

УДК 550.47+504.054+504.53

ТРАНСФОРМАЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ АРХАНГЕЛЬСКА

Попова Л.Ф.

ФГАОУ ВПО «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В.Ломоносова»,
Институт естественных наук и биомедицины, Архангельск, e-mail: natsciences@narfu.ru

Проведен сравнительный анализ соотношения прочно и непрочно связанных с почвенными компонентами соединений цинка и меди в основных функциональных зонах г. Архангельска, выявлено неоднозначное видоизменение соотношения подвижных трансформационных форм исследованных ТМ в составе непрочно связанных соединений при техногенном загрязнении почв в условиях городской среды. Установлено, что степень подвижности Zn в природных почвах выше, чем Cu, однако при увеличении техногенной нагрузки подвижность цинка снижается, а меди, наоборот, увеличивается. Это обусловлено тем, что в городских почвах появляются соединения Cu, непрочно связанные с карбонатами, практически отсутствующие в природной почве, увеличивается доля обменных и сокращается доля остаточных форм. У цинка же наоборот, увеличивается доля специфически сорбированных форм и форм, связанных с органическим веществом почвы. В целом с увеличением валового содержания ТМ в поверхностном слое городских почв Архангельска происходит пропорциональное увеличение содержания всех трансформационных форм, при этом резко уменьшается доля самых подвижных обменных форм ТМ, доступных для растений.

Ключевые слова: техногенез, городские почвы, тяжелые металлы, цинк, медь, прочно и непрочно связанные соединения, трансформационные формы

TRANSFORMATION OF COMPOUNDS OF HEAVY METALS IN SOILS ARKHANGELSK

Popova L.F.

Northern (Arctic) Federal University Named After M. Lomonosov, Institute of Natural Science
and Biomedicine, Arkhangelsk, e-mail: natsciences@narfu.ru

A comparative analysis of the balance firmly and loosely bound to soil components compounds of zinc and copper in the major functional areas of Arkhangelsk revealed ambiguous modification ratio of mobile forms of transformation in the composition of the investigated TM loosely bound compounds at technogenic soil pollution in the urban environment. Ascertained that the mobility of the natural soil in the Zn is higher than Cu, but with an increase in the mobility of zinc technogenic load is reduced, and copper, on the contrary, increased. This is due to the fact that in urban soils appear compound Cu, loosely associated with carbonates, almost absent in the natural soil, the share exchange and reduced the proportion of residual forms. In zinc, on the contrary, increases the proportion of specifically adsorbed shapes and forms related to soil organic matter. In general, with increasing total content of TM in the surface layer of urban soils Arkhangelsk occurs proportional increase in all forms of transformation, while dramatically decreasing the share of the mobile forms of heavy metals exchange, available to plants.

Keywords: technogenesis, urban soils, heavy metals, zinc, copper, durable and loosely related compounds transformational form

В настоящее время для экологических исследований наиболее актуальным становится определение фракционного состава загрязнителей [2, 4, 5]. Исследования количественных соотношений геохимических форм нахождения металлов в загрязнённых почвах позволяют прогнозировать процессы закрепления металлов в породах, предсказывать и предупреждать возможные экологические риски вторичного загрязнения окружающей среды [2]. Поэтому оценка экологического состояния загрязнённых почв должна сводиться не столько к выявлению увеличения в них общего валового содержания тяжелых металлов, сколько к установлению изменений их подвижности. Направление миграции ТМ и степень их токсичности в первую очередь определяются химической формой, в которой они присутствуют в почве и прочностью связи с почвенными компонентами.

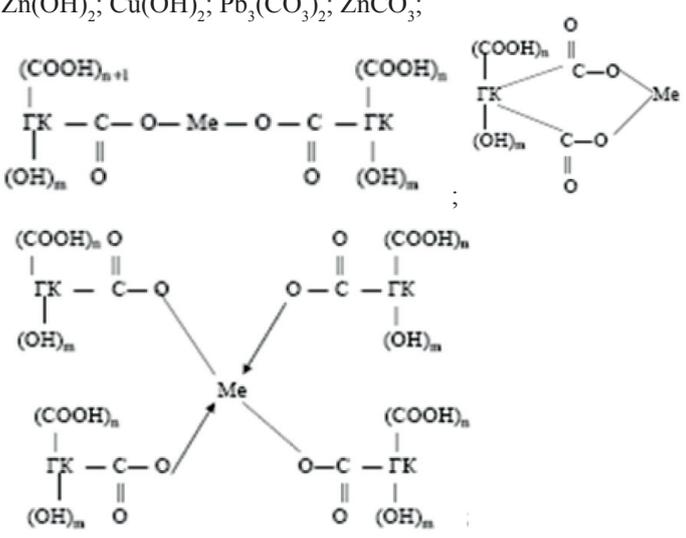
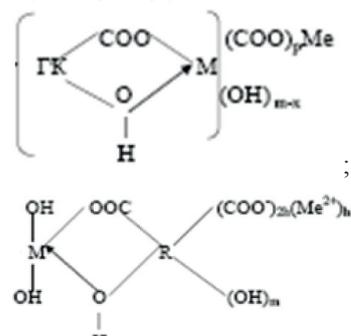
Цель исследования – выявить влияние техногенеза на изменение состава соединений тяжелых металлов (на примере цинка и меди) в типичных почвах основных функциональных зон г. Архангельска.

Материалы и методы исследования

Объектом исследования был выбран почвенный покров основных функциональных зон г. Архангельска, территориально расположенного на Северо-Европейской части Российской Федерации, но по своим природно-климатическим характеристикам приравненный по местоположению к условиям Крайнего Севера. Исследование трансформации почвенных соединений ТМ (табл. 1) проводили по двум методикам. Для извлечения из почв природно-антропогенных и техногенно-антропогенных зон г. Архангельска основных подвижных форм Cu и Zn использовали экспресс-методику (рис. 1), с применением трех основных вытяжек [2]. Для изучения связи ТМ с различными компонентами почв в почвах техногенно-антропогенных зон города проводили фракционирование Cu и Zn согласно комбинированной методике [3, 4], показанной в табл. 2.

Таблица 1

Формы соединений ТМ в почвах

Группа	Соединения металлов	Формы соединений, примеры
Непрочно связанные соединения	1. Обменные и водорастворимые 2. Специфически сорбированные на поверхности твердых фаз (карбонатах, аморфных оксидах и гидроксидах) 3. Комплексные соединения с органическими компонентами	$Pb^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}; ZnOH^+, ZnCl^+, ZnHCO_3^+, [ZnCl_3]^-;$ $[Zn(OH)_3]^-; [ZnCl_4]^{2-}, Zn(OH)_2, ZnHCO_3^+, ZnHPO_4, ZnH_2PO_4^+;$ $[Zn(H_2PO_4)_2]^{2-}; [Cu(OH)_2CO_3]^{2-}; [CuOH]^+; [CuHCO_3]^+;$ $Cu(HPO_4); [CuCl_4]^{2-}; PbCl_2; PbOH^+$, и др. Специфически сорбированные на карбонатах Ca и Mg, связанные с оксидами и гидроксидами Fe и Mn или адсорбированные на их поверхности, возможно образование $Pb(OH)_2;$ $Zn(OH)_2; Cu(OH)_2; Pb_3(CO_3)_2; ZnCO_3;$ 
Прочно связанные соединения	1. Труднорастворимые соединения 2. Специфические органические соединения 3. Соединения, связанные с минералами Al, Fe и Mn 4. Соединения, прочно связанные силикатами (наследуются от материнской породы)	$Zn_3(PO_4)_2; (ZnOH)_2CO_3; CuS; Cu_3(PO_4)_2; ZnO; CuO; PbO;$ $PbS; Cu_2(OH)_2CO_3; Pb_3(PO_4)_2; Pb_5(PO_4)_3Cl; Zn_2Si_2O_4;$ $Zn_3(OH)_6(CO_3)_2;$ и др.  $ZnFe_2O_4; ZnAl_2O_4;$ $Zn_3Al(OH)_8(CO_3)_{0.5}; Si_4(Zn_3)O_{10}(OH)_2; Pb[Fe_3(SO_4)_2(OH)_6]_2;$ $CuFeS_2; Cu_3FeS_4$ и др. $Zn_2SiO_3; Zn_2Si_2O_4; Zn[AlSiO_4]; Zn_2[Al_2Si_3O_{10}]$ и др.

1N HCl	1N ААБ	1% ЭДТА
специфически сорбированные	обменные	комплексные

Рис. 1. Схема извлечения группы непрочно связанных соединений, определяя весь спектр трансформационных форм ТМ (непрочно и прочно связанных соединений).

Таблица 2

Комбинированная схема фракционирования почвенных соединений ТМ [3, 4]

Показатель	Способ нахождения	
	Экспериментальный	Расчетный
1. Содержание металла в обменной форме		
- общее	1N ААБ, pH = 4,8	
- легко обменные	0,05 M Ca(NO ₃) ₂	
- трудно обменные		1N ААБ – 0,05 M Ca(NO ₃) ₂
2. Содержание металла, связанного с карбонатами и в виде отдельных фаз		
- непрочно связанные	1M CH ₃ COONa, pH = 5	
3. Содержание металла, связанного с несиликатными соединениями Fe, Al, Mn:		
-общее	0,04 M NH ₂ OH·HCl в 5 % CH ₃ COONH ₄	
- непрочно связанные		(1N HCl – 1N ААБ) – 1M CH ₃ COONa
- прочно связанные		0,04 M NH ₂ OH·HCl – (1N HCl – 1N ААБ – 1M CH ₃ COONa)
4. Содержание металла, связанного с органическим веществом:		
-общее	30% H ₂ O ₂	
- легко обменные		1% ЭДТА в 1N ААБ – 1N ААБ
- трудно обменные		30% H ₂ O ₂ – 1% ЭДТА

Содержание Zn и Cu определяли атомно-абсорбционным методом на базе лаборатории биогеохимических исследований института естественных наук и биомедицины САФУ и частично на оборудовании ЦКП НО «Арктика» на базе «Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова» при финансовой поддержке Минобрнауки России по аттестованным методикам.

В качестве критерия степени загрязненности почв и возможной транслокации ТМ в растения использовали коэффициент подвижности $K_{II} = \frac{HC}{PC}$, представляющий собой соотношение содержания группы непрочно связанных соединений (НС) к содержанию группы прочно связанных соединений ТМ (ПС) [4].

Результаты исследования и их обсуждение

Анализ экспериментальных данных показал, что основная часть Zn и Cu в типичных городских почвах находится в непрочно связанном состоянии (K_{II} составляет 0,6-8,1 для Zn и 0,9-3,2 для Cu).

Степень подвижности Zn в почвах пригорода и природно-антропогенных зон города выше, чем Cu (рис. 2). Это обусловлено тем, что Cu тяготеет к образованию специфических связей с компонентами ППК, Zn же в отличие от нее связывается с ППК неспецифически и поэтому более подвижен.

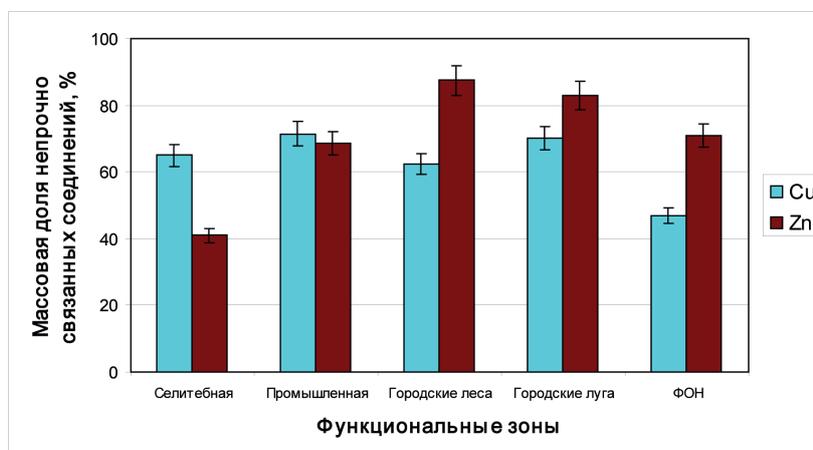


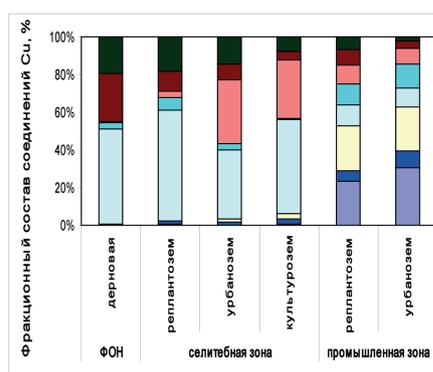
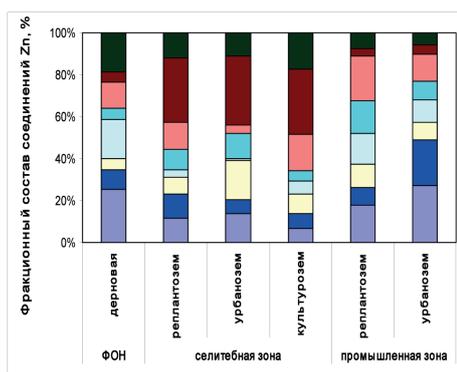
Рис.2. Массовая доля (%) непрочно связанных соединений металлов от их валового содержания в почвах основных функциональных зон г. Архангельска

При увеличении техногенной нагрузки (в почвах техногенно-антропогенных зон) подвижность металлов изменяется по сравнению с природной почвой (фоновая территория, расположенная в 30 км от Архангельска и не испытывающая антропогенного воздействия) неоднозначно: цинка уменьшается, а меди, наоборот, увеличивается ($K_{П,Zn} = 1,5 \pm 0,7$; $K_{П,Cu} = 2,2 \pm 0,9$).

Непрочно связанные соединения (подвижные формы) исследуемых металлов в природных почвах пригорода Архангельска представлены в основном специфически сорбированными формами (рис. 3). Так, для Cu содержание этих форм доходит до 95%. Это обусловлено ее низким валовым содержанием (менее 20-30 мг/кг) при котором подвижность Cu крайне мала, поэтому она находится в необменно-зафиксированной форме в связи с низкой концентрацией в почвенном растворе. Накопление Cu в этих почвах происходит в виде легко обменных форм Cu с соединениями Mn и Ca, трудно обменных – с соединениями Fe и Al. В об-

разовании подвижных форм Cu, мигрирующих в сопредельные среды участвуют соединения Mn, Fe и Ca, а также органическое вещество почвы.

У Zn в отличие от Cu, доля специфически сорбированных форм в природных почвах колеблется от 37,5% в дерновых почвах до 71,0% в подзолистых, что может быть обусловлено как особенностями самого металла, так и различиями в физико-химических параметрах почв. Закрепление Zn в почвах фоновой территории происходит за счет образования легко обменных форм, связанных с органическим веществом (преимущественно с фульвокислотами), трудно обменных форм с соединениями Fe. Большая часть Zn находится в обменной форме, которая представлена подвижными трудно обменными соединениями с гумусовыми кислотами. С кальцием и алюминием Zn образует подвижные соединения в виде легко обменных форм; возможно, происходит непрочное закрепление на поверхности алюмосиликатов.



- легко обменные соединения
- ТМ, непрочно связанные с карбонатами
- ТМ, прочно связанные с несиликатными соединениями Fe, Mn, Al
- ТМ, прочно связанные с органическим веществом
- трудно обменные соединения
- ТМ, непрочно связанные с несиликатными соединениями Fe, Mn, Al
- ТМ, непрочно связанные с органическим веществом
- остаточная фракция

Рис. 3. Фракционный состав соединений ТМ, %, в почвах пригорода и техногенно-антропогенных зон г. Архангельска

Техногенное загрязнение почв в условиях городской среды неоднозначно видоизменяет соотношение подвижных трансформационных форм исследованных ТМ в составе непрочно связанных соединений. Так, в городских почвах появляются соединения Cu, непрочно связанные с карбонатами, практически отсутствующие в природной почве, увеличивается доля обменных и сокращается доля остаточных форм (см. рис. 3). Особенно высока подвижность Cu в торфяных почвах городских лесов, так как в связи с низким содержанием в этих почвах физи-

ческой глины отсутствует поглощение этого элемента ППК, а слабая разложенность торфа не позволяет сорбировать этот ТМ органическим веществом. Накопление Cu в городских почвах происходит за счет легко и трудно обменных форм с гумусовыми кислотами, соединениями Ca, Fe, Mn и Al. Глинистые минералы и гумусовые кислоты участвуют в образовании подвижных форм Cu, мигрирующих в сопредельные среды, наряду с соединениями Ca, Fe, Mn и Al.

Доля обменных форм Zn при техногенном загрязнении либо уменьшается

(селитебная зона), либо увеличивается (промышленная зона) в зависимости от гранулометрического состава почвы. Содержание форм Zn, связанных с несиликатными соединениями Fe, Mn и Al, уменьшается, но увеличивается доля специфически сорбированных форм и форм Zn, связанных с органическим веществом почвы. Увеличение валового содержания Zn в почвах сопровождается уменьшением доли непрочно связанных соединений несмотря на то, что содержание в них обменных форм довольно высоко (22,4-60,2%).

Таким образом, изменение доли обменных форм ТМ приводит к изменению их подвижности в почве. С увеличением подвижности ТМ начинается их активная миграция в грунтовые воды, транслокация их в растения и почвенную биоту [1]. Поэтому при мониторинговых исследованиях для оценки степени загрязнения почв ТМ наряду с определением валового содержания металлов и содержания их подвижных форм следует периодически оценивать соотношение прочно и непрочно связанных почвенными компонентами соединений ТМ и долю легкообменных форм в фракционном составе соединений ТМ.

Списки литературы

1. Коновалова О.Н., Попова Л.Ф., Филиппов Б.Ю. Почвенные беспозвоночные как индикаторы техногенного воздействия на экосистему г. Архангельска // Живые и биокостные системы: Электронное периодическое издание ЮФУ. № 3. [Электронный ресурс]. – Ростов на Дону, 2013. – 11 с. – URL: <http://www.jbks.ru/archive/issue-3/article-18>.
2. Минкина Т.М. Соединения тяжелых металлов в почвах Нижнего Дона, их трансформация под влиянием природных и антропогенных факторов: дис. ... д-ра. биол. наук. – Ростов-на-Дону, 2008. – 172 с.
3. Минкина Т.М., Мотузова Г.В., Назаренко О.Г., Крыщенко В.С., Манджиева С.С. Комбинированный приём фракционирования соединений металлов в почвах // Почвоведение. – 2008. – №11. – С. 1324–1333.

4. Минкина Т.М., Мотузова Г.В., Назаренко О.Г. Состав соединений тяжелых металлов в почвах. – Ростов-на-Дону: Изд-во «Эверест», 2009. – 208 с.

5. Никифорова Е.М., Кошелева Н.Е. Фракционный состав соединений свинца в почвах Москвы и Подмосковья // Почвоведение. – 2009. – № 8. – С. 940–951.

References

1. Konovalova O.N., Popova L.F., Filippov B.Ju. Pochvennye bespozvonochnye kak indikatory tehnogennoho vozdejstvija na jekosistemu g. Arhangel'ska // Zhivye i biokostnye sistemy: Jelektronnoe periodicheskoe izdanie JuFU. № 3. [Elektronnyj resurs]. – Rostov na Donu, 2013. – 11 p. – URL: <http://www.jbks.ru/archive/issue-3/article-18>.
2. Minkina T.M. Soedinenija tjazhelyh metallov v pochvah Nizhnego Dona, ih transformacija pod vlijaniem prirodnyh i antropogennyh faktorov: dis. ... d-ra. biol. nauk. – Rostov-na-Donu, 2008. – 172 p.
3. Minkina T.M., Motuzova G.V., Nazarenko O.G., Kryshhenko V.S., Mandzhieva S.S. Kombinirovannyj prijom frakcionirovanija soedinenij metallov v pochvah // Pochvovedenie. – 2008. – no. 11. – PP. 1324–1333.
4. Minkina T.M., Motuzova G.V., Nazarenko O.G.. Sostav soedinenij tjazhelyh metallov v pochvah. – Rostov-na-Donu: Izd-vo «Jeверest», 2009. – 208 p.
5. Nikiforova E.M., Kosheleva N.E. Frakcionnyj sostav soedinenij svinca v pochvah Moskvy i Podmoskov'ja // Pochvovedenie. – 2009. – no. 8. – PP. 940–951.

Рецензенты:

Телешев А.Т., д.х.н., профессор кафедры физической и аналитической химии химического факультета Московского педагогического государственного университета – Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения Высшего профессионального образования Министерства образования и науки Российской Федерации, г. Москва;

Наквасина Е.Н., д.с.-х.н., профессор, профессор кафедры лесоводства и почвоведения Лесотехнического института Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова Минобнауки РФ, г. Архангельск.

Работа поступила в редакцию 24.06.2014.