическом загрязнении. МПК C01B (2006.01), E02B13/00, G01N33/24 / Т.М. Минкина, С.С. Манджиева, Ю.А. Федоров, и др. // Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 30 апреля 2014 г. Опубликовано 27.06.2014. Бюл. №18. Патентообладатель: Институт плодородия почв юга России. Заявка №2012101597/20(002163) от 17.01.12. Дата публикации заявки 27.07.2013.

Статьи и тезисы, опубликованные в других изданиях:

7. Манджиева С.С. Миграция и аккумуляция тяжелых металлов в почвах при аэротехногенном загрязнении / С.С. Манджиева, М.В. Бурачевская // Сборник трудов V Международной научно-практической конференции «Экологические проблемы. Взгляд в будущее». – Ростов-на-Дону, 2008. – С. 306-309.
8. Накопление меди, цинка и свинца в естественной травянистой растительности, произрастающей вокруг Новочеркасской ГРЭС / М.В. Бурачевская, В.А. Чаплыгин, С.С. Манджиева и др. // Мат-лы V Межд. конференции по новым технологиям и приложениям современных физико-химических методов для изучения окружающей среды, включая секции молодых ученых НОЦ России. – Ростов н/Д: Изд-во ООО «ЦВВР», 2009. – С. 150-151.
9. The mobility and speciation of heavy metals in wet soils under aerotechnogenic pollution / Т.М. Minkina, S.S. Mandzhieva, O.G. Nazarenko et al. // Proceedings of the Symposium on Dynamics and Control of Pollutants in Wetlands “WETPOL 2009”. - Spain, Barcelona, 2009. - P. 99-100.
10. Бурачевская М.В. Распределение форм соединений цинка в почве под влиянием аэротехногенных выбросов / М.В. Бурачевская // XVII Межд. конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2010». – (http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2010/index.htm).
11. Изотермы поглощения меди свинца и цинка черноземом южным супесчаным / Ю.И. Гапонова, М.В. Бурачевская, Д.Л. Пинский и др. // Биосферные функции почвенного покрова. Мат-лы Всероссийской научной конференции, посвященной 40-летию юбилею Ин-та физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН. – Пушкино, 2010. - С. 75-76.
12. Накопление меди, свинца и цинка естественной травянистой растительностью в условиях воздушного загрязнения / В.А. Чаплыгин, М.В. Бурачевская, Н.В. Чернигина и др. // Сборник трудов VI Межд. научно-практической конференции «Экологические проблемы. Взгляд в будущее». - Ростов-на-Дону, 2010. – С. 439-441.
13. Минкина Т.М. Влияние Новочеркасской ГРЭС на распределение цинка и свинца по формам соединений в почве. Сообщение 1 / Т.М. Минкина, М.В. Бурачевская, С.С. Манджиева // Мат-лы X Межд. семинара по магнитному резонансу (спектроскопия, томография и экология). - Ростов–на-Дону, 2010. - С. 168.
14. Минкина Т.М. Влияние Новочеркасской ГРЭС на распределение цинка и свинца по формам соединений в почве. Сообщение 2 / Т.М. Минкина, М.В. Бурачевская, С.С. Манджиева // Мат-лы X Межд. семинара по магнитному резонансу (спектроскопия, томография и экология). - Ростов–на-Дону, 2010. - С. 169.
15. Минкина Т.М. Фракционный состав цинка и свинца в черноземе обыкновенном карбонатном при аэротехногенном загрязнении / Т.М. Минкина, М.В. Бурачевская // Мат-лы Всероссийской научно-практической конференции «Инновационные подходы в решении экологических проблем сельскохозяйственного производства». - пос. Персиановский: ДонГАУ, 2010. - Т. 1. - С. 222 - 226.
16. Mandzhieva S.S. Content of various forms of heavy metals in soils around a power station / S.S. Mandzhieva, T.M. Minkina, M.V. Burachevskaya // Proc. of the 15th International Conference on Heavy Metals in the Environment. - Gdansk, Poland, 2010. - P. 289-293.
17. Бурачевская М.В. Распределение обменных, комплексных, специфически сорбированных форм соединений Cu, Zn, Pb в почвах при аэротехногенном загрязнении / М.В. Бурачевская // XVIII Межд. конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2011». – (<http://www.lomonosov-msu.ru>).
18. Бурачевская М.В. Фракционное распределение цинка в черноземе обыкновенном карбонатном при аэротехногенном загрязнении / М.В. Бурачевская, Н.В. Чернигина, Т.В. Бауэр // III Общероссийская студенческая электронная научная конференция «Студенческий научный форум». – (<http://rae.ru/forum2011/109/430>).
19. Влияние загрязнения различными солями меди, цинка и свинца на pH чернозема обыкновенного / Т.М. Минкина, Н.И. Борисенко, М.В. Бурачевская и др. // Мат-лы VI Межд. конференции по новым технологиям и приложениям современных физико-химических методов для изучения окружающей среды, включая секции молодых ученых НОЦ России. – Ростов-на-Дону, 2011. – С. 197-199.
20. Влияние карбонатов на поглощательную способность почв по отношению к меди / Т.М. Минкина, М.В. Бурачевская, А.С. Иванова и др. // Мат-лы VI Межд. конференции по новым технологиям и приложениям современных физико-химических методов для изучения окружающей среды, включая секции молодых ученых НОЦ России. – Ростов-на-Дону, 2011. – С. 196.
21. Влияние карбонатов на поглощательную способность почв по отношению к цинку и свинцу / Т.М. Минкина, М.В. Бурачевская, А.С. Иванова и др. // Мат-лы VI Межд. конференции по новым технологиям и приложениям современных физико-химических методов для изучения окружающей среды, включая секции молодых ученых НОЦ России. – Ростов-на-Дону, 2011. – С. 195.
22. Методы последовательного фракционирования для извлечения тяжелых металлов из загрязненной почвы / М.В. Бурачевская, Т.М. Минкина, С.С. Манджиева и др. // Мат-лы VI Межд. конференции по новым технологиям и приложениям современных физико-химических методов для изучения окружающей среды, включая секции молодых ученых НОЦ России. - Ростов-на-Дону, 2011. - С. 180-181.
23. Накопление тяжелых металлов в системе почва-растения в условиях загрязнения / Т.М. Минкина, Е.М. Антоненко, С.Ю. Бакоев и др. // Научный журнал Российского НИИ проблем мелиорации. - 2011. - № 4. - С. 1-17.
24. Оценка содержания тяжелых металлов в почвах вокруг Новочеркасской ГРЭС при помощи субкритической воды / Т.М. Минкина, С.Н. Борисенко, С.Н. Сушкова, и др. // Мат-лы VI Межд. конференции по новым технологиям и приложениям современных физико-химических методов для изучения окружающей среды, включая секции молодых ученых НОЦ России. – Ростов-на-Дону, 2011. – С. 190-191.
25. Чаплыгин В.А. Устойчивость естественной травянистой растительности по отношению к тяжелым

металлам / В.А. Чаплыгин, М.Ю. Гусакова, М.В. Бурачевская // III Общероссийская студенческая электронная научная конференция «Студенческий научный форум». – (<http://rae.ru/forum2011/109/442>).

26. Heavy Metal Fractionation Studied by Chemical Extractions in Artificially-Contaminated Soils of the Steppe Zone / Т.М. Minkina, G.V. Motuzova, S.S. Mandzhieva, M.V. Burachevskaya // Proc. of the Symposium 13 of the 11th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements (11th ICOBTE). - Florence, Italy, 2011. - P. 167-168.

27. Бурачевская М.В. Распределение соединений Zn в почве при использовании разных методов фракционирования / М.В. Бурачевская // Материалы XIX Межд. конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2012». – (<http://www.lomonosov-msu.ru>).

28. Манджиева С.С. Фракционный состав цинка и свинца в почвах территории, прилегающей к Новочеркасской ГРЭС / С.С. Манджиева, М.В. Бурачевская, Т.М. Минкина // Миссия молодежи в науке. Материалы научно-практической конференции. Естественные и технические науки. – Ростов-на-Дону: Изд-во Южного федерального университета, 2012. - Т.1. - С. 245-247.

29. Оценка состояния тяжелых металлов в почвах при аэротехногенном загрязнении / С.С. Манджиева, Т.М. Минкина, М.В. Бурачевская и др. // Мат-лы докладов VII Международной научно-практической конференции «Тяжёлые металлы и радионуклиды в окружающей среде». - Республика Казахстан, Семипалатинск: Семипалатинский государственный педагогический институт, 2012. - Т. 1. - С. 502-511.

30. Состав соединений Mn, Cr, Ni и Cd в почвах техногенных ландшафтов / Т.М. Минкина, Г.В. Мотузова, О.Г. Назаренко и др. // Мат-лы докладов VI Съезда общества почвоведов им. В.В. Докучаева. - Петрозаводск, 2012. - Книга 2. - С. 271-272.

31. Новые подходы в оценке состояния тяжелых металлов в почвах / Т.М. Минкина, Т.В. Бауэр, С.С. Манджиева и др. // Мат-лы VIII Межд. Биогеохимической Школы, посвященной 150-летию со дня рождения академика В.И. Вернадского. Гродненский государственный университет. - М.: ГЕОХИ РАН, 2013. - С. 447-450.

32. Показатели защитных возможностей системы почва-растения по отношению к тяжелым металлам / С.С. Манджиева, Т.М. Минкина, Г.В. Мотузова и др. // Мат-лы IV Межд. научной конференции «Современные проблемы загрязнения почв». - М.: Изд-во МГУ, 2013. - С. 322-323.

33. Состав соединений меди в черноземе обыкновенном Ростовской области / Т.В. Бауэр, Т.М. Минкина, Д.В. Махиня и др. // Мат-лы международной научной конференции «Современное состояние черноземов». - Ростов-на-Дону: Изд-во Южного федерального университета, 2013. - С. 41-42.

34. Fractional Composition of Heavy Metal in the Soils Contaminated by Aerosol Emissions / Т.М. Minkina, G.V. Motusova, S.S. Mandzhieva et al. // Proc. of the 12th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements - ICOBTE 2013. - Athens, Georgia, USA, 2013. - P. 178.

35. The assessment of mobility of heavy metals in technogenic soils by the combined approach for fractioning metal compounds / Т.М. Minkina, G.V. Motusova, M.V. Burachevskaya et al. // Geophysical Research Abstracts. EGU General Assembly 2013. Vienna, Austria, 2013. - V 15. - P. 668.

36. Влияние мелиорантов на загрязнение растений цинком и свинцом / В.А. Чаплыгин, С.С. Манджиева, М.В. Бурачевская и др. // Мат-лы Межд. школы-семинара молодых исследователей «Биогеохимия химических элементов и соединений в природных средах». - Тюмень, 2014. - С. 322-328.

37. Формы соединений тяжелых металлов в почвах / Т.М. Минкина, Г.В. Мотузова, Т.В. Бауэр и др. // Мат-лы Межд. школы-семинара молодых исследователей «Биогеохимия химических элементов и соединений в природных средах». - Тюмень, 2014. - С. 57-67.

38. Effects of lead income form on the mechanism of its interaction with the surface of soil particles / T.V. Bauer, T.M. Minkina, S.N. Sushkova et al. // Сборник трудов Третьего Международного молодежного симпозиума «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. (Анализ современного состояния и перспективы развития)» («LFPM-2014»). - Ростов-на-Дону, 2014. - Выпуск 3. - Том I. - С. 21-24.

39. The regularities of heavy metals accumulation and transformation in soils of technogenic zone on the basis of long-term monitoring researches / Т.М. Minkina, A.A. Batukaev, G.V. Motusova et al. // 3rd Science One Conference on Environmental Sciences. - Deira, Dubai, UAE, 2014. - P. 202.