

УДК 550.423

**Никитина М.В., Попова Л.Ф., Репницына О.Н.**  
Институт естественных наук и биомедицины  
Северного (Арктического) федерального университета  
им. М.В. Ломоносова (г. Архангельск)

## **ТРАНСФОРМАЦИЯ ПОДВИЖНЫХ ФОРМ ЦИНКА И МЕДИ В ПОЧВАХ ПРИРОДНЫХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ ЛАНДШАФТОВ г. АРХАНГЕЛЬСКА**

**M. Nikitina, L. Popova, O. Repnicina**  
Institute of Natural Sciences and Biomedicine, M.V. Lomonosov  
Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk

### **TRANSFORMATION OF MOBILE FORMS OF ZINC AND COPPER IN THE SOILS OF NATURAL AND INDUSTRIAL LANDSCAPES IN ARKHANGELSK**

*Аннотация.* В статье дан анализ содержания подвижных форм меди и цинка в почвах природного и промышленного ландшафтов г. Архангельска. Выявлены особенности закрепления этих металлов в почвенном покрове путем определения доли каждой формы, полученной с использованием селективных вытяжек от общего количества подвижных форм, выделенных с использованием комбинированной схемы фракционирования, которая базируется на анализе данных последовательного и параллельного их экстрагирования. Исследование соотношений геохимических форм цинка и меди позволяет выделить преимущественные процессы закрепления их в городских почвах и предсказать возможные экологические риски вторичного загрязнения.

*Ключевые слова:* цинк, медь, природный и промышленный ландшафты, почва.

*Abstract.* We have analyzed the content of mobile forms of such heavy metals as copper and zinc in the soils of natural and industrial landscapes in Arkhangelsk. We have revealed the peculiarities of consolidation of these metals in the soil cover by determining the fraction of each form, obtained with the use of selective extracts from the total number of mobile forms. The forms were extracted by using the fractionation scheme, which is based on the analysis of the data of series and parallel extraction. The study of the relations of zinc and copper geochemical forms can ensure advantageous processes of fixing them in the urban soils and predict the potential environmental hazards of the secondary contamination.

*Key words:* zinc, copper, natural and industrial landscapes, soil.

В настоящее время для экологических исследований наиболее актуальными становится определение фракционного состава загрязнителей [3; 4; 5; 6; 7]. 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 [1]. Инженерно-хозяйственная деятельность приводит к тому, что значительное преобразование испытывают городские почвы и грунты. Они отличаются значительной опесчаненностью, переслоенностью насыпных горизонтов разного гранулометрического состава, высоким содержанием органического углерода, нарушением водного и воздушного режима и антропогенными включениями [2]. Так, в промышленном ландшафте г. Архангельска преобладают пустыри и территории заводов, АЗС, АТП, которые располагаются пятнами в селитебном ландшафте. Преобладающими почвами являются реплантозёмы, в почвенных профилях которых часто присутствует верхний горизонт, состоящий из пыли, песка, соли с дорог, частичек шин

и осадка от выхлопных газов автотранспорта. Природный ландшафт, расположенный в пригороде Архангельска, представлен дерновой маломощной легкосуглинистой почвой.

Основными неорганическими поллютантами почвенного покрова промышленного ландшафта являются цинк и медь. Нами проведено исследование фракционного состава этих металлов по комбинированной схеме, коллективно разработанной и обоснованной Т.М. Минкиной, Г.В. Мотузовой, О.Г. Назаренко и др., [5] которая базируется на анализе данных последовательного и параллельного их экстрагирования (табл. 1).

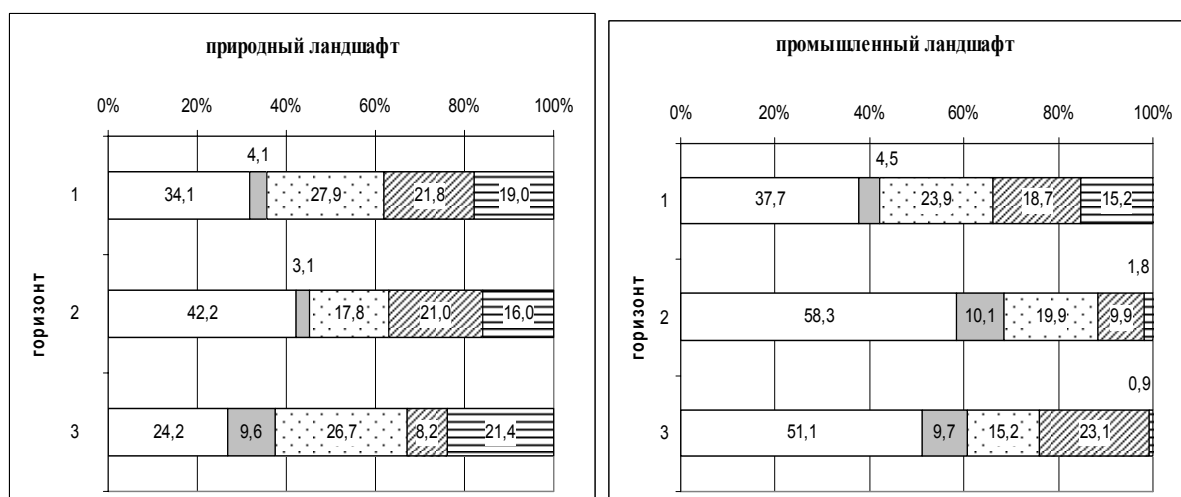
Фракционный состав оценивали путем определения доли каждой формы, полученной с использованием селективных вытяжек от общего количества подвижных форм. В качестве «фоновых» значений содержания цинка и меди в почвенном покрове использовались данные о содержании элементов в почвах условно незагрязнённой территории

в пригороде г. Архангельска, где техногенное и антропогенное воздействие сведены к минимуму. В почве фоновой территории города преобладают обменные формы Zn ( $\approx 34\%$ ) (рис.1). При этом их доля максимальна в дерновом почвенном горизонте, что обусловлено внутривертикальной миграцией, а наличие механического барьера в виде легкосуглинистых горизонтов препятствует их дальнейшему проникновению в более глубокие слои почвы. Доля специфически сорбированных соединений цинка, которые в первую очередь связаны с  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$ , незначительна (5%), так как естественные северные почвы не карбонатные. Высокая корреляция между содержанием Ca и количеством специфически сорбированных форм Zn (коэффициент корреляции  $r = +0,89 \pm 0,25$ ) подтверждает данные Т.М. Минкиной [4] о том, что цинк может закрепляться на карбонатах кальция и магния в виде непрочных соединений.

Таблица 1

**Комбинированная схема фракционирования почвенных соединений ТМ**

Показатель	Способ нахождения	
	Экспериментальный	Расчетный
1. Содержание металла в обменной форме		
- общее	1 М ААБ, pH = 4,8	
- легкообменные	0,05 М $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	
- труднообменные		1 М ААБ – 0,05 М $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
2. Содержание металла, связанного с карбонатами, и в виде отдельных фаз		
-непрочно связанные	1 М $\text{CH}_3\text{COONa}$ , pH = 5	
3. Содержание металла, связанного с несиликатными соединениями Fe, Al, Mn:		
-общее	0,04 М $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ в 5 % $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	
-непрочно связанные		(1 М HCl – 1 М ААБ) – 1 М $\text{CH}_3\text{COONa}$
-прочно связанные		0,04 М $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ – (1 М HCl – 1 М ААБ – 1 М $\text{CH}_3\text{COONa}$ )
4. Содержание металла, связанного с органическим веществом:		
-общее	30 % $\text{H}_2\text{O}_2$	
- легкообменные		1 % ЭДТА в 1 М ААБ – 1 М ААБ
- труднообменные		30 % $\text{H}_2\text{O}_2$ – 1 % ЭДТА



□ - обменные, ■ - специфически сорбированные, ▨ - формы, связанные с несиликатными соединениями Fe, Al, Mn, ▩ - формы, связанные с органическим веществом, ▤ - остаточные формы

Рис. 1. Массовая доля трансформационных форм цинка в почвах природного и промышленного ландшафтов г. Архангельска, %

Накопление Zn в почве природного ландшафта происходит за счет его связывания с несиликатными соединениями Fe, Mn и Al. При этом Zn закрепляется в виде труднообменных форм на Fe ( $r = -0,97 \pm 0,20$ ), в виде легкообменных форм, способных к миграции в сопредельные среды, на Al ( $r = +0,85 \pm 0,21$ ). Вниз по почвенному профилю наблюдается увеличение доли форм Zn, связанных с органическим веществом. Естественная дерновая почва содержит в 2,5 раза меньше органического вещества, чем городские почвы (1,5 – 5,2 %), поэтому органическое вещество идет на образование труднообменных форм цинка и форм, непрочно связанных с органическим веществом, мигрирующих по почвенному профилю и в растения. Количество остаточных форм значительно и составляет 1/5 от всех подвижных форм.

В почвах промышленного ландшафта распределение обменных, специфически сорбированных форм и форм Zn, связанных с несиликатными соединениями Fe, Mn и Al, аналогично распределению их в почвах фоновой территории. Высока доля обменных форм (более 37%), обусловленная влиянием щелочного барьера (коэффициент корреляции с pH

почвенного раствора  $r = -0,87 \pm 0,21$ ). Связь между содержанием обменных соединений и количеством органического вещества почвы очень слабая ( $r = +0,23 \pm 0,41$ ): в почвах промышленного ландшафта может содержаться органический углерод, не входящий в состав гумусовых веществ, например, компоненты нефти и сажа, не влияющий на сорбцию металлов. В условиях высокой опесчаненности почв (всего около 13% физической глины) в результате промывного типа водного режима происходит вымывание как соединений Fe, Mn и Al, так и фиксированного на них Zn. Наибольшая аккумуляция Zn – в виде труднообменных форм с соединениями Al ( $r = -0,89 \pm 0,21$ ). Форм цинка, связанных с органическим веществом, в почве промышленного ландшафта меньше из-за меньшего содержания органического вещества в данных почвах, но доля данных форм вниз по профилю увеличивается, в отличие от других ландшафтов. Количество остаточных форм цинка вниз по профилю существенно уменьшается, что является причиной увеличения подвижности данного металла.

В отличие от цинка в почве природного ландшафта преобладают формы Cu, связанные

с несиликатными соединениями Fe, Mn и Al, причем вниз по профилю их доля увеличивается (рис. 2). Соединения Fe участвуют в образовании преимущественно подвижных легкообменных форм Cu ( $r = +0,75 \pm 0,27$ ), а соединения Ca ( $r = +0,98 \pm 0,19$ ) и Mn ( $r = +0,88 \pm 0,20$ ) в образовании подвижных труднообменных форм.

В верхнем горизонте почвы большая часть Cu связана с органическим веществом, в связи с образованием органо-минеральных комплексов по хелатному типу, доля которых вниз по профилю снижается, вслед за снижением содержания органического вещества в почве, причем роль гуминовых ( $r = +0,92 \pm 0,20$ ) и фульвокислот ( $r = +0,95 \pm 0,20$ ) в накоплении меди примерно одинакова. Незначительная доля обменных форм Cu обусловлена низкой концентрацией её в почвенном растворе. Доля Cu, связанной с карбонатами, аналогично Zn, минимальна, так как почвообразующие породы некарбонатные. Содержание остаточных форм вниз по профилю снижается, что объясняется образованием форм, связанных с несиликатными соединениями Fe, Mn, Al. Отличительная особенность почв промышленного ландшафта, обусловленная низким содержанием в них гумуса

( $\approx 2\%$ ), в том, что максимальное количество меди находится в обменных формах. По этой же причине низко содержание Cu связанной с органическим веществом почвы. Аналогично природному ландшафту, происходит закрепление Cu, в виде этих форм преимущественно на фульвокислотах ( $r_{\text{ФК}} = -0,87 \pm 0,22$ ;  $r_{\text{ГК}} = -0,61 \pm 0,29$ ) и снижается вниз по профилю вслед за уменьшением содержания гумусовых кислот. Доля остаточных форм Cu, как и Zn в почвах промышленного ландшафта, очень низка, что обусловлено высокой опесчаненностью почв и искусственным их образованием. Вниз по профилю содержание этих форм Cu незначительно снижается.

Таким образом, на примере Zn и Cu выявлены особенности в закреплении химических элементов в почвах природного и промышленного ландшафтов г. Архангельска. На опесчаненных почвах промышленного ландшафта, в отличие от незагрязненных почв, увеличивается доля легкообменных форм Zn и Cu, которые в условиях промывного типа водного режима могут поступать в грунтовые воды и поглощаться растениями, загрязняя их. Закрепление Zn происходит за счет связывания с органическим веществом

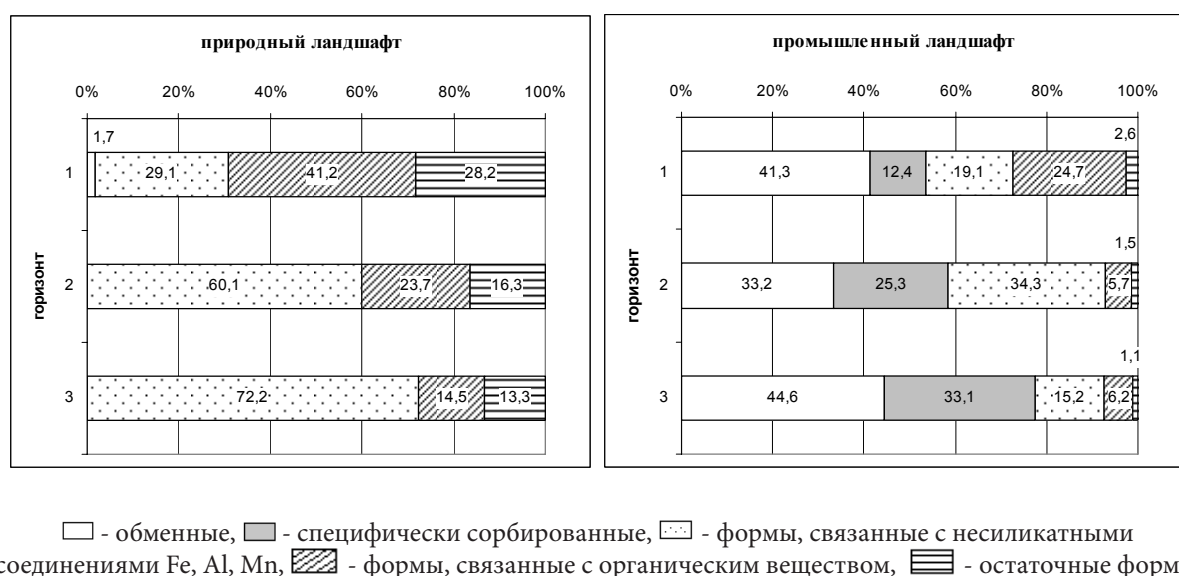


Рис. 2. Массовая доля трансформационных форм меди в почвах природного и промышленного ландшафтов г. Архангельска, %

и с несиликатными соединениями Fe, Mn, Al, а Cu ещё и за счёт специфической сорбции.

Исследования поддержаны Грантом РФФИ и Администрации Архангельской области № 11-04-98800-а и внутренним конкурсом САФУ № 4-2012.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Белецкая В.А. Сравнительная оценка миграционной способности свинца и кадмия в геологических системах / В.А. Белецкая, О.В. Шевченко // Материалы XI международного симпозиума «Проблемы геоэкологии и освоения недр». Секция «Геоэкология». – Томск, 2009. – С. 563-564.
2. Биогеохимическая индикация экологического состояния почвенно-растительного покрова центральной части г. Архангельска / Наквасина Е.Н. и др. – Архангельск: Изд-во АГТУ, 2009. – 243 с.
3. Водяницкий Ю.Н. Тяжёлые металлы и металлоиды в почвах. – М.: ГНУ Почвенный институт им. В.В. Докучаева РАСХН, 2008. – 84 с.
4. Ладонин Д.В. Соединения тяжёлых металлов в почвах – проблемы и методы изучения // Почвоведение. – 2002. – № 6. – С. 682-692.
5. Минкина Т.М. Формы соединений тяжёлых металлов в почвах степной зоны / Т.М. Минкина, Г.В. Мотузова, О.Г. Назаренко, В.С. Крыщенко, С.С. Манджиева // Почвоведение. – 2008. – № 7. – С. 810-818.
6. Никифорова Е.М. Фракционный состав соединений свинца в почвах Москвы и Подмосковья / Е.М. Никифорова, Н.Е. Кошелева // Почвоведение. – 2009. – № 8. – С. 940-951.
7. Переломов Л.В. Формы Mn, Pb и Zn в серых лесных почвах Среднерусской возвышенности / Л.В. Переломов, Д.Л. Пинский // Почвоведение. – 2003. – № 6. – С. 682-691.