

УДК 577.4.550.42

## Формы нахождения тяжелых металлов в почвах Украинского Полесья

Самчук А. И., Огарь Т. В., Дмитренко К. Э.  
Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н. П. Семененко  
НАН Украины, Киев

Изучено содержание микроэлементов в почвах Украинского Полесья, составлены ряды подвижности элементов для разных типов почв, рассчитаны коэффициенты концентрации элементов и буферность почв ландшафтов с разной техногенной нагрузкой.

**Введение.** Рост масштабов техногенеза и интенсивное загрязнение окружающей среды – одна из актуальных проблем экологической геохимии в настоящее время. Приоритетными загрязнителями окружающей среды служат тяжелые металлы. Особенно важное значение приобретает определение подвижности форм тяжелых металлов в экосистеме почвы раствор-растение [4]. Такой подход позволяет более объективно оценить экологическое состояние окружающей среды по сравнению с определением валового содержания тяжелых металлов и разработать геохимические критерии и технологии повышения устойчивости, а также реабилитации техногенных ландшафтов.

**Цель работы** – изучение форм нахождения (ФН) тяжелых металлов в природных и техногенных почвах Украинского Полесья.

**Объекты и методы исследований.** Изучены химический состав и физико-химические свойства почв лесных, луговых и техногенных ландшафтов Украинского Полесья. Проведено исследование форм нахождения тяжелых металлов с помощью метода постадийных вытяжек [2] и определение атомной абсорбционной спектроскопии с не пламенной атомизацией на приборе Сатурн-III [3].

Для исследования отобраны почвы в четырех наиболее распространенных видах геохимических ландшафтов: 1 – антропогенные, охватывающие сельскохозяйственные угодья и приуроченные к моренно-ледниковым равнинам; 2 – лесные на водно-ледниковых равнинах на песках и супесях; 3 – луговые на песках и суглинках; 4 – техногенные в промышленной и автомагистральной зонах.

**Результаты и обсуждение.** К свойствам почв, в значительной мере влияющим на миграцию и аккумуляцию токсичных элементов, относятся: сорбционная емкость, буферность, рН и фильтрационная способность. Способность почвы поглощать микроэлементы и образовывать мобильные формы зависит главным образом от величины значения почвенного поглощающего комплекса (ППК), главная функция которого – вовлечение микроэлементов в реакции обмена и комплексообразования с помощью активных форм  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $H^+$ , а так же гуминовой и фульвово-кислот.

Одной из интегральных характеристик почв служит буферность, как критерий для качественной эколого-геохимической оценки защитных свойств почв. Значение

коэффициента буферности пропорционально емкости ППК и обратно пропорционально изменению  $\Delta pH$  ( $K_b = CE / \Delta pH$ ). Отношение  $CE/[M]$  служит мерой буферной или защитной способности почв по отношению к токсичному металлу. Чем выше значение этого показателя, тем более высокие защитные свойства характерны для данной почвы. Буферность почв по отношению к тяжелым металлам проиллюстрирована табл. 1.

В луговых ландшафтах преобладает дерново-луговой и лугово-болотный тип почв, реже встречаются торфяно-болотные. В большинстве случаев верхние горизонты почв окрашены в темно-коричневый и темно-серый цвета. Эти почвы средне- и сильнугумусированные, мощность их колеблется от 15 до 40 см. Максимальная сорбционная емкость ППК характерна для торфяно-глебовых, дерново-луговых почв и черноземов (40–80 мг-экв/100 г), (табл. 2). Результаты изучения буферности или защитных свойств почв свидетельствуют, что, как правило, чем выше содержание гумусовых кислот в почве, тем выше сорбционная емкость ППК и коэффициент буферности.

Почвы лесных ландшафтов – преимущественно дерново-подзолистые, песчаные и супесчаные слабогумусированные, мощность – от 13 до 22 см. Лесная подстилка состоит из перегнившей толщи листьев мощностью 3–5 см. Верхние горизонты окрашены в серый цвет содержат больше гумуса, чем нижние, светло-серые. Установлено, что среднее значение сорбционной емкости для лесных почв составляет 20 мг-экв/100 г, с глубиной она резко уменьшается (табл. 2).

Почвы антропогенных ландшафтов охватывают сельскохозяйственные угодья и приурочены к моренно-ледниковым равнинам, надпойменным террасам и речным поймам, отличаются большим разнообразием. Общая для них характеристика – наличие окультуренного слоя, обогащенного органическим веществом, мощностью 24–28 см, почва которого бесструктурна, серого и темно-серого цвета.

Микроэлементы в почвах разных ландшафтно-геохимических зон находятся в следующих формах: легкообменные ионы, коллоидные частицы, комплексы с гумусовыми кислотами; адсорбированные комплексы на гидрооксидах железа, марганца, карбонатах и глинистых дисперсных минералах, а так же изоморфные примеси.

Таблица 1  
Буферность почв к тяжелым металлам

Тип почвы	Ni	Cr	Co	Pb	Zn	Cu	V
Дерново-подзолистый песчаный	0,54	0,4	2,3	0,35	0,2	0,58	0,7
Лесной	1,33	1,13	11,3	2,83	0,63	0,75	3,23
Луговой	21,65	1,54	5,78	1,45	0,72	0,5	1,16
Черноземный	4,35	3,05	10,15	3,8	1,6	5,08	3,8
Техногенный	0,52	0,41	1,44	0,27	0,01	0,14	-

Таблица 2  
Физико-химические свойства почв

Тип почвы	pH	Co	Обменные катионы мг экв/100г					ΣЕ
			H <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	
Дерново-подзолистый песчаный	6,5	1,2	2,4	2,6	1,2	0,2	0,6	7
Лесной	5,4	3,8	10,2	14,2	1,6	0,2	0,4	20,6
Луговой	5,1	4,2	12,5	8,5	1,8	0,12	0,2	23,12
Чернозем	5,8	-	11,6	38,2	10,2	0,3	0,6	60,9
Техногенный	5,2	-	3,4	6,1	1,1	0,12	0,8	11,52

Таблица 3  
Схема разделения форм тяжелых металлов

Последовательность экстракции	Название формы	Экстрагент, условия экстракции
1	Водорастворимая	H <sub>2</sub> O+20% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
2	Обменная	1 M CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>
3	Связанная с карбонатами	1 M CH <sub>3</sub> COONa
4	Связанная с оксидами Mn, Fe	0,04 HCl+25% CH <sub>3</sub> COOH (95° C)
5	Связанная с органическим веществом	HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O (90° C)
6	Остаточная	HF+HClO <sub>4</sub> (3:1)

Формы нахождения токсичных элементов в почвах изучали методом поэтапного растворения или вытяжек (табл. 3). Результаты исследования представлены на рис. 1.

В дерново-подзолистых песчаных почвах доля обменных форм для Zn и Cu составляет – 10–14; Pb, Cr, Ni – 3–6 %; микроэлементов, абсорбированных на гидроксидах Fe Mg – 6–10; органических или связанных с гумусовыми кислотами – 34–98; труднорастворимых – 35–49; водорастворимых – 0,02–0,1 % (табл. 4).

В луговых черноземах и торфянистых почвах, по сравнению с дерново-подзолистыми песчаными, возрастает доля форм, связанных с гумусовыми кислотами и уменьшается доля легкообменных. В техногенных почвах уменьшается доля форм микроэлементов связанных с гумусовыми кислотами и увеличивается содержание форм нахождения, связанных с гидроксидами Fe, а также обменных.

На поведение токсичных металлов в почвах существенное влияние оказывает органическое вещество и особенно гумусовые кислоты. Они влияют на процессы растворимости, образования нерастворимых и растворимых комплексных соединений, коагуляцию и экранирование поверхности минеральных частиц пленками гелей.

Содержание гуминовых кислот в почве зависит от ландшафтно-геохимических и климатических условий.

Таблица 4  
Распределение форм нахождения тяжелых металлов в основных глинах почв Полесья, %

Тип почвы	Фракция	Cu	Pb	Zn	Cr	Ni
Дерново-подзолистый песчаный	1	14	6,3	12,8	3,8	3,6
	2	3,8	2,9	3,4	2,1	3
	3	8,2	6,2	8,8	6,4	10,1
	4	38,4	36,8	36,6	38,1	35,6
	5	35,6	47,8	38,4	49,6	47,7
Лесной	1	9,1	4,9	12,4	-	-
	2	3	2,4	3	-	-
	3	6,1	6	6	-	-
	4	34	39,2	38,6	-	-
	5	47,8	47,5	40	-	-
Луговой	1	10	6	12	6	4
	2	8	8	10	6	6
	3	12	10	16	12	12
	4	44	46	44	42	42
	5	26	30	18	34	36
Чернозем	1	8	5,8	9,8	-	-
	2	4	3	4	-	-
	3	6,2	8,2	7,6	-	-
	4	42,1	44,1	42,9	-	-
	5	60,3	38,9	35,7	-	-
Техногенный	1	14,2	6,1	16,1	12,1	10,2
	2	3,1	3,2	6,2	4,2	4,2
	3	22,4	20,1	22	20,9	18,1
	4	36,1	32,4	31,6	34,1	36,2
	5	24,2	38,2	24,1	28,7	31,2

Примечание. Фракции: 1 – обменная; 2 – связанная с карбонатами; 3 – связанная с оксидами Mn, Fe; 4 – связанная с гумусовыми кислотами; 5 – остаточная

Таблица 5  
Средний состав микроэлементов в верхних горизонтах почв ландшафтов Житомирского Полесья, мг/кг

Элемент	1	2	3	4	5	6	7
Ni	13/4	17/0,3	14/0,5	14/0,6	22/2,5	72/2,1	10/0,3
Cr	18/0,4	20/1,0	15/0,9	20/1,5	28/3,0	16/0,8	13/0,3
Co	3/0,1	2/0,1	4/0,2	6/0,3	8/0,3	6/0,3	3/0,1
Pb	20/2,0	8/0,4	16/0,8	16/1,1	42/4,0	34/2,0	7/0,3
Zn	23/3,0	36/4	32/4,0	38/6,0	120/34	59/8,0	27/2,0
Cu	12/2,0	30/3,0	46/5,0	22/4,0	82/18	38/5	9/1,0
n	33	53	20	30	40	10	12

Примечание. В числителе – валовое содержание, мг/кг; в знаменателе – подвижная форма, мг/кг: 1 – дерново-подзолистый супесчаный; 2 – лесной дерново-подзолистый; 3 – луговые на песках и суглинках; 4 – луговой чернозем; 5 – техногенный; 6 – автомагистрали; 7 – эталонный участок

Так, в условиях Украинского Полесья повышенная влагоносность и кислотность способствует процессу подзолообразования, окислению гумусовых кислот в подзолистых почвах и образованию фульво- и оксикарбоновых кислот. Они образуют с тяжелыми металлами комплексы, растворимые в широком интервале pH и мигрирующие по профилю почв. С гуминовыми кислотами образуются растворимые и малоподвижные в кислой среде комплексы. Это способствует накоплению подвижных форм микроэлементов в приповерхностном гумусовом горизонте.

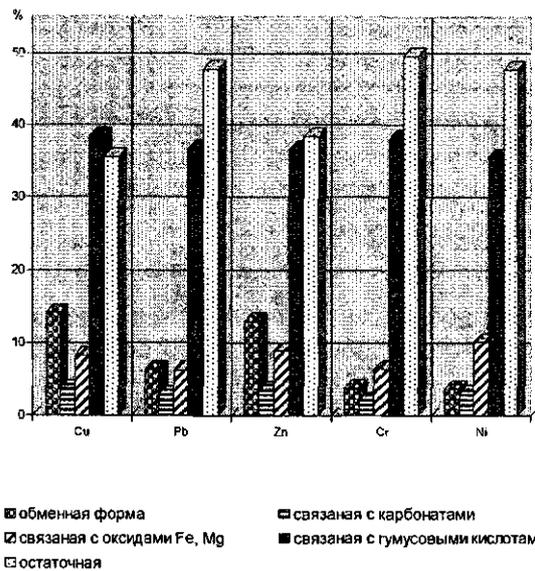


Рис. 1. Формы нахождения токсичных элементов в дерново-подзолистых песчаных почвах, %

Особый интерес представляет изучение подвижных форм микроэлементов, при определении которых мы использовали "мягкие" растворители (вода + этиловый спирт, ацетатно-аммонийный буферный раствор) и жесткие растворители (1 н HCl, 1 н HNO<sub>3</sub>). Такой подход позволяет прогнозировать поток тяжелых металлов из почвы и определить содержание форм металлов, доступных для растений [1]. Содержание подвижных форм определялось как сумма значений концентрации металлов водорастворимой, обменной и карбонатной форм, а подвижность – как отношение содержания суммы фракций к общему содержанию (табл.5, рис. 2). По полученным результатам были составлены следующие ряды подвижности разных типов почв:

- лесной дерново-подзолистый – Ni (1,8) > Cr (5,0) > Co (5,0) > Pb (5,0) > Cu (10,0) > Zn (11,1);
- луговой черноземный – Ni (4,3) > Co (5,0) > Pb (7,0) > Cr (7,5) > Cu (11,0) > Zn (16,0);
- техногенный – Co (3,8) > Pb (9,5) > Cr (10,7) > Ni (11,4) > Cu (22,0) > Zn (28,3).

Для оценки техногенной нагрузки в мировой практике широко проводится сравнение содержания элемен-

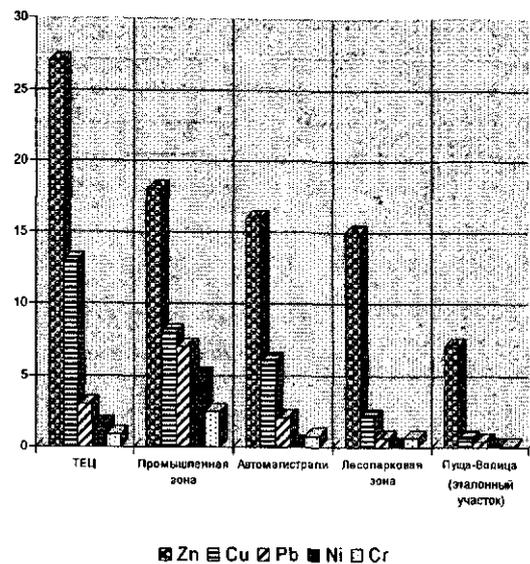


Рис. 2. Подвижные формы тяжелых металлов в почвах с разной техногенной нагрузкой, мг/кг

тов с их кларками. Отношение валового содержания к фоновому значению называется коэффициентом концентрации. Рассчитав коэффициенты, мы получили следующие ряды концентрации элементов:

- дерново-подзолистый песчаный – Pb (2,8) > Cr (1,4) > Ni (1,3) > Cu (1,3) > V (0,98) > Zn (0,9);
- лесной – Cu (3,3) > Ni (1,7) > Cr (1,5) > Zn (1,3) > Pb (1,1) > V (0,7);
- луговой – Cu (5,1) > Pb (2,2) > V (2,0) > Ni (1,4) > Zn (1,2) > Cr (1,1);
- черноземный – Pb (2,2) > V (1,6) > Cr (1,5) > Ni (1,4) > Zn (1,4) > Cu (1,3);
- техногенный – Cu (9,1) > Pb (5,8) > Zn (4,4) > Cr (2,9) > V (2,7) > Ni (2,2).

**Выводы.** Изучено содержание микроэлементов в почвах лесных, луговых, техногенных ландшафтов Украинского Полесья. Установлены ряды подвижности тяжелых металлов в природных и техногенных ландшафтах. Ряды концентраций ТМ для разных форм техногенно загрязненных почв (источники – ТЭЦ, автомагистрали и т. д.) и природных ландшафтов существенно различаются.

1. Жовинский Э. Я., Кураева И. В., Даценко А. Н. Шурпач Н. А. Эколого-геохимическое картирование по подвижным формам химических элементов // Минерал. журн. – 1998. – 20, № 5. – С. 62–71.
2. Кузнецов В. А., Шумко Г. А. Метод поэтапных вытяжек при геохимических исследованиях. – Минск: Наука и техника, 1990. – 64 с.
3. Самчук А. И. Сорбционное концентрирование и атомно-абсорбционное определение подвижных форм тяжелых металлов в природных объектах // Химия и технология воды. – 2000. – Т. 22, № 3. – С. 274–279.
4. Самчук А. И., Кураева И. В., Єгоров О. С. та ін. Важкі метали у ґрунтах Українського Полісся та Київського мегаполісу. – К.: Наук. думка, 2006. – 108 с.

Вивчено вміст мікроелементів у ґрунтах Українського Полісся, складені ряди рухомості елементів для різних типів ґрунтів, обчислені коефіцієнти концентрації елементів та буферність ґрунтів ландшафтів з різним техногенним навантаженням.

Abundance of microelement in soil of the Ukrainian Polesie has been studied, the row mobility element for different type of soil to make concentration factor element and buffering soil landscape with different loading has been calculate.