

Формы соединений цинка в светло-каштановой почве при моно- и полиэлементном видах загрязнения

Н. В. КАЛЕНТЬЕВА, М. С. ПАНИН

*Семипалатинский государственный педагогический институт
071410, Республика Казахстан, Семей, ул. Танирбергена, 1
E-mail: pur@sgpi.kz*

АННОТАЦИЯ

Изучены формы соединений цинка при загрязнении светло-каштановой почвы цинком, медью, кадмием, свинцом, внесенными отдельно и совместно. Обнаружено, что при всех видах загрязнения исходное соотношение форм элемента меняется. С увеличением загрязнения во всех его видах в почве отмечается накопление наиболее подвижных форм цинка. Выявлено, что наибольшее значение в фиксации цинка загрязненными почвами имеет ионный обмен.

Ключевые слова: почва, почвенные компоненты, тяжелые металлы, формы соединений цинка, моно- и полиэлементное загрязнение.

Известно, что максимальный техногенный прессинг в результате загрязнения тяжелыми металлами (ТМ) различных природных сред испытывает почва. Попадая в почву, соединения поллютантов подвергаются значительным изменениям: происходит растворение малорастворимых соединений, адсорбция катионов металлов твердыми фазами почв, образование новых малорастворимых соединений. В итоге значительная часть поллютантов оказывается в составе подвижных соединений, которые, по мнению Мотузовой [1], имеют уникальное значение, обуславливая выполнение почвой ее экологических функций. С одной стороны, данная группа соединений обеспечивает как малый биологический, так в значительной мере и большой геологический круговорот химических веществ. С другой стороны, именно подвижные соединения непосредственно обуславливают способность загрязненных почв

влиять на сопредельные среды, поскольку в их составе оказывается значительная часть поллютантов.

Изучение соединений ТМ в составе почвенного раствора и твердых фаз позволяет охарактеризовать степень как реальной, так и потенциальной подвижности элементов, что дает возможность оценить степень миграции ТМ в почвах. Изучения лишь валового содержания ТМ в почвах в этом случае явно недостаточно [2–4].

Не меньший интерес представляет и поведение ТМ в почвах при полиэлементном загрязнении. Одновременное поступление в почву соединений ТМ может существенно повлиять на поведение каждого из них, в частности на прочность закрепления и степень подвижности [2, 5].

Таким образом, изучение форм соединений ТМ с учетом взаимного влияния элементов важно при оценке потенциального вреда, наносимого почвам, а также степени влияния поллютантов на другие компоненты биосферы.

Калентьева Наталья Владимировна
Панин Михаил Семенович

Цель данной работы – выявление закономерностей распределения форм соединений цинка при загрязнении светло-каштановой почвы медью, цинком, кадмием и свинцом, внесенными раздельно и совместно.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Исследовали образцы верхнего горизонта светло-каштановой незагрязненной почвы Семипалатинского Прииртышья, в которых определили: содержание гумуса по Тюрину со спектрофотометрическим окончанием, $pH_{\text{водн}}$ – потенциометрически, содержание обменных Ca^{2+} и Mg^{2+} , гранулометрический состав почвы по Качинскому [6], а также буферную устойчивость почвы к загрязнению ТМ по Ильину [7]. Определение валового содержания ТМ осуществлялось по методике Ринькиса путем разложения почв минеральными кислотами [8].

Исследовали незагрязненные пробы, а также загрязненные в лабораторных условиях. В качестве загрязняющих компонентов использовали нитраты Cu, Zn, Cd, Pb. Для моделирования моноэлементного загрязнения нитраты всех элементов в виде водных растворов вносили в почву в эквивалентных соотношениях раздельно, полиэлементного – совместно (табл. 1).

Загрязненные почвы выдерживали в течение 3 мес. при полной полевой влагоемкости с периодическим высушиванием. По окончании взаимодействия с ТМ почву сушили до воздушно-сухого состояния, измельчали до размера частиц менее 1 мм и осуществляли выделение форм Zn (табл. 2).

Т а б л и ц а 1
Количество внесенных в почву ТМ

Вариант	Ммоль/кг
Фон	0
1	1
2	5
3	10

Определение форм соединений Zn осуществляли из отдельных навесок почвы (массой 10 г). Соотношение почва: экстрагент составляло 1 : 10. Экстрагирование осуществляли в течение 1 ч в условиях непрерывного перемешивания, после чего пробы отфильтровывали и в фильтрате определяли содержание элемента дитизиновым методом с фотоколориметрическим окончанием [9]. Определения проводили в трехкратной повторности.

Исследуемые формы соединений цинка характеризуются следующими особенностями:

1. *Форма, переходящая в водную вытяжку*, представлена Zn, находящимся в виде свободных ионов или растворимых комплексов с неорганическими ионами или органическими лигандами. Характеризует общую загрязненность почвы, но не отражает степени доступности элемента для растений.

2. *Обменная форма* содержит катионы цинка, которые связаны электростатическими силами с различными почвенными компонентами: органическим веществом, глинистыми минералами, гидроксидами Fe, Al, Mn, Si.

3. *К слабо специфически сорбированной форме* относится Zn, удерживаемый с помощью ковалентных и координационных связей на

Т а б л и ц а 2
Формы соединений Zn и условия их извлечения из почвы

Форма соединения	Экстрагент
ТМ, переходящие в водную вытяжку	H_2O
Обменная 1	0,1M $Ca(NO_3)_2$
Слабо специфически сорбированная	3 % CH_3COOH
Обменная 2	1н. CH_3COONH_4 (pH 4,8)
Связанная с органическим веществом	0,1M $K_4P_2O_7$ + 0,1M NaOH
Связанная с несиликатными соединениями железа	0,14M $(NH_4)_2(C_2O_4)$ + 0,2M $C_2H_2O_4$
Кислоторастворимая	1 н. HCl
Остаточная	5 н. HNO_3

глинистых минералах, на поверхностях аморфных осадений кремнезема, алюмосиликатов, оксидов Fe, Al, Mn, а также на поверхностях карбонатов, фосфатов и окристаллизованных осадений оксидов.

4. *Обменная форма* цинка характеризует миграционную способность и биологическую доступность элемента вне зависимости от того, с какими почвенными компонентами он связан. Элементы, извлекаемые раствором ацетата аммония, разные авторы называют обменными, специфически сорбированными, доступными, легкоподвижными, легкорастворимыми, подвижными, мобильными [10–15].

5. *Форму, связанную с органическим веществом*, представляют нерастворимые комплексные соединения ионов цинка с гуминовыми кислотами. Обработка почвы щелочным раствором пирофосфата калия (рН 13) приводит к пептизации гумусовых кислот и переводу их в раствор.

6. *Форма, связанная с несиликатными соединениями железа*, содержит металл, адсорбированный гидратированными оксидами железа.

7. *Кислоторастворимая форма* представлена цинком, связанным с различными почвенными компонентами: глинистыми минералами, гуминовыми соединениями, оксидами Fe, Al, Mn, первичными минералами; используется для извлечения общего запаса подвижных форм ТМ [11, 12, 16–19], а также для ориентировочной оценки степени техногенного загрязнения почв [20, 21].

8. К *остаточной форме* следует отнести все количество ионов цинка, которые не удалось извлечь предыдущими способами. Она представлена ионами, прочно закрепленными в кристаллических решетках минералов.

Следует отметить, что при использовании метода параллельного извлечения ТМ (при экстрагировании металлов из разных почвенных навесок) принято считать, что более “сильный” экстрагент извлекает из почвы и те формы соединений ТМ, которые извлекаются более “слабыми” реагентами [4], в связи с чем схема параллельных экстракций металлов не претендует на то, чтобы считаться идеальной. В то же время общеизвестно, что ни одна из существующих методик последовательного экстрагирования также не позволяет достичь полной селектив-

ности экстракций и получаемые результаты несут в себе ту или иную долю условности [20, 22–25]. Связано это с тем, что при их использовании неизбежно осуществляется перераспределение ТМ за счет смещения равновесия в ходе выделения [24, 26]. При этом каждая последующая экстракция все больше отдаляет почвенную систему от первоначального состояния и, следовательно, от того распределения ТМ “по формам”, которое имело место до начала экспериментов. При последовательном фракционировании возможно искажение результатов из-за частичной реадсорбции твердыми компонентами почвы ионов металлов, высвободившихся при экстракции, в связи с чем они могут быть вновь обнаружены в последующих фракциях [27]. При параллельном экстрагировании ТМ данные недостатки нивелированы.

Как считают авторы, несмотря на определенное несовершенство, метод параллельных извлечений позволяет получить важную информацию о характере и особенностях взаимодействия металлов с почвами. В частности, с этой целью использованы соотношения:

$$\frac{C_{Zn}(\text{вар. 1}), \%}{C_{Zn}(\text{фон}), \%}, \frac{C_{Zn}(\text{вар. 2}), \%}{C_{Zn}(\text{вар. 1}), \%}, \frac{C_{Zn}(\text{вар. 3}), \%}{C_{Zn}(\text{вар. 2}), \%},$$
$$\frac{C_{Zn}(\text{вар. 3}), \%}{C_{Zn}(\text{фон}), \%},$$
 с помощью которых удалось

выявить преобладающий характер накопления цинка в тех или иных формах соединений в ходе загрязнения почвы и, следовательно, судить о возможных механизмах его иммобилизации в почве при разных видах загрязнения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследуемая светло-каштановая почва характеризуется нейтральной реакцией среды ($\text{pH}_{\text{водн}} 7,1$), низким содержанием гумуса (1,9 %), количество физической глины составляет 11,3, илистой фракции – 10,3 %, ЕКО – 11,4 мг-экв/100 г. Буферность почвы к загрязнению ТМ по указанным физико-химическим показателям средняя.

В исходной почве валовое содержание Zn составило 29,8 мг/кг (табл. 3), что в 1,7 раз меньше кларка элемента в почве (50 мг/кг [28]), в 2,9 раз меньше кларка в земной коре

Содержание форм соединений Zn в светло-каштановой почве, мг/кг

Вариант	Форма соединения								Валовое содержание
	1	2	3	4	5	6	7	8	
Фон	0,1 ± 0,004	0,2 ± 0,008	1,6 ± 0,07	0,5 ± 0,02	2,1 ± 0,08	3,9 ± 0,16	2,7 ± 0,12	4,1 ± 0,18	29,8
1	0,7 ± 0,03	1,0 ± 0,04	3,0 ± 0,13	2,5 ± 0,11	4,1 ± 0,18	5,1 ± 0,24	8,6 ± 0,39	13,1 ± 0,62	29,8
2	1,1 ± 0,05	1,2 ± 0,06	3,8 ± 0,17	3,6 ± 0,17	5,2 ± 0,23	6,3 ± 0,27	7,3 ± 0,34	7,8 ± 0,36	29,8
3	1,5 ± 0,06	1,9 ± 0,08	5,8 ± 0,26	5,3 ± 0,23	6,6 ± 0,31	7,1 ± 0,32	6,3 ± 0,32	6,4 ± 0,27	29,8
<i>Загрязнение нитратом меди</i>									
1	0,9 ± 0,04	14,6 ± 0,67	32,4 ± 1,42	44,0 ± 2,01	52,1 ± 2,4	60,0 ± 2,71	60,3 ± 2,79	65,8 ± 3,09	95,2
2	2,6 ± 0,1	89,2 ± 4,11	172,1 ± 8,12	195,9 ± 8,79	232,6 ± 10,23	253,3 ± 10,71	260,3 ± 11,7	292,0 ± 13,92	356,9
3	16,8 ± 0,71	257,2 ± 11,91	370,6 ± 18,23	458,1 ± 20,66	479,6 ± 23,50	510,2 ± 23,62	547,6 ± 26,78	652,1 ± 31,3	683,6
<i>Загрязнение нитратом кадмия</i>									
1	0,9 ± 0,04	4,1 ± 0,18	5,8 ± 0,27	5,3 ± 0,24	4,5 ± 0,22	5,1 ± 0,26	4,9 ± 0,25	5,5 ± 0,28	29,8
2	2,6 ± 0,09	5,1 ± 0,24	6,90 ± 0,32	6,4 ± 0,29	7,2 ± 0,32	7,7 ± 0,35	8,2 ± 0,37	9,5 ± 0,44	29,8
3	8,1 ± 0,58	9,6 ± 4,42	10,0 ± 0,45	9,9 ± 0,42	10,1 ± 0,47	11,3 ± 0,51	11,2 ± 0,48	12,7 ± 0,58	29,8
<i>Загрязнение нитратом свинца</i>									
1	0,4 ± 0,02	0,9 ± 0,04	1,6 ± 0,07	1,2 ± 0,05	3,9 ± 0,17	4,1 ± 0,17	3,2 ± 0,15	4,2 ± 0,19	29,8
2	0,8 ± 0,03	1,0 ± 0,04	2,1 ± 0,09	1,9 ± 0,09	4,1 ± 0,18	5,3 ± 0,24	3,8 ± 0,19	5,1 ± 0,24	29,8
3	1,2 ± 0,05	2,1 ± 0,1	3,5 ± 0,15	2,5 ± 0,12	5,0 ± 0,23	5,7 ± 0,26	5,9 ± 0,26	6,1 ± 0,27	29,8
<i>Поэлементное загрязнение</i>									
1	5,9 ± 0,22	20,2 ± 0,79	55,9 ± 2,4	61,2 ± 2,73	66,2 ± 2,99	65,4 ± 2,89	66,5 ± 2,66	72,1 ± 3,03	95,2
2	76,8 ± 2,3	285,0 ± 13,96	298,5 ± 14,32	301,4 ± 14,76	310,3 ± 14,89	322,8 ± 15,17	320,5 ± 16,35	349,4 ± 16,77	356,9
3	336,2 ± 15,8	649,0 ± 32,45	640,2 ± 30,1	644,0 ± 32,84	651,4 ± 29,3	660,1 ± 32,34	652,3 ± 30,0	659,0 ± 31,63	683,6

Содержание форм соединений Zn в светло-каштановой почве, % от валового его содержания

Вариант	Форма соединения							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Фон	0,3	0,7	5,4	1,7	7,1	13,1	9,1	13,8
<i>Загрязнение нитратом меди</i>								
1	2,3	3,4	10,1	8,4	13,8	17,1	28,9	44,0
2	3,7	4,0	12,8	12,1	17,4	21,1	24,5	26,2
3	5,0	6,4	19,5	17,8	22,1	23,8	21,1	21,5
<i>Загрязнение нитратом цинка</i>								
1	0,9	15,3	34,0	46,2	54,7	63,0	63,3	69,1
2	0,7	25,0	48,2	54,9	65,2	71,0	72,9	81,8
3	2,5	37,6	54,2	67,0	70,2	74,6	80,1	95,4
<i>Загрязнение нитратом кадмия</i>								
1	3,0	13,8	19,5	17,8	15,1	17,1	16,4	18,4
2	8,7	17,1	23,2	21,5	24,5	25,8	27,5	31,8
3	27,3	32,2	33,6	33,2	33,9	37,9	37,6	42,6
<i>Загрязнение нитратом свинца</i>								
1	1,3	3,0	5,4	4,0	13,1	13,8	10,7	14,1
2	2,7	3,4	7,0	6,4	13,8	17,8	12,8	17,1
3	4,0	7,0	11,8	8,4	16,8	19,1	19,8	20,5
<i>Полиэлементное загрязнение</i>								
1	6,2	21,2	58,7	64,3	69,5	68,7	69,9	75,7
2	21,5	79,9	83,6	84,5	86,9	90,4	89,8	97,9
3	49,2	94,9	93,7	94,2	95,3	96,6	95,4	96,4

(85 мг/кг [28]) и в 10,1 раз меньше ПДК (300 мг/кг). Для форм соединений Zn в абсолютном и относительном выражении концентраций характерен ряд: $Zn_{\text{водн}} < Zn_{\text{обм1}} < Zn_{\text{обм2}} < Zn_{\text{сп. сорб}} < Zn_{\text{орг}} < Zn_{\text{кисл}} < Zn_{\text{гидр(окс) Fe}} < Zn_{\text{ост}}$ (табл. 3, 4). Относительное содержание форм Zn возрастало от 0,3 ($Zn_{\text{водн}}$) до 13,8 % ($Zn_{\text{ост}}$). Поскольку большая часть цинка (86 % от валового содержания) осталась в неизвлеченном состоянии при использовании даже самого “сильного” экстрагента (5н. HNO_3), очевидно, что в исходной почве металл находится преимущественно в прочно закрепленных почвенных соединениях.

При внесении в почву загрязняющих компонентов характер распределения форм элемента изменился.

Загрязнение нитратом меди. Для форм Zn при минимальной и средней степенях за-

грязнения характерен следующий ряд (см. табл. 3, 4): $Zn_{\text{водн}} < Zn_{\text{обм1}} < Zn_{\text{обм2}} < Zn_{\text{сп. сорб}} < Zn_{\text{орг}} < Zn_{\text{гидр(окс) Fe}} < Zn_{\text{кисл}} < Zn_{\text{ост}}$, при максимальной степени загрязнения: $Zn_{\text{водн}} < Zn_{\text{обм1}} < Zn_{\text{обм2}} < Zn_{\text{сп. сорб}} < Zn_{\text{кисл}} < Zn_{\text{орг}} < Zn_{\text{ост}} < Zn_{\text{гидр(окс) Fe}}$. Процент от валового количества элемента изменялся от $Zn_{\text{водн}}$ к $Zn_{\text{ост}}$ в первом и втором вариантах опыта следующим образом: от 2,3 до 44,0, от 3,7 до 26,2 соответственно, в третьем варианте – от 5,0 в $Zn_{\text{водн}}$ до 23,8 в $Zn_{\text{гидр(окс) Fe}}$.

Как видно из табл. 5, в первом варианте медного загрязнения (1 ммоль/кг) относительно исходной почвы наибольшее накопление Zn отмечено в $Zn_{\text{водн}}$, $Zn_{\text{обм1}}$ и $Zn_{\text{обм2}}$; в среднезагрязненной почве (5 ммоль/кг) относительно минимального уровня загрязнения и в третьем варианте (10 ммоль/кг) по сравнению со вторым значительного накопления

Т а б л и ц а 5

**Изменение содержания форм соединений Zn в светло-каштановой почве (в раз)
в вариантах медного загрязнения**

Накопле- ние Zn в формах, %	Форма соединения							
	Zn _{водн}	Zn _{обм1}	Zn _{сп. сорб}	Zn _{обм2}	Zn _{орг}	Zn _{гидр(окс) Fe}	Zn _{кисл}	Zn _{ост}
C _{Zn} (вар. 1)	7,7	4,9	1,9	4,9	1,9	1,3	3,2	3,2
C _{Zn} (фон)								
C _{Zn} (вар. 2)	1,6	1,2	1,3	1,4	1,3	1,2	0,8	0,6
C _{Zn} (вар. 1)								
C _{Zn} (вар. 3)	1,4	1,6	1,5	1,5	1,3	1,1	0,9	0,8
C _{Zn} (вар. 2)								
C _{Zn} (вар. 3)	16,7	9,1	3,6	10,5	3,1	1,8	2,3	1,6
C _{Zn} (фон)								

отдельных форм элемента не выявлено; в максимально загрязненной почве относительно контроля – в Zn_{водн}, Zn_{обм2} и Zn_{обм1}. Таким образом, медное загрязнение светло-каштановой почвы способствовало перераспределению исходного содержания всех форм цинка. При этом значительнее всего отмечено накопление водорастворимой и обменных форм цинка, являющихся наиболее подвижными.

Загрязнение нитратом цинка. Для форм соединений цинка (см. табл. 3, 4) при всех уровнях цинкового загрязнения характерен следующий ряд: Zn_{водн} < Zn_{обм1} < Zn_{сп. сорб} < Zn_{обм2} < Zn_{орг} < Zn_{окс/гидрокс Fe} < Zn_{кисл} < Zn_{ост}. Относительная концентрация форм элемента в вариантах опыта увеличивалась в первом случае от 0,9 до 69,1 %, во втором – от 0,7 до 81,8, в третьем – от 2,5 до 95,4 %.

В минимально загрязненной почве процентное содержание форм цинка в наибольшей степени увеличилось относительно фона в Zn_{обм2} и Zn_{обм1} (табл. 6), в среднезагрязненной относительно первого варианта – в Zn_{обм1}, в наиболее загрязненной относительно среднезагрязненной – в Zn_{водн}, а относительно исходной – в Zn_{обм1} и Zn_{обм2}. При цинковом загрязнении светло-каштановой почвы основную роль в фиксации цинка играл ионный обмен, т. е. элемент оказался не способным прочно взаимодействовать с компонентами твердой фазы почвы.

Загрязнение нитратом кадмия. Для соединений цинка при данном виде загрязнения характерен ряд накопления: Zn_{водн} < Zn_{обм1} < Zn_{обм2} < Zn_{сп. сорб} < Zn_{орг} < Zn_{гидр(окс) Fe} < Zn_{кисл} < Zn_{ост} (см. табл. 3, 4). Относительная концентрация форм элемента в ходе за-

Т а б л и ц а 6

**Изменение содержания форм соединений Zn в светло-каштановой почве (в раз)
в вариантах цинкового загрязнения**

Накопление Zn в фор- мах, %	Форма соединения							
	Zn _{водн}	Zn _{обм1}	Zn _{сп. сорб}	Zn _{обм2}	Zn _{орг}	Zn _{гидр(окс) Fe}	Zn _{кисл}	Zn _{ост}
C _{Zn} (вар. 1)	3,0	21,9	6,3	27,2	7,7	4,8	7,0	5,0
C _{Zn} (фон)								
C _{Zn} (вар. 2)	0,8	1,6	1,4	1,2	1,2	1,1	1,2	1,2
C _{Zn} (вар. 1)								
C _{Zn} (вар. 3)	3,6	1,5	1,1	1,2	1,1	1,1	1,1	1,2
C _{Zn} (вар. 2)								
C _{Zn} (вар. 3)	8,3	53,7	10,0	39,4	9,9	5,7	8,8	6,9
C _{Zn} (фон)								

Т а б л и ц а 7

**Изменение содержания форм соединений Zn в светло-каштановой почве (в раз)
в вариантах кадмиевого загрязнения**

Накопле- ние Zn в формах, %	Форма соединения							
	Zn _{водн}	Zn _{обм1}	Zn _{сп. сорб}	Zn _{обм 2}	Zn _{орг}	Zn _{гидр(окс) Fe}	Zn _{кисл}	Zn _{ост}
C _{Zn} (вар. 1)	10,0	19,7	3,6	10,5	2,1	1,3	1,8	1,3
C _{Zn} (фон)								
C _{Zn} (вар. 2)	2,9	1,2	1,2	1,2	1,6	1,5	1,7	1,7
C _{Zn} (вар. 1)								
C _{Zn} (вар. 3)	3,1	1,9	1,4	1,5	1,4	1,5	1,4	1,3
C _{Zn} (вар. 2)								
C _{Zn} (вар. 3)	91,0	46,0	6,2	19,5	4,8	2,9	4,1	3,1
C _{Zn} (фон)								

грязнения увеличивалась от Zn_{водн} к Zn_{ост} в первом варианте от 1,0 до 57,5 %, во втором – от 0,6 до 71,4, в третьем – от 0,5 до 77,4 %.

В ходе загрязнения почвы кадмием (табл. 7) накопление цинка в наибольшей степени осуществлялось в следующих формах соединений: в первом варианте относительно контроля – в Zn_{обм1}, Zn_{обм2} и Zn_{водн}; во втором относительно первого и в третьем относительно второго – в Zn_{водн}; в третьем относительно фона – в Zn_{водн}, Zn_{обм1} и Zn_{обм2}. Кадмиевое загрязнение светло-каштановой почвы значительно способствовало увеличению подвижности цинка.

Загрязнение нитратом свинца. Формы Zn по величине накопления в них элемента при свинцовом загрязнении светло-каштановой почвы образуют такой же ряд, что и при

загрязнении кадмием (см. табл. 3, 4). Процент содержания в формах увеличивался от водорастворимой формы к остаточной в первом варианте от 1,3 до 14,1, во втором – от 2,7 до 17,1, в третьем – от 4,0 до 20,5 %.

И при данном виде загрязнения выявлено некоторое преобладание в накоплении отдельных форм соединений элемента (табл. 8). Так, в минимально загрязненной почве наибольшее накопление Zn отмечено в Zn_{водн} и Zn_{обм1} в среднезагрязненной относительно предыдущего варианта – в Zn_{водн}, в максимально загрязненной по сравнению со среднезагрязненной – в Zn_{обм1}, а по сравнению с исходной – в Zn_{водн} и Zn_{обм1}. Как видно, загрязнение светло-каштановой почвы свинцом, как и другие виды загрязнения, вызвало перераспределение форм цинка с преобладанием наиболее подвижных.

Т а б л и ц а 8

**Изменение содержания форм соединений Zn в светло-каштановой почве (в раз)
в вариантах свинцового загрязнения**

Накопление Zn в фор- мах, %	Форма соединения							
	Zn _{водн}	Zn _{обм1}	Zn _{сп. сорб}	Zn _{обм2}	Zn _{орг}	Zn _{гидр(окс) Fe}	Zn _{кисл}	Zn _{ост}
C _{Zn} (вар. 1)	4,3	4,3	1,0	2,4	1,8	1,1	1,2	1,0
C _{Zn} (фон)								
C _{Zn} (вар. 2)	2,1	1,1	1,3	1,6	1,1	1,3	1,2	1,2
C _{Zn} (вар. 1)								
C _{Zn} (вар. 3)	1,5	2,1	1,7	1,3	1,2	1,1	1,5	1,2
C _{Zn} (вар. 2)								
C _{Zn} (вар. 3)	13,3	10,0	2,2	4,9	2,4	1,5	2,2	1,5
C _{Zn} (фон)								

Изменение содержания форм соединений Zn в светло-каштановой почве (в раз) в вариантах полиэлементного загрязнения

Накопление Zn в формах, %	Форма соединения							
	Zn _{водн}	Zn _{обм1}	Zn _{сп. сорб}	Zn _{обм2}	Zn _{орг}	Zn _{гидр(окс) Fe}	Zn _{кисл}	Zn _{ост}
C _{Zn} (вар. 1)	20,7	30,3	10,9	37,8	9,8	5,2	7,7	5,5
C _{Zn} (фон)								
C _{Zn} (вар. 2)	3,5	3,8	1,4	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
C _{Zn} (вар. 1)								
C _{Zn} (вар. 3)	2,3	1,2	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,0
C _{Zn} (вар. 2)								
C _{Zn} (вар. 3)	164,0	135,6	17,4	55,4	13,4	7,4	10,5	7,0
C _{Zn} (фон)								

Полиэлементное загрязнение. В вариантах полиэлементного загрязнения, как и при цинковом, осуществлялось перераспределение форм цинка в направлении увеличения содержания элемента от Zn_{водн} к Zn_{ост} (см. табл. 3, 4). Относительное содержание форм Zn в первом и втором вариантах опыта увеличивалось от Zn_{водн} к Zn_{ост}, что составляло от 6,2 до 75,8 и от 21,5 до 97,9 % соответственно, в третьем варианте – от 49,2 в Zn_{водн} до 96,6 % в Zn_{гидр(окс) Fe}. При этом в первом варианте эксперимента в Zn_{сп сорб} заключалось более половины Zn_{вал}, во втором варианте в Zn_{обм} – большая его часть, а при максимальной степени загрязнения в Zn_{водн} содержалась практически половина валового цинка. Уже в первом варианте загрязнения стало видно, что почва не может прочно фиксировать Zn и дополнительно поступивший в ходе загрязнения элемент практически перестал прочно удерживаться почвой и оставался в наиболее подвижных формах – Zn_{обм} и Zn_{водн}, т. е. по мере увеличения интенсивности загрязнения степень подвижности элемента в почве увеличивалась значительнейшим образом.

В минимально загрязненной почве относительно исходного варианта (табл. 9) в наибольшей степени накапливались Zn_{обм2}, Zn_{обм1} и Zn_{водн}, во втором варианте загрязнения относительно первого – Zn_{обм1} и Zn_{водн}, в третьем варианте относительно второго – Zn_{водн}, а относительно фоновой почвы – Zn_{водн}, Zn_{обм1} и Zn_{обм2}. Таким образом, при полиэлементном загрязнении светло-кашта-

новой почвы цинк закреплялся в ней в основном благодаря процессам ионного обмена.

В целом, характеризуя поведение цинка при рассмотренных видах загрязнения светло-каштановой почвы, можно сказать, что при усилении всех видов загрязнения отмечалось уменьшение прочности связи цинка с почвой. Это явление характерно для почв и хорошо описано многими авторами [2, 22, 23, 29–33]. Оно обусловлено уменьшением в ходе загрязнения почвы количества свободных реакционных центров, обладающих высокой энергией связи и отличающихся мерой сродства к цинку, в частности. По мере их заполнения происходит поглощение катионов цинка реакционными центрами с меньшим сродством к цинку и более низкой энергией связи.

При загрязнении почвы медью, кадмием и свинцом в результате их распределения в почве в соответствии со сродством к определенным почвенным компонентам происходило перераспределение форм цинка, присутствующих в фоновой почве. Как удалось выявить, внесение данных металлов в почву в возрастающих концентрациях вызвало увеличение подвижности цинка, выраженное в наиболее значительном накоплении водорастворимой и обменных форм Zn (см. табл. 5, 7, 8). По степени влияния на исходное состояние цинка в светло-каштановой почве данные виды загрязнения можно расположить в следующий убывающий ряд: кадмиевое > медное > свинцовое, т. е. при внесении кадмия подвижность цинка возрастала наиболее значительно, а свинца – наименее.

Цинковый и полиэлементный виды загрязнения сопровождались трансформацией экзогенных соединений цинка (нитраты) в формы соединений элемента, характерных для почв. Как показало цинковое загрязнение, несмотря на отсутствие в почве других элементов, этот элемент закреплялся в ней, начиная со слабого уровня загрязнения, весьма слабо: в основном за счет механизмов ионного обмена (см. табл. 6). В данном случае на распределение форм цинка могли влиять как природа самого металла, так тип и свойства исследуемой почвы, обладающей сравнительно низкой поглотительной способностью по отношению к ТМ.

При полиэлементном загрязнении цинк закреплялся почвой наиболее слабо – за счет накопления в максимальной степени водорастворимой и обменных форм (см. табл. 9). Так, например, процентное содержание наиболее подвижных обменной ($Zn_{обм1}$) и водорастворимой форм при комплексном загрязнении почвы в 1,4–3 раза и 7–31 раз соответственно превышало данные показатели при цинковом загрязнении (см. табл. 4).

Снижение прочности фиксации металлов в почве при ее комплексном загрязнении можно объяснить следующим. Известно, что в условиях полиэлементного загрязнения в почве существуют два вида конкурентных взаимоотношений: между различными химическими элементами из группы ТМ, стремящимися взаимодействовать с одними и теми же реакционными центрами почвенных компонентов, и между различными типами реакционных центров, стремящихся взаимодействовать с одними и теми же ионами ТМ. При этом центры обладают неодинаковой селективностью по отношению к разным ТМ [5]. При полиэлементном загрязнении, когда в системе присутствуют катионы сразу четырех ТМ, происходит их перераспределение между различными реакционными центрами. Ионы каждого из четырех ТМ под влиянием конкуренции со стороны других ионов взаимодействуют в итоге с теми реакционными центрами, к которым они имеют наибольшее сродство. Те реакционные центры, к которым ионы данного ТМ имеют меньшее сродство, оказываются занятыми ионами других ТМ. В итоге почва поглощает каждого элемента в отдельности меньше.

В системе с катионами только одного ТМ идет процесс их взаимодействия со всеми типами реакционных центров, присутствующих в данной почве. В данном случае тот факт, что разные реакционные центры имеют разное сродство к катионам ТМ, не имеет большого значения, так как катионов других ТМ в почве нет. В связи с этим поступивший в почву элемент связывается с разными компонентами почвы относительно равномерно, но прежде всего с теми почвенными реакционными центрами, к которым имеет наибольшее сродство.

Как показало цинковое загрязнение, цинк в исследованной светло-каштановой почве закреплялся в основном за счет обмена с ППК. Склонность цинка в значительной мере поглощаться почвами неспецифически, или ионообменно, отмечена во многих работах [2, 34–38]. Возможной причиной высокой мобильности цинка в почвах может быть сравнительно слабая способность этого элемента к комплексообразованию [39], что в значительной мере препятствует прочному закреплению его в почвах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. При всех видах загрязнения почвы ТМ – моно- и полиэлементном – исходное соотношение форм соединений Zn изменялось. При этом по мере усиления загрязнения почвы происходило накопление менее прочно связанных форм элемента.

2. При внесении в почву меди, кадмия и свинца происходило перераспределение форм цинка, присущих фоновой почве. Данные виды загрязнения почвы вызвали увеличение подвижности цинка в следующем порядке: свинцовое < медное < кадмиевое. Максимальное накопление элемента отмечалось в водорастворимой и обменных формах.

3. При цинковом загрязнении почвы наибольшее значение в фиксации элемента имел ионный обмен с компонентами ППК.

4. При полиэлементном загрязнении Zn сорбировался почвой наиболее слабо. В этом случае он значительно больше накапливался в водорастворимой и обменных формах. Снижение поглощения цинка почвой может быть связано с наличием более реакционноспособных элементов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мотузова Г. В. Соединения микроэлементов в почвах: системная организация, экологическое значение, мониторинг. М.: Эдоториал УРСС, 1999. 168 с.
2. Ладонин Д. В., Пляскина О. В. Фракционный состав соединений меди, цинка, кадмия и свинца в некоторых типах почв при полиэлементном загрязнении // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 17. Почвоведение. 2003. № 1. С. 8–16.
3. Васильевская В. Д., Шибаева И. Н. Фракционный состав соединений металлов в почвах южно-таежного Заволжья // Почвоведение. 1991. № 11. С. 14–23.
4. Жидеева В. А., Васенев И. И., Щербаков А. П. Особенности распределения различных форм агрогенной меди в почвах яблоневых садов Курской области // Агрохимия. 1999. № 9. С. 68–78.
5. Ладонин Д. В. Конкурентные взаимоотношения ионов при загрязнении почвы тяжелыми металлами // Почвоведение. 2000. № 10. С. 1285–1293.
6. Агрохимические методы исследования почв / под ред. А. В. Соколова. М.: Наука, 1975. 656 с.
7. Ильин В. Б. Оценка буферности почв по отношению к тяжелым металлам // Агрохимия. 1995. № 10. С. 109–113.
8. Ринькис Г. Я. Методы ускоренного колориметрического определения микроэлементов биологических объектов. Рига: Зинатне, 1987. 175 с.
9. Ринькис Г. Я. Оптимизация минерального питания растений. Рига: Зинатне, 1972. 355 с.
10. РД 52.18.289-90 Методические указания. Методика выполнения измерений массовой доли подвижных форм металлов в пробах почвы атомно-абсорбционным анализом. М.: Госкомгидромет, 1990. 35 с.
11. Тяжелые металлы в системе почва – растение – удобрение / под общей ред. М. М. Овчаренко. М.: ЦИНАО, 1997. 290 с.
12. Химия тяжелых металлов, мышьяка и молибдена в почвах / под ред. Н. Г. Зырина, Л. К. Садовниковой. М.: Изд-во МГУ, 1985. 205 с.
13. Васяев Г. Н. Применение аммиачно-ацетатного буферного раствора с рН 4,7 для определения макро- и микроэлементов из одной навески почвы // Записки Ленингр. с/х ин-та. 1969. Т. 128, № 3.
14. Зырин Н. Г., Стоилов Г. П. Использование метода проростков для определения подвижности микроэлементов в почвах и оценки химических методов // Агрохимия. 1964. № 7.
15. Изерская Л. А., Воробьева Т. Е. Формы соединений тяжелых металлов в аллювиальных почвах средней Оби // Почвоведение. 2000. № 1. С. 56–62.
16. Касимов Н. С., Кошелева Н. Е., Самонова О. А. Подвижные формы тяжелых металлов в почвах лесостепи среднего Поволжья (опыт многофакторного регрессионного анализа) // Почвоведение. 1995. № 6. С. 705–713.
17. Протасова Н. А., Щербаков А. П., Копалева М. Т. Редкие и рассеянные элементы в почвах Центрального Черноземья. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1992. 168 с.
18. Ринькис Г. Я., Ноллендорф В. Ф. Сбалансированное питание растений макро- и микроэлементами. Рига: Зинанте, 1982. 304 с.
19. Ильин В. Б., Убугунов Л. Л. Оценка в полевом опыте метода оптимизации минерального питания растений, разработанного Г. Я. Ринькисом // Агрохимия. 1987. № 9. С. 30–38.
20. Ладонин Д. В. Соединения тяжелых металлов в почвах – проблемы и методы изучения // Почвоведение. 2002. № 6. С. 682–692.
21. Методические рекомендации по проведению полевых и лабораторных исследований почв и растений при контроле загрязнения окружающей среды металлами / под ред. Н. Г. Зырина и С. Г. Малахова. М.: Гидрометеиздат, 1981. 109 с.
22. Минкина Т. М. Соединения тяжелых металлов в почвах Нижнего Дона, их трансформация под влиянием природных и антропогенных факторов: автореф. дис. ... д-ра биол. наук. Ростов-на-Дону, 2008. 49 с.
23. Самохин А. П. Трансформация соединений тяжелых металлов в почвах Нижнего Дона: автореф. дис. ... канд. биол. наук. Ростов-на-Дону, 2003. 24 с.
24. Переломов Л. В., Пинский Д. Л. Формы Mn, Pb и Zn в серых лесных почвах Среднерусской возвышенности // Почвоведение. 2003. № 6. С. 682–691.
25. Алексеева А. С. Влияние применения нетрадиционных органических удобрений на накопление тяжелых металлов и биологическую активность дерново-подзолистых супесчаных почв: дис. ... канд. биол. наук. М., 2002. 145 с.
26. Зырин Н. Г., Мотузова Г. В., Симонов В. Д. и др. Микроэлементы (бор, марганец, медь, цинк) в почвах Западной Грузии // Содержание и формы соединений микроэлементов в почвах. М.: Изд-во МГУ, 1979. С. 3–159.
27. Bunzl K., Trautmannsheimer M., Schramel P. Portioning of heavy metals in a soil contaminated by slag: A redistribution study // J. Environ. Qual. 1999. Vol. 28, N 4. P. 1168–1173.
28. Виноградов А. П. Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 237 с.
29. Каплунова Е. В., Большаков В. А. Оценка уровня загрязненности почв по содержанию подвижных форм меди, цинка, марганца // Химия в сел. хоз-ве. 1987. № 2. С. 59–61.
30. Понизовский А. А., Студеникина Т. А., Мироненко Е. В. Поглощение ионов меди (II) почвой и влияние на него органических компонентов почвенных растворов // Почвоведение. 1999. № 7. С. 850–859.
31. Понизовский А. А., Мироненко Е. В. Механизмы поглощения свинца (II) почвами // Там же. 2001. № 4. С. 418–429.
32. Потатуева Ю. А., Касицкий Ю. И., Сидоренкова Н. К. и др. Распределение подвижных форм тяжелых металлов, токсичных элементов и микроэлементов по профилю дерново-подзолистой почвы при длительном систематическом применении удобрений // Агрохимия. 2001. № 4. С. 61–66.
33. Садовникова Л. К., Суханова Н. И., Орлов Д. С. Протекторная роль почв в отношении поллютантов при химическом загрязнении: сб. докл. II Междунар. науч.-практ. конф. “Тяжелые металлы, радионуклиды и элементы-биофилы в окружающей среде” / Семипалат. гос. ун-т им. Шакарима. Семипалатинск: Изд-во Семипалат. гос. ун-та им. Шакарима, 2002. Т. 1. С. 178–182.
34. Ладонин Д. В. Влияние техногенного загрязнения на фракционный состав меди и цинка в почвах // Почвоведение. 1995. № 10. С. 1299–1305.

35. Ладонин Д. В. Изучение трансформации техногенных форм меди и цинка почвой в условиях модельного эксперимента // *Агрохимия*. 1996. № 1. С. 94–99.
36. Минкина Т. М., Пинский Д. Л., Самохин А. П. и др. Поглощение меди, цинка и свинца черноземом обыкновенным при моно- и полиэлементном загрязнении // *Агрохимия*. 2005. № 8. С. 58–64.
37. Плеханова И. О., Обухов А. И. Цинк и кадмий в почвах и растениях городской среды // *Цинк и кадмий в окружающей среде*. М.: Наука, 1992. С. 144–159.
38. Садовникова Л. К., Ладонин Д. В. Поглощение меди и цинка дерново-подзолистой почвой при разных уровнях техногенного загрязнения. Сообщение 2. Специфическая сорбция меди и цинка. Особенности конкурентного взаимодействия // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 17. Почвоведение*. 2000. № 3. С. 37–39.
39. Первунина Р. И. Формы кадмия в почвах и поступление его в растения // *Цинк и кадмий в окружающей среде*. М.: Наука, 1992. С. 83–100.

Forms of Zinc Compounds in Light-Chestnut Soil Under Mono- and Polyelement Kinds of Pollution

N. V. KALENTYEVA, M. S. PANIN

Semipalatinsk State Pedagogical Institute
071410, Republic of Kazakhstan, Semey, Tanirbergenov str., 1
E-mail: pur@sgpi.kz

Forms of zinc compounds in light-chestnut soil under pollution with zinc, copper, cadmium, lead introduced separately and jointly were studied. It was discovered that for any kinds of pollution the initial relations between the forms of an element change. With an increase in the level of pollution, for all its kinds, accumulation of the most mobile forms of zinc in the soil is observed. It was revealed that ion exchange has the highest significance in the fixation of zinc in polluted soil.

Key words: soil, soil components, heavy metals, forms of zinc compounds, mono- and polyelemental pollution.