На правах рукописи

ЛАДОНИН ДМИТРИЙ ВАДИМОВИЧ

Формы соединений тяжелых металлов в техногенно-загрязненных почвах

Специальность: 03.02.13 - почвоведение

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора биологических наук

Москва – 2016

Работа выполнена на кафедре химии почв факультета почвоведения Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Научный консультант: доктор сельскохозяйственных наук,
профессор кафедры общего почвоведения факультета почвоведения Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова
ВОДЯНИЦКИЙ Юрий Никифорович.

Официальные оппоненты: доктор биологических наук, профессор кафедры почвоведения и оценки земельных ресурсов Южного федерального университета,
МИНКИНА Татьяна Михайловна;

доктор сельскохозяйственных наук, главный научный сотрудник отдела биохимии и биологии почв Почвенного института им. В. В. Докучаева
ФРИД Александр Соломонович;

доктор сельскохозяйственных наук, профессор кафедры почвоведения, геологии и ландшафтоведения ФГБОУ ВО Российский государственный аграрный университет – МСХА им. К. А. Тимирязева
САВИЧ Виталий Игоревич.

Ведущая организация: ФГУН Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН.

Защита диссертации состоится «_____» _____ 2016 г. в_____ в аудитории М-2 на заседании диссертационного совета Д 501.001.57 при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119899, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, МГУ имени М.В. Ломоносова, д. 1, стр. 12, факультет почвоведения.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан «____» _____ 2016 г.

Приглашаем Вас принять участие в обсуждении диссертации на заседании Диссертационного совета. Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по вышеуказанному адресу.

Ученый секретарь
диссертационного совета, д. б. н. Никифорова А. С.

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Изучение техногенного загрязнения почв тяжёлыми металлами (ТМ) имеет многолетнюю историю. Первые работы по этой теме в нашей стране были выполнены ещё в 70-е годы XX века. С тех пор изменилось очень многое – масштабы воздействия человека на окружающую среду, набор химических элементов и веществ, загрязняющих почвы, методы химического анализа, представления о поведении загрязняющих веществ в почве. Неизменными остаются только подходы к изучению загрязнения почв ТМ, основанные на аналитических методах пятидесятилетней давности. Несоответствие широких возможностей, предоставляемых современными высокочувствительными многоэлементными методами анализа и устаревшей нормативно-методической базы мешают получению объективной картины состояния окружающей среды в условиях усиливающегося и изменяющегося техногенного воздействия.

Аэротехногенное загрязнение почв тяжёлыми металлами (ТМ) давно стало привычным явлением нашей жизни. Никого не удивишь результатами исследований, демонстрирующими высокое содержание ТМ в почвах вокруг металлургических предприятий или в почвах городов. Всё большее число научных исследований посвящено загрязнению почв не ТМ, а другими поллютантами. Говорит ли это о том, что проблема изучения загрязнения почв ТМ благополучно решена или потеряла свою актуальность? Что требует пристального внимания сегодня и чего можно ожидать в ближайшем будущем? Являются ли существующие подходы к изучению загрязнения почв ТМ научно-обоснованными? Как максимально использовать возможности современной аналитической техники для эффективного изучения загрязнения почв ТМ? Ответить на эти вопросы мы попытаемся в данной работе.

Сегодня является очевидным, что загрязнение почв ТМ носит ярко выраженный полиэлементный характер. В составе атмосферных выпадений современными аналитическими методами идентифицируются многие элементы таблицы Менделеева. Однако за прошедшие десятилетия в подходах к оценке загрязнения почв ТМ мало что изменилось. Действующие в России величины ПДК и ОДК загрязняющих веществ в почвах включают в себя лишь 8 ТМ (ГН 2.1.7.2041-06, ГН 2.1.7.2511-09). В Государственном докладе «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации» рассматривается загрязнение почв только 13 из более пятидесяти ТМ. Такое малое число элементов обусловлено не только веществами, преобладавшими в атмосферных выпадениях середины XX века, когда нормирование разрабатывалось, но и возможностями и доступностью аналитических методов, существовавших в то время. До сих пор крайне недостаточно изучено поведение в почве целых групп ТМ – это редкоземельные элементы (РЗЭ), элементы платиновой группы (ЭПГ), а также многих других элементов. Более того, достоверные данные об их содержании в почвах России зачастую просто отсутствуют. Чрезвычайно чувствительный способ выявления источников загрязнения почв по изотопному составу свинца также не получил пока распространения.

Ограничивая себя в наборе изучаемых элементов, мы не видим истинной картины загрязнения почв и состояния окружающей среды в целом. Возможность выйти за рамки привычного ограниченного набора ТМ и определять в почве не те элементы, которые позволяет имеющееся оборудование, а те, которыми данная почва на самом деле загрязнена, появилась в конце XX века и связана с развитием аналитической техники: масс-спектрометры с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) и системы микроволнового разложения проб позволили проводить действительно многоэлементный анализ почв.

С 90-х годов XX века в изучении загрязнения почв ТМ возникли три проблемы, не решённые до сих пор:

1. Несоответствие действующих нормативов (ПДК и ОДК) реальному набору элементов, загрязняющих почву вокруг конкретных источников. На появление в ближайшем будущем новых научно обоснованных ПДК, учитывающих особенности взаимодействия ТМ с почвой и охватывающих гораздо более широкий набор элементов, рассчитывать не приходится. Подходы к изучению загрязнения почв ТМ, не связанные с использованием несовер-

шенных «жёстких» ПДК, не получили до сих пор широкого распространения и не приводятся в нормативных документах.

2. Медленное внедрение в научно-практическую работу современных аналитических методов определения и пробоподготовки, уже доказавших свою высокую эффективность при определении содержания любых ТМ в объектах окружающей среды. Это, прежде всего, ИСП-МС и микроволновое разложение проб. Недостаточная адаптация этих методов применительно к анализу почв, загрязнённых ТМ.

3. Отсутствие общепринятых подходов к изучению форм соединений ТМ, опирающихся на современные представления о химии ТМ в почвах.

В данной работе мы предприняли поиск путей, направленных на решение указанных выше проблем. Предложены и обоснованы методические подходы к изучению загрязнения почв большим набором химических элементов, включающие определение различных форм нахождения ТМ в почвах и не требующие нормирования по ПДК. В числе изученных ТМ – традиционные и редко изучаемые *p*- и *d*- элементы, редкоземельные элементы (РЗЭ), элементы платиновой группы (ЭПГ), а также стабильные изотопы свинца. Для успешного проведения исследований были всесторонне изучены возможности использования метода ИСП-МС для химического анализа почв и разработана методика количественного химического анализа ТМ в почвах этим методом. Изучены закономерности формирования фракционного состава ТМ в почвах в зависимости от формы их поступления при аэротехногенном загрязнении. Полученные методические подходы были апробированы при изучении почв территорий, испытывающих различные виды техногенного воздействия – мегаполиса и зоны воздействия металлургического комбината. В результате проведённых исследований выявлен состав техногенных ассоциаций ТМ в почвах, изучено изменение распределения ТМ по формам соединений, установлены источники загрязнения ТМ почв исследованных территорий.

Цель работы. Изучить техногенное загрязнение почв, подверженных техногенному загрязнению, большим набором ТМ, включая редкоземельные элементы, элементы платиновой группы и стабильные изотопы свинца.

Задачи работы.

1. Провести сравнительное изучение различных схем последовательного фракционирования для определения форм соединений ТМ в почвах. Оценить селективность используемых для этого экстрагирующих растворов, возможность перераспределения ТМ между фракциями в ходе проведения анализа из-за вторичного поглощения.

2. Изучить возможность использования традиционных неселективных вытяжек из почв (1 н. HNO_3/HCl и ацетатно-аммонийный буфер (ААБ) с pH 4,8) для оценки загрязнения почв большим набором элементов. Выявить группы соединений ТМ, извлекаемых из почв при использовании этих экстрагирующих растворов. Выявить связь между содержанием ТМ в этих вытяжках и результатами последовательного фракционирования.

3. Выявить различия во фракционном составе ТМ, связанные с формой поступления ТМ в дерново-подзолистую почву и чернозём выщелоченный, при загрязнении в условиях модельного эксперимента.

4. На примере тестовых территорий (мегаполис и зона воздействия крупного металлургического комбината) изучить особенности загрязнения почв большим набором ТМ, включая редкоземельные элементы и элементы платиновой группы. Определить фракционный состав ТМ с помощью последовательного фракционирования, содержание кислоторастворимых и подвижных форм их соединений.

5. Оценить возможность совместного использования данных о содержании форм соединений и изотопном составе для оценки и выявления источников загрязнения почв свинцом.

Научная новизна.

1. Впервые детально изучен фракционный состав большого числа ТМ в почвах, подверженных техногенному загрязнению, совместно с определением кислоторастворимых и

подвижных форм ТМ. Выявлены закономерности изменения состава форм соединений большого набора ТМ, связанные с техногенным загрязнением.

2. Доказано изменение изотопного состава различных форм соединений свинца в почвах, связанное с техногенным загрязнением. Впервые предложены методические подходы для выявления источников загрязнения почв свинцом на основе совместного использования данных об изотопном составе и содержании форм соединений свинца в почвах.

3. Изучены закономерности распределения по формам соединений 14-и редкоземельных элементов (лантаноидов) и 5-и элементов платиновой группы в почвах, подверженных техногенному воздействию. Выявлены источники загрязнения почв ЭПГ.

4. Разработаны методические подходы к определению содержания большого набора ТМ в почвах и вытяжках из них методом ИСП-МС.

5. Проведено сравнительное исследование различных схем химического фракционирования ТМ в почвах. Изучено вторичное поглощение ионов ТМ при проведении последовательного фракционирования, приводящее к искусственному перераспределению ТМ между фракциями.

6. Предложено и обосновано совместное использования результатов последовательного фракционирования ТМ и определения содержания кислоторастворимых и подвижных форм ТМ для оценки загрязнения почв. Проведено сравнительное исследование фракционного состава ТМ в дерново-подзолистой почве и чернозёме выщелоченном в зависимости от формы поступления техногенных соединений ТМ.

Защищаемые положения.

1. При загрязнении почв ТМ, поступающими в виде легкорастворимых соединений, на закрепление ионов металлов почвой в первую очередь влияет их сродство к твёрдофазным почвенным компонентам. При загрязнении почв ТМ, поступающими в виде труднорастворимых соединений, их закрепление определяется особенностями трансформации техногенных форм ТМ и свойствами образуемых при этом новых соединений.

2. Изменения изотопного состава свинца, связанные с техногенным загрязнением почв, более ярко выражены у непрочно связанных с почвой форм соединений. В ряду «валовое содержание << кислоторастворимые формы < подвижные формы» усиливается вклад техногенных соединений в изотопный состав свинца. Изотопный состав различных форм соединений свинца в почвах и других природных объектах позволяет не только разделить свинец, унаследованный от почвообразующих пород и свинец, поступивший в почву в результате техногенного загрязнения, но и выявить источники загрязнения почв этим элементом.

3. Фракционный состав, элементные отношения и степень извлечения кислоторастворимых форм редкоземельных элементов и элементов платиновой группы позволяет выявить загрязнение почв этими элементами и установить его источники.

Практическая значимость работы. Предложенные и использованные в работе методические подходы к изучению загрязнения почв ТМ могут быть использованы для оценки степени и выявления источников загрязнения почв большим набором химических элементов, в том числе тех, для которых нет ПДК.

Разработана и прошла метрологическую аттестацию методика выполнения измерений массовой доли ТМ в почвах и других природных объектах методом ИСП-МС, зарегистрированная в Федеральном реестре методик измерения под номером ФР.1.31.2009.06787.

Предложены способы микроволнового кислотного разложения проб почв для определения ТМ методом ИСП-МС. Проведена группировка ТМ по условиям их извлечения из почв при кислотном разложении.

Предложена научно-обоснованная схема последовательного фракционирования соединений ТМ в почвах. Детально изучены причины перераспределения ТМ в ходе выполнения анализа, искажающие фракционную картину.

Показано, что данные, полученные при определении фракционного состава и содержания кислоторастворимых и подвижных форм ТМ, дополняют друг друга. Совместное использование этих данных позволяет полнее охарактеризовать загрязнение почв ТМ.

Показана возможность использования геохимического нормирования и элементных отношений различных форм соединений для выявления источников загрязнения почв РЗЭ и ЭПГ.

Предложено совместное использование данных об изотопном составе и содержании форм соединений свинца для выявления источников загрязнения почв этим элементом.

Материалы диссертации используются автором в преподавании следующих учебных курсов на факультете почвоведения МГУ: «химический анализ почв», «загрязнение почв тяжёлыми металлами», «химические методы контроля качества окружающей среды», «неорганические загрязняющие вещества в техногенных экосистемах», «методы атомной спектрометрии в экологических исследованиях».

Апробация работы. Основные положения и результаты работы доложены на следующих научных мероприятиях:

- Международный симпозиум «Тяжелые металлы в окружающей среде». Пущино, 1996.
- Всероссийская научная конференция «Антропогенная деградация почвенного покрова и меры ее предупреждения". Москва, 1998.
- II международная конференция «Тяжёлые металлы и радионуклиды в окружающей среде». Семипалатинск, Казахстан, 2000.
- Международный симпозиум «Функции почв в биосферно-геосферных системах». Москва, 2001.
- Всероссийская конференция «Устойчивость почв к естественным и антропогенным воздействиям». Москва, 2002.
- 7-th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements. Uppsala, Sweden, 2003.
- I Международная научная конференция «Современные проблемы загрязнения почв», Москва, 2004.
- IV съезд Докучаевского общества почвоведов. Новосибирск, 2004.
- III международная конференция «Тяжёлые металлы, радионуклиды и элементы-биофилы в окружающей среде». Семипалатинск, Казахстан, 2004.
- II международная геоэкологическая конференция «Геоэкологические проблемы загрязнения окружающей среды тяжёлыми металлами». Тула, 2004.
- Научно-практический семинар «Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой – особенности эффективной работы». Москва, 2006.
- Международная научная конференция «EUROSOIL 2004». Freiburg, Germany, 2004.
- International Conference on Energy, Environment and Disasters (INCEED 2005). Charlotte, North Carolina, USA, 2005.
- V международная биогеохимическая школа «Актуальные проблемы геохимической экологии». Семипалатинск, Казахстан, 2005.
- II международная научно-практическая конференция «Почва как связующее звено функционирования природных и антропогенно-преобразованных экосистем». Иркутск, 2006.
- IV международная конференция «Тяжёлые металлы, радионуклиды в окружающей среде». Семипалатинск, Казахстан, 2006.
- III международная геоэкологическая конференция «Геоэкологические проблемы загрязнения окружающей среды тяжёлыми металлами». Тула, 2006.
- II Международная научная конференция «Современные проблемы загрязнения почв». Москва, 2007.
- V международная конференция «Тяжёлые металлы, радионуклиды в окружающей среде». Семипалатинск, Казахстан, 2008.
- Goldschmidt Conference «Challenges to Our Volatile Planet». Toulouse, France, 2009.

- VI международная конференция «Тяжёлые металлы, радионуклиды в окружающей среде». Семипалатинск, Казахстан, 2010.
- III Международная научная конференция «Современные проблемы загрязнения почв». Москва, 2010.
- Всероссийская конференция «Современные проблемы генезиса, географии и картографии почв». Томск, 2011.
- VII международная конференция «Тяжёлые металлы, радионуклиды в окружающей среде». Семипалатинск, Казахстан, 2012.
- Всероссийская научная конференция «Геохимия ландшафтов и география почв». Москва, 2012.
- Всероссийская научно-практическая конференция «Почвоведение в России: вызовы современности, основные направления развития». Москва, 2012.
- IV Международная научная конференция «Современные проблемы загрязнения почв». Москва, 2013.
- Научная конференция «Ломоносовские чтения». Москва, 2014.

Публикации. Общее количество печатных работ по теме диссертации – 131. Из них – 71 статья, в том числе 24 статьи в журналах из списка ВАК, 19 статей, цитируемых в Web of Science и Scopus, 5 монографий и учебных пособий.

Объём и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, восьми глав, выводов и списка литературы. Она содержит 383 страницы, 80 таблиц, 133 рисунка. Список литературы содержит 230 наименований публикаций, в том числе 138 на иностранных языках.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность всем, без помощи и поддержки которых написание этой работы было бы невозможно - научному консультанту д. с/х. н. Ю. Н. Водяницкому, к. г. н. Н. Н. Ладониной, к. б. н. О. В. Пляскиной, а также всем своим студентам.

Содержание работы

Глава 1. Использование масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой для определения ТМ в почвах

Метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) разработан в 70-х годах XX века, когда источник ионов – сначала электрическая дуга постоянного тока, а позже – плазменная горелка, уже опробованная в оптической эмиссионной спектрометрии, был соединен с квадрупольным масс-фильтром в одном приборе с помощью специального вакуумного интерфейса. Но только в конце 90-х годов XX века стало возможным использовать метод ИСП-МС для надёжного анализа таких сложных по составу природных объектов, как почвы, горные породы, донные отложения и т. д. Это связано с определёнными требованиями к оборудованию и подготовке проб. Современный период в развитии метода ИСП-МС можно охарактеризовать как период усовершенствования оборудования и методик анализа, а также накопления экспериментального материала, осмысление которого позволит понять причины и найти пути решения возникающих в ходе анализа проблем.

Применительно к определению ТМ в почвах, метод ИСП-МС по своим характеристикам полностью перекрывает аналитические возможности всех существующих в настоящее время методов элементного анализа. Главное достоинство метода ИСП-МС – быстрое одновременное определение большого набора химических элементов в широком диапазоне концентраций. В отличие от других методов, где разные химические элементы определяются с различной чувствительностью, диапазоны массовых долей большинства химических элементов, определяемых методом ИСП-МС, близки и находятся в области от десятков частей на триллион до сотен частей на миллион, то есть составляют 8-9 порядков массовых долей.

В данной работе определение содержания металлов в различных растворах и вытяжках из почв выполняли на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой 7500a ICP-MS фирмы Agilent Technologies. Конфигурация прибора оптимизирована для эффективного многоэлементного анализа проб с высокой концентрацией матричных компонентов. Ключевые компоненты конфигурации: 1. Интегрированная система ввода проб (ISIS) с дополнительным перистальтическим насосом, обеспечивающая существенное сокращение времени подачи пробы в прибор и улучшающая стабильность анализа при постоянной скорости потока пробы через распылитель. 2. Щелевой распылитель Бабингтона, устойчивый к засорению при анализе высокоматричных растворов. 3. Охлаждаемая и термостатируемая двухпроходная смесительная камера, снижающая нагрузку на плазму путём уменьшения испаряемости воды и эффективного удаления мелких капель. 4. Система аэрозольного разбавления, позволяющая поднять чувствительность, снизить нагрузку на плазму и обеспечить более низкий уровень интерференций без ухудшения оптимального режима работы распылителя. 5. Плазменная горелка с увеличенным каналом подачи пробы для максимально эффективной ионизации пробы. 6. Инертная система ввода проб для работы с растворами, содержащими фтористоводородную кислоту. 7. Online подача раствора с внутренними стандартами (ВС) для обеспечения высокой временнóй стабильности и уменьшения матричного эффекта.

Экспериментальное изучение возможностей метода, подбор условий проведения измерения концентраций элементов позволили нам разработать методику выполнения измерений массовой доли ТМ в почвах и других природных объектах методом ИСП-МС, прошедшую метрологическую аттестацию в соответствии с требованиями, принятыми в Российской Федерации (ГОСТ Р 8.563-96, ГОСТ Р ИСО 5721-2002). Методика зарегистрирована в Федеральном реестре методик измерения под номером ФР.1.31.2009.06787.

Глава 2. Объекты исследования

Для оценки эффективности различных вариантов кислотного разложения почв использовали аттестованные стандартные образцы (СО) почв, выпущенные Почвенным институтом им. В. В. Докучаева: СП-1 (чернозем), СП-2 (дерново-подзолистая почва) и СП-3 (светло-каштановая почва).

Исследование влияния формы поступления ТМ на фракционный состав Ni, Cu, Zn и Pb в почвах проводили в условиях модельного эксперимента на примере горизонтов А дерново-среднеподзолистой легкосуглинистой почвы (Тверская область, Нелидовский р-н) и чернозёма выщелоченного среднесуглинистого (Тульская область, Богородицкий р-н). Почвы были загрязнены ТМ в модельном эксперименте в различных вариантах: загрязняющие почву элементы: Ni, Zn, Cu, Pb; форма поступления ТМ в почву: оксиды или нитраты; внесённые количества элементов: 0,04 г/кг; 0,4 г/кг и 4 г/кг. Оксиды меди, цинка и никеля представлены частицами размером менее 0,005 мм, а оксид свинца – частицами размером 0,005-0,01 мм. В эксперименте моделировали все возможные варианты сочетаний перечисленных выше факторов. Каждый из вариантов готовили в одной повторности. Взаимодействие почвы с ТМ проходило в течение 6-и месяцев в условиях периодического увлажнения и высушивания почвы при комнатной температуре.

Изучение техногенного загрязнения почв проводили на тест-территориях на примере почв ЮВАО г. Москвы и почв зоны воздействия ЧерМК.

На территории ЮВАО г. Москвы было отобрано 36 проб поверхностного (0-10 см) слоя почв. Исследованные почвы имеют лёгкий гранулометрический составом. Содержание органического углерода сильно варьирует, в среднем составляя 2-3%. Для почв характерна слабощелочная реакция среды, во многих почвах присутствуют карбонаты. Доля натрия в ППК в некоторых случаях достигает 5%. Строгого соответствия между характером использования территории и свойствами почв выявить не удалось. Так, низкое содержание $C_{орг.}$ встречается как в сильно нарушенных почвах пустырей, так и в почвах некоторых благоустроенных газонов, и в парках с меньшей нарушенностью почвенного покрова.

Для изучения изотопного состава свинца территории ЮВАО г. Москвы дополнительно было отобрано и проанализировано 36 проб уличной пыли, отобранных с поверхности краевых частей автомобильных дорог и тротуаров рядом с местами отбора почвенных проб; 35 проб снеговой воды и её нерастворимого осадка, отобранные в тех же местах, что и пробы почвы; 4 пробы каменноугольной золы из золошлакоотвала ТЭЦ-22, являющейся мощнейшим источником загрязнения ТМ почв ЮВАО; 8 проб сажи из выхлопных труб автомобилей с карбюраторными двигателями, не оснащёнными каталитическими нейтрализаторами выхлопных газов, эксплуатировавшихся в Москве и Московской обл. во время использования этилированного бензина.

В зоне воздействия выбросов ЧерМК (г. Череповец и его окрестности) были отобраны пробы из пяти разрезов) индустризёма (горизонт U) и дерново-карбонатных выщелоченных легкосуглинистых почв (горизонты А, В и С, заложенных в северном направлении от источника загрязнения, начиная от участка, непосредственно примыкающего к территории предприятия (разрез Ч1, индустризём). Разрез Ч2 заложен в 2 км от источника, разрез Ч3 – в 6 км, разрез Ч4 – в 12 км и разрез Ч5 – в 30 км от источника загрязнения. По своим химическим свойствам исследованные почвы являются вполне типичными представителями дерново-карбонатных выщелоченных почв. Верхний гумусо-аккумулятивный горизонт отличатся достаточно высоким содержанием гумуса и слабокислой реакцией среды, которая вниз по профилю становится слабощелочной. Вблизи источника загрязнения из-за поступления на поверхность почвы большого количества техногенных соединений слабощелочная реакция наблюдается по всему профилю. Сумма обменных катионов типична для легкосуглинистых почв.

Изучение изотопного состава свинца в почвах территорий, не испытывающих локального техногенного загрязнения ТМ, проводили на примере почв ГПЗ «Кологривский лес» им. М. Г. Синицына (Костромская обл.). Были отобраны пробы генетических горизонтов следующих почв: подзол иллювиально-железистый псевдофибровый под травянистой растительностью (разрез К1); дерново-подзолисто-глеевая супесчаная почва на морене под сосновым лесом (разрез К2); торфянисто-подзолистая легкосуглинистая почва элювиального ландшафта (разрез К3); подзолистая легкосуглинистая почва транзитного ландшафта (разрез К4), аллювиальная лугово-болотная почва аккумулятивного ландшафта (разрез К5).

Глава 3. Методы определения валового содержания и форм соединений ТМ в почвах с использованием ИСП-МС

Методы определения валового содержания ТМ. Валовое содержание ТМ является одним из основных показателей химического состава, применяемых при изучении химического загрязнения почв. При использовании ИСП-МС для определения валового содержания ТМ в почвах, методы разложения, традиционно применяемые в почвоведении (в первую очередь – сплавление), не могут быть использованы из-за слишком высокого уровня матричной нагрузки на масс-спектрометр и ведут либо к потерям, либо к загрязнению пробы рядом элементов в процессе пробоподготовки.

Наиболее перспективным методом разложения почвенных проб для последующего анализа на масс-спектрометрах с индуктивно-связанной плазмой является микроволновое кислотное разложение. Для определения некоторых элементов возможно использование кислот и их смесей без участия HF, то есть проведение неполного разложения.

При воздействии на почвы растворов сильных кислот, проявляющих свойства окислителей (азотная кислота), либо смеси кислоты с сильным окислителем - $HNO_3 + H_2O_2$, $HNO_3 + HClO_4$, $HNO_3 + HCl$ («царская водка» - ЦВ) при микроволновом облучении происходит разрушение почвенных компонентов. Ионы большинства металлов переходят в раствор. Сильнокислая реакция среды препятствует вторичному осаждению и сорбции металлов оставшимися в системе твердофазными компонентами, представленными в основном соединениям кремния и алюминия. Суммарная концентрация матричных компонентов в растворе оказы-

вается во много раз меньшей, чем при разложении почвы сплавлением или при полном кислотном разложении. Использование азотной кислоты и перекиси водорода высокой степени очистки полностью исключает загрязнение проб и снижает матричную нагрузку при масс-спектрометрическом определении ТМ.

Неизвлекаемая часть ТМ в фоновых почвах представлена наиболее устойчивыми соединениями в составе первичных минералов, в загрязненных почвах к ним добавляется часть наиболее химически устойчивых техногенных частиц. Эти соединения в обычных условиях не могут участвовать в почвенных, геохимических и биологических процессах (кроме механического перемещения в составе вмещающих их частиц), и, таким образом, не играют роли при изучении подвижности и потенциальной токсичности ТМ в почве.

Для изучения полноты извлечения в раствор ТМ различными кислотными смесями использовали аттестованные СО почв. Кислотное разложение СО проводили в лабораторной микроволновой печи Ethos One (Milestone) с сегментированным автоклавным ротором среднего давления SK-12 (до 35 атм.). Использовали следующие кислотные смеси: 1:1 HNO_3, 1:3 HNO_3 + HCl (ЦВ) и HF + ЦВ. Определение 53-х элементов проведено в двадцатикратной повторности.

Сравнивая полученные результаты (средние значения и их 95% доверительные интервалы) с аттестованным содержанием элементов, можно выявить следующие закономерности.

V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Pb, Hg, Th, U (а также As, Se, Cd, содержание которых в исследованных СО почв не аттестовано), одинаково хорошо переходят в раствор при всех способах кислотного разложения. Для оптимизации выполнения анализа и минимизации возможных погрешностей, связанных с избыточным воздействием на почву, при определении валового содержания этих элементов в аналогичных почвах можно рекомендовать их микроволновое разложение HNO_3, разбавленной водой в отношении 1:1.

Sn, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Yb, Lu (а также Pr, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, содержание которых в СО не аттестовано) удовлетворительно извлекаются из почвы при микроволновом разложении ЦВ, оказывающей на почву более сильное воздействие, чем азотная кислота.

Наконец, в третью группу элементов попадают Ti, Ge, Sr, Zr, Mo, Ba, Ta, W, а также Nb, Ru, Rh, Pd, Sb, Te, Hf, Re, Ir, Pt, Au. Их извлечение из почвы обязательно должно проводиться с использованием фтористоводородной кислоты. Причины трудного извлечения из почв этих элементов различны. Ti, Ge, Zr, Ta, W, Re известны своей крайне низкой подвижностью в почвах, так как находятся в ней преимущественно в составе устойчивых минералов, не разлагаемых ЦВ. Для извлечения из почвы Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, а также Hf, помимо необходимости полного разрушения силикатной матрицы, необходимо присутствие ЦВ для удержания этих элементов в растворе в виде хлоридных комплексов.

Таким образом, по результатам определения содержания ТМ, полученных с помощью разных вариантов кислотного разложения, нельзя однозначно выделить один универсальный метод, который был бы прост в использовании и подходил для всех ТМ.

Использование различных вариантов микроволнового кислотного разложения почв должно выполняться в зависимости от набора изучаемых элементов. Неполное кислотное разложение позволяет упростить процедуру разложения, снизить матричную нагрузку, сократить общее время выполнения анализа и отказаться от использования вредных химических реагентов без ущерба качеству получаемых результатов.

Фракционный состав ТМ в почвах и методы его определения. В работах Н. Г. Зырина с сотрудниками (1985), Д. Л. Пинского (1988, 1997, 2013), Г. В. Мотузовой (1999, 2009), В. Б. Ильина (1997, 2012), Ю. Н. Водяницкого (2008, 2009, 2014), Т. М. Минкиной (2008, 2009), Е. А. Карповой (2013) показано, что изучение только валового содержания ТМ в почвах является недостаточным. Наличие разных форм соединений ТМ, отличающихся как по подвижности, так и по механизмам закрепления в почве, определяет степень их экологической опасности и требует детального изучения. Последовательное фракционирование соединений ТМ в почвах, предполагающее последовательную обработку одной навески почвы специально подобранными экстрагирующими растворами, позволяет получить весьма пол-

ную картину распределения ТМ по формам соединений. Используемые экстрагирующие растворы, оказывают преимущественное влияние либо на отдельную группу почвенных компонентов (например, на несиликатные соединения железа), либо на определённый тип связи ионов металлов с твёрдофазными почвенными компонентами (например, вытеснение обменных катионов из почвенного поглощающего комплекса). В результате обработки почвы этими растворами в них переходят ионы и соединения ТМ, которые можно объединить в одну совокупность, называемую фракцией или группой соединений ТМ.

Данные, полученные в ходе фракционирования, позволяют: 1. Оценить и разделить антропогенную и природную составляющие содержания ТМ в почве. 2. Оценить подвижность ТМ и возможность их прочного закрепления в почве. 3. Оценить вклад отдельных почвенных компонентов (органического вещества, железистых и глинистых минералов) либо отдельных типов реакций (ионного обмена, образования труднорастворимых соединений) в закрепление ТМ почвой. 4. Прогнозировать способность почвы закреплять и прочно удерживать дополнительное количество ТМ в условиях техногенной нагрузки.

Так как почва содержит большое количество соединений ТМ, свойства которых могут как существенно различаться, так и быть похожими, то с помощью последовательных вытяжек невозможно добиться 100%-ной селективности фракционирования. Поэтому в каждую из вытяжек неизбежно переходит часть соединений ТМ из других фракций. Поэтому выбор способа фракционирования – это поиск компромисса между более сильным (но менее селективным) и менее сильным (но более селективным) воздействием на почву и её отдельные компоненты.

Все существующие схемы фракционирования основаны на предположении, что в почвах присутствуют следующие последовательно извлекаемые группы соединений или фракции ТМ: 1) водорастворимые соединения ТМ; 2) обменные катионы ТМ; 3) катионы ТМ, специфически сорбированные различными почвенными компонентами; 4) ТМ, связанные с органическими соединениями; 5) ТМ, связанные с оксидами/гидроксидами железа и марганца; 6) ТМ, прочно связанные в кристаллических решётках устойчивых минералов (остаточная фракция).

Водорастворимая и обменная фракции представляют собой наиболее подвижные и биологически доступные формы соединений ТМ в почвах. Специфически сорбированная фракция занимает промежуточное положение. Фракции ТМ, связанных с органическим веществом и оксидами/гидроксидами железа и марганца, включают в себя металлы, прочно связанные со своими фазами-носителями, не участвующие в миграции и биологическом поглощении без сильного воздействия на них или их полного разрушения. Металлы, составляющие остаточную фракцию, связаны настолько прочно, что ни при каких условиях не могут принимать участие ни в каких почвенных процессах, исключая пассивное механическое перемещение в составе содержащих их почвенных частиц.

Экстрагирующие растворы, используемые в основных схемах фракционирования и порядок извлечения фракций ТМ приведены в таблице 1.

Из всего многообразия схем последовательного фракционирования, существующих на сегодняшний день, предпочтение следует отдавать тем, которые обеспечивают наилучшую селективность выделения ТМ из почв. Это достигается обоснованным подбором экстрагирующих растворов и условий выделения фракций ТМ. Такой схемой может служить модифицированная схема McLaren & Crawford (McLaren, Crawford, 1973; Ладонин, 2006).

Рассмотрим, как влияет выбор экстрагирующего раствора на селективность фракционирования на примере фракции ТМ, связанной с (гидр)оксидами Fe и Mn. Чаще всего для выделения этой фракции ТМ используют обработку почвы слабокислым оксалатным буферным раствором по Тамму при ультрафиолетовом обручении (УФО) почвенной суспензии, (метод McLaren & Crawford) либо раствором солянокислого гидроксиламина с различными уровнями кислотности (методы Tessier et al. и BCR). Обработка почвы по Мера-Джексону при использовании метода ИСП-МС крайне не рекомендуется, так как приводит к засорению оборудования и к возникновению большого количества помех.

Таблица 1. **Экстрагирующие растворы, используемые при фракционировании ТМ**

№	Название фракции	Схема McLaren & Crawford (1973) с изменениями (Ладонин, 2006)	Схема Tessier et al. (1979)	Схема BCR (Ure et al., 1993)
1	Водорастворимая	H_2O	Не выделяется	Не выделяется
2	Обменная	0,05 М $Ca(NO_3)_2$	1 М $MgCl_2$	0,11 М CH_3COOH, pH 3
3	Специфически сорбированная	2,5% CH_3COOH	1 М CH_3COONa + CH_3COOH, pH 5	
4	Связанная с органическим веществом	$K_4P_2O_7$, pH 11	30% H_2O_2 + 0,02 М HNO_3, затем 3,2 М CH_3COONH_4	27% H_2O_2 +1М CH_3COONH_4
5	Связанная с оксидами и гидроксидами Fe и Mn	Реактив Тамма при облучении ультрафиолетом, pH 3,3	0,04 М NH_2OH-HCl в 25% CH_3COOH, pH 2	0,1 М NH_2OH-HCl в 25% CH_3COOH, pH 2
6	Остаточная	Кислотное разложение остатка		

Порядок извлечения фракций:
Метод McLaren & Crawford: 1 → 2 → 3 → 4 → 5 → 6;
Метод Tessier et al.: 2 → 3 → 5 → 4 → 6;
Метод BCR: (2+3) → 5 → 4 → 6.

На примере чернорзёма выщелоченного нами показано, что по извлечению из почвы железа и марганца реактив Тамма без УФО уступает кислому раствору солянокислого гидроксиламина. Воздействие УФО приводит к увеличению извлечения железа и марганца реактивом Тамма по сравнению с гидроксиламином (рис. 1). Извлечение ТМ указанными экстрагирующими растворами подчиняется той же закономерности (рис. 2).

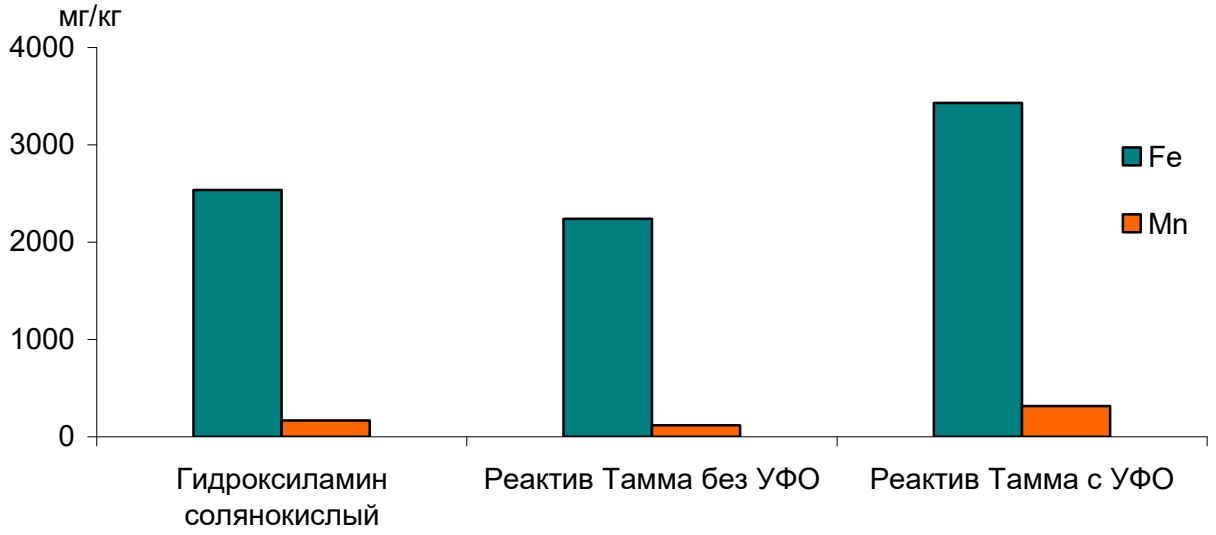

Рис. 1. Извлечение железа и марганца из гор. А дерново-подзолистой почвы различными растворами после извлечения фракции ТМ, связанной с органическим веществом

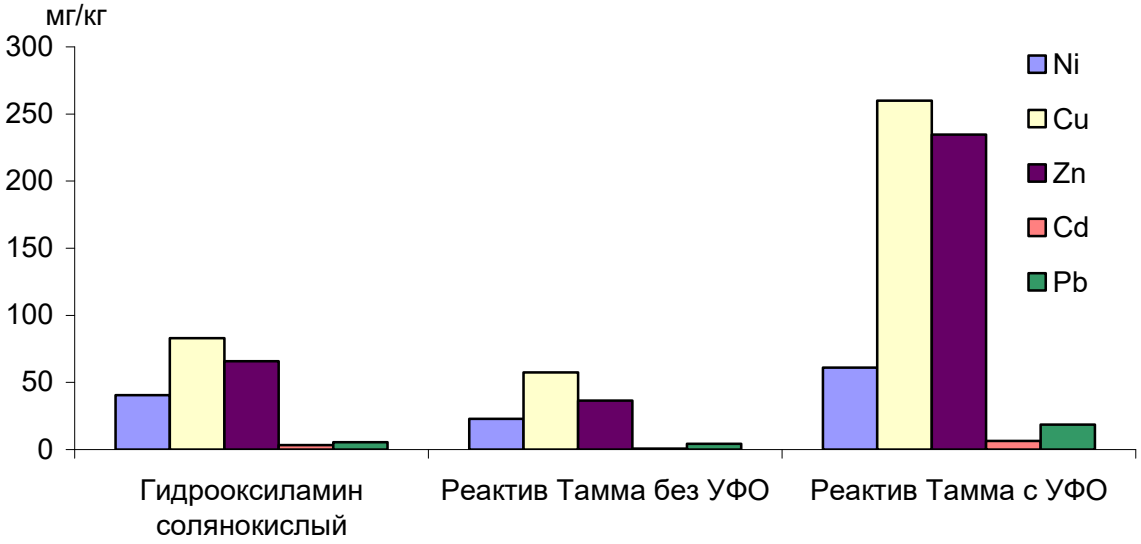

Рис. 2. Извлечение ТМ из гор. А дерново-подзолистой почвы различными растворами после извлечения фракции, связанной с органическим веществом

Меньшее извлечение ТМ при обработке почвы раствором солянокислого гидроксиламина по сравнению с обработкой реактивом Тамма с УФО может быть связано со вторичным поглощением ТМ, выделенных в раствор при разрушении оксидов/гидроксидов Fe и Mn, остающимися в составе почвы алюмосиликатами. По сравнению с обработкой почвы реактивом Тамма, где вторичное поглощение ограничивается образованием растворимых устойчивых оксалатных комплексов ТМ, при использовании гидроксиламина эффективные комплексообразующие агенты в системе отсутствуют.

Адсорбция ТМ из гидроксиламиновых и оксалатных растворов, используемых для выделения фракции ТМ, связанных с (гидр)оксидами Fe и Mn. На рис. 3 и 4 приведены изотермы адсорбции ТМ горизонтом В подзолистой почвы при обработке почвы раствором гидроксиламина и реактивом Тамма. Видно, что вторичное поглощение ТМ из гидроксиламиновых растворов значительно превышает таковое из оксалатных.

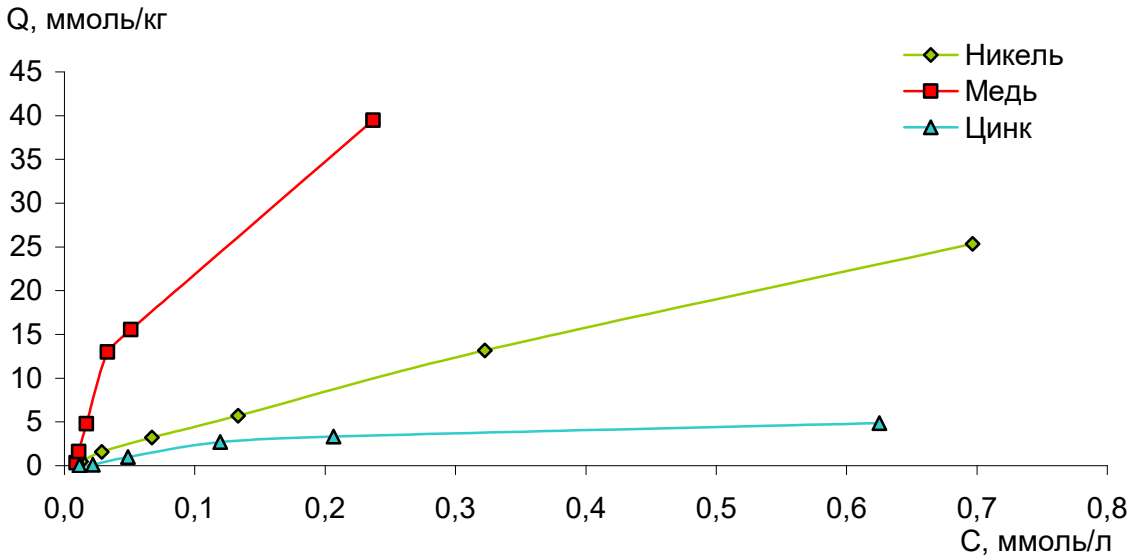

Рис. 3. Изотермы адсорбции ТМ гор. В подзолистой почвы из гидроксиламинового раствора, используемого для выделения фракции ТМ, связанной с (гидр)оксидами Fe и Mn

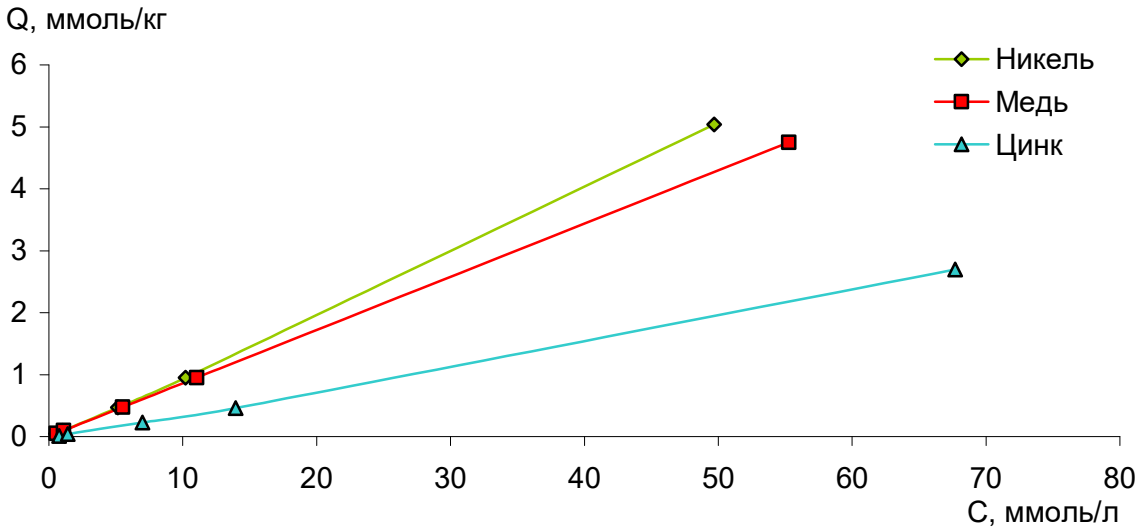

Рис. 4. Изотермы адсорбции ТМ гор. В подзолистой почвы из раствора Тамма, используемого для выделения фракции ТМ, связанной с (гидр)оксидами Fe и Mn

Аналогичным образом проблема вторичного поглощения проявляет себя и при выделении фракции ТМ, связанной с органическим веществом. Использование щелочного раствора $K_4P_2O_7$ имеет преимущество перед окислением органического вещества перекисью водорода, так как в первом случае вторичное поглощение ТМ остающимися в системе твердофазными почвенными компонентами затруднено из-за образования устойчивых пирофосфатных комплексов ТМ. Во втором случае вторичное поглощение ТМ ввиду отсутствия комплексообразующих агентов ничем не ограничивается и определяется лишь сродством ионов ТМ к минеральным почвенным компонентам.

Отсутствие в методах последовательного фракционирования экстрагирующего раствора, предназначенного для выделения фракции нетрансформированных техногенных соединений ТМ (в первую очередь оксидов ТМ) затрудняет их использование при оценке загрязнения почв, связанного с поступлением в них указанных химических соединений. В этой ситуации более полно охарактеризовать загрязнение можно, определяя дополнительно содержание ТМ в традиционных неселективных вытяжках, приготовленных с использованием 1 н. HNO_3 и ацетатно-аммонийного буферного раствора с pH 4,8 (ААБ).

Кислоторастворимые соединения ТМ в почах. Для извлечения из почвы кислоторастворимых форм ТМ применяют 1 н. раствор азотной или соляной кислоты. Использование 1 н. HNO_3 является предпочтительным при определении ТМ методом ИСП-МС, так как, в отличие от HCl, не приводит к возникновению большого числа помех. Однако для изучения кислоторастворимых форм таких элементов, как ЭПГ, необходимо пользоваться HCl для удержании их в растворе за счёт образования хлоридных комплексов.

1 н. HNO_3 является экстрагирующим раствором комбинированного действия. Он интенсивно реагирует с почвой, переводя и удерживая в растворе ионы металлов, которые входили в состав различных почвенных компонентов. В условиях техногенного загрязнения азотная кислота растворяет оксиды и сульфиды ТМ, являющиеся основными компонентами выбросов металлургических предприятий. По этой причине 1 н. HNO_3 ранее часто применяли для диагностики степени загрязнения почв ТМ (Методические рекомендации…, 1983). В последние годы использование 1 н. HNO_3 не упоминается в действующих нормативных документах в области экологического мониторинга и охраны окружающей среды, что, вероятно, связано с отсутствием научного обоснования.

На рис. 5 и 6 показано извлечение меди из гор. А и Е дерново-подзолистых почв разной степени загрязнения, расположенных в зоне воздействия газо-пылевых выбросов медеплавильного завода. Вблизи источника загрязнения извлечение меди из гор. А 1 н. HNO_3 существенно превышает сумму фракций (обменная + специфически сорбированная + связанная с

органическим веществом + связанная с железистыми минералами), определённых методом последовательного фракционирования. По мере удаления от источника и уменьшения степени загрязнения почв превышение исчезает. В горизонте Е подобная картина не наблюдается.

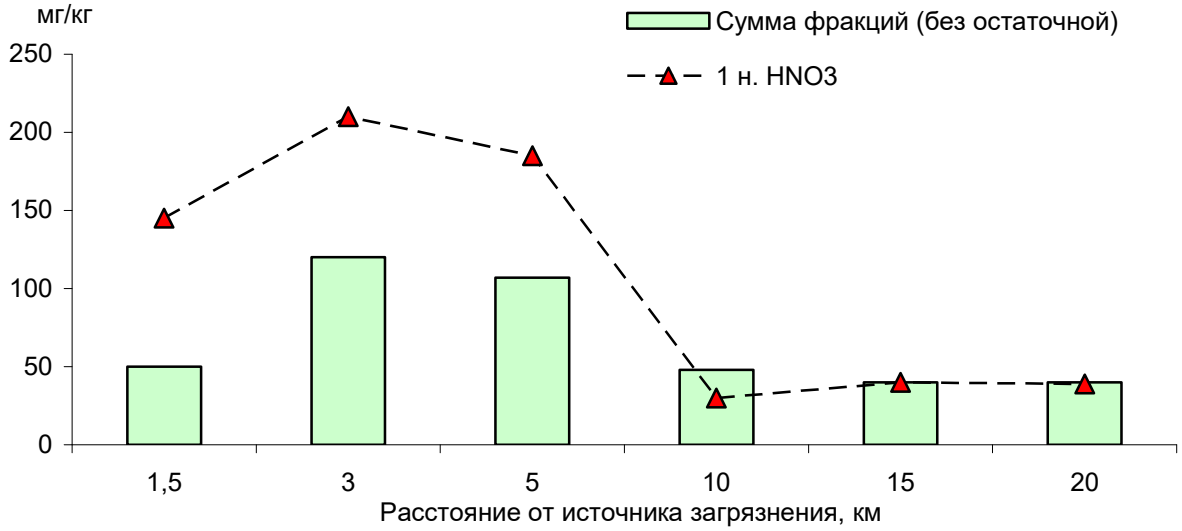

Рис. 5. Содержание меди, извлекаемой из горизонта А дерново-подзолистой почвы при последовательном фракционировании и с помощью 1 н. HNO_3 в зависимости от удаления от источника загрязнения

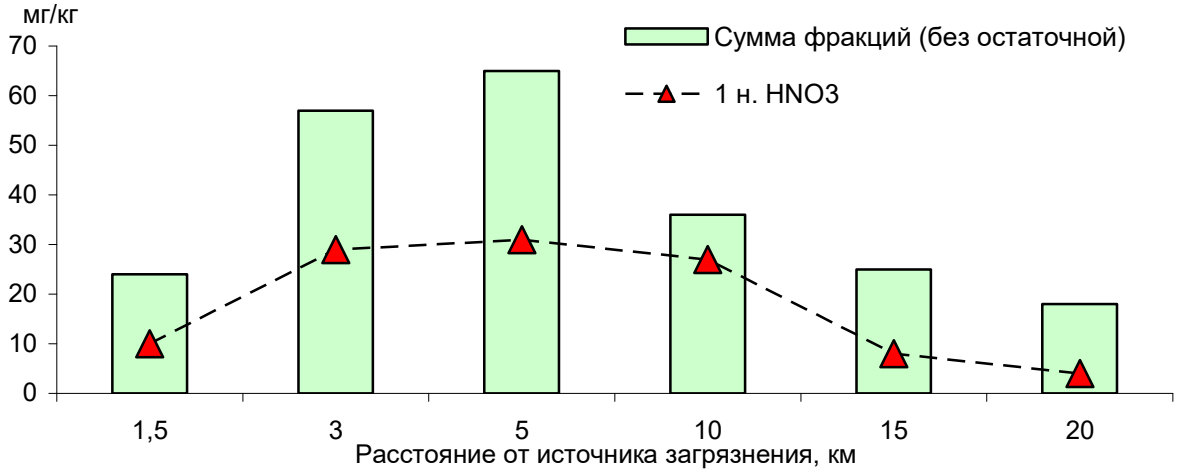

Рис. 6. Содержание меди, извлекаемой из горизонта Е дерново-подзолистой почвы при последовательном фракционировании и с помощью 1 н. HNO_3 в зависимости от удаления от источника загрязнения

В поверхностном горизонте почв вблизи источника загрязнения, содержатся техногенные частицы растворимых в азотной кислоте оксидов и сульфидов ТМ. В почвах, расположенных на большем расстоянии от источника загрязнения, вследствие высокой скорости гравитационного осаждения такие частицы отсутствуют. Поэтому по мере удаления от источника и уменьшения степени загрязнения почв это превышение исчезает. В горизонте Е ситуация иная. Проникновение техногенных частиц вглубь почвенного профиля затруднено, поэтому в этом горизонте нет превышения количества кислоторастворимой меди над суммой выделенных фракций этого элемента.

Таким образом, использование сильнокислого экстрагирующего раствора, отсутствующего в схемах последовательного фракционирования, позволяет извлекать из почв либо непосредственно техногенные соединения, либо продукты их трансформации. Совместное использование двух подходов позволяет получить новые сведения о состоянии ТМ в почвах.

Между различными формами соединений ТМ в почвах существует равновесие (McLaren, Crawford, 1973). Соединения ТМ, поступившие в почву из техногенных источников, постепенно трансформируются и перераспределяются между теми почвенными компонентами, взаимодействие с которыми наиболее характерно для данного ТМ. Сравнение количеств ТМ, извлекаемых из почвы при последовательном фракционировании и с помощью 1 н. азотной кислоты, было бы неполным без выявления корреляционных зависимостей между ними.

Корреляционные зависимости между различными формами соединений ТМ в почвах. На рис. 7 показаны некоторые из таких зависимостей, выявленные нами для почв ЮВАО г. Москвы. На их основе можно сделать выводы о преимущественных путях перехода ТМ из состава почвенных компонентов в азотнокислую вытяжку. 1 н. HNO_3 оказывает воздействие на все почвенные компоненты, способные взаимодействовать с ТМ. Способность ТМ переходить в азотнокислую вытяжку определяется прежде всего распределением ТМ между почвенными компонентами, то есть разные элементы попадают в неё из состава разных соединений.

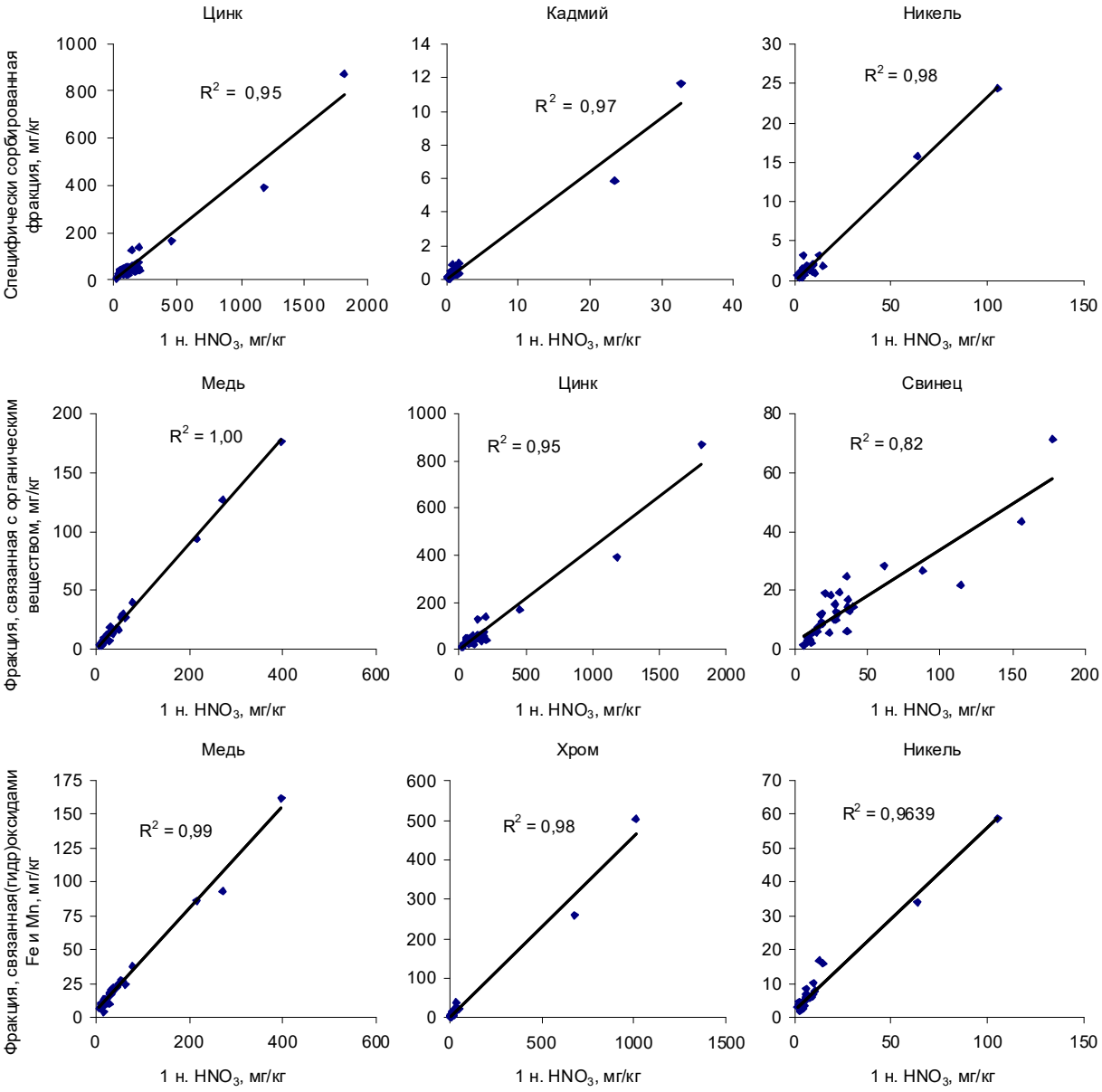

Рис. 7. Связь между содержанием ТМ в 1 н. HNO_3 вытяжке и в различных фракциях в почвах ЮВАО г. Москвы

Подвижные формы соединений ТМ в почвах. В почвоведении и агрохимии так принято называть ТМ, извлекаемые из почвы ААБ с pH 4,8. ААБ является экстрагирующим рас-

твором комбинированного действия, способным к различным видам взаимодействия с почвой. По количеству подвижных соединений металлов в ААБ-вытяжках оценивают количество доступных для растений микроэлементов, а также экологическое состояние загрязненных почв. Содержание в почве подвижных форм Cr (III), Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Pb нормируется ПДК, установленными ГН 2.1.7.2041-06.

Воздействие ААБ на различные ТМ, определяющее их извлечение из почвы, существенно различается, что затрудняет сравнение подвижности ТМ в почвах. Основные механизмы воздействия ААБ на почву – комплексообразование и ионный обмен. Для того, чтобы оценить вклад этих процессов в извлечение ТМ, было проведено специальное исследование. Из 36-и проб почв ЮВАО г. Москвы извлекали ТМ с помощью ААБ, а также 1 М NH_4Cl и CH_3COOH, моделируя отдельно обменное и комплексообразующее воздействие компонентов ААБ на почву. Результаты приведены на рис. 8, где показаны средние доли ТМ, извлеченных из почв ЮВАО г. Москвы за счёт ионного обмена и комплексообразования, от их суммы.

Вклад реакций ионного обмена в извлечение ТМ ААБ сильно варьирует в зависимости от элемента и максимален для Cr и Cd. Вклад реакций комплексообразования в целом выше, чем ионообменных, и максимален для Co и Zn.

Приведенные выше данные нельзя рассматривать без учёта доли свободных ацетат-ионов. По сравнению с раствором уксусной кислоты, в ААБ степень диссоциации ацетат-ионов значительно выше. Это облегчает образование ацетатных комплексов ТМ и способствует большей степени извлечения ионов ТМ из почвы сравнению с последовательным воздействием на почву раствора соли и уксусной кислоты. Особенно ярко это проявляется для ТМ, образующих наиболее устойчивые ацетатные комплексы.

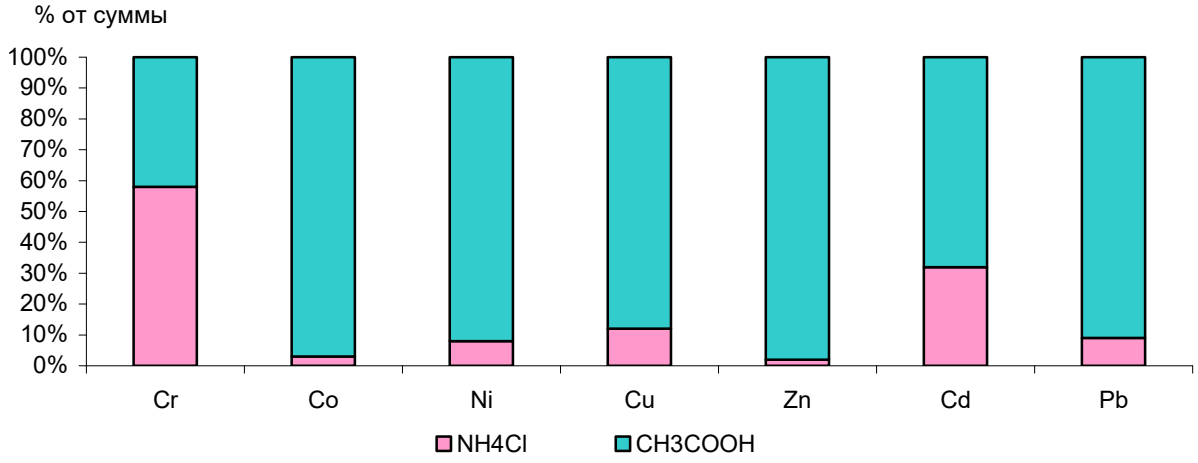

Рис. 8. Среднее извлечение ТМ 1 М NH_4Cl и CH_3COOH из почв ЮВАО г. Москвы

В таблице 2 приведены сравнительные данные о превышении количества ТМ, извлекаемых ААБ, над суммой обменной и специфически сорбированной фракций ТМ при фракционировании по McLaren & Crawford, а также pK ацетатных комплексов ТМ. Чем более устойчивые ацетатные комплексы образует металл, тем больше вклад комплексообразования в его извлечение из почвы ААБ и тем больше металла извлекается ААБ по сравнению с суммарным воздействием на почву растворов соли и уксусной кислоты. Данная особенность приводит к тому, что при обработке ААБ из почвы будут извлекаться не только подвижные (в общепринятом смысле) соединения ТМ, но и достаточно прочно закрепленные.

Таким образом, ААБ обладает избыточной экстрагирующей способностью по отношению к тяжелым металлам, склонным к образованию устойчивых ацетатных комплексов. ТМ, извлекаемые ААБ из почв, не вполне соответствуют понятию «подвижные». Извлечение ТМ ААБ определяется не особенностями закрепления металла в почве, а главным образом тем,

насколько прочные комплексы способен образовать металл в ацетатно-аммонийной вытяжке из почвы.

Таблица 2. **Влияние комплексообразования на извлечение ТМ ААБ из почв ЮВАО г. Москвы**

Показатель	Zn	Ni	Cu	Pb
Превышение количества ТМ, извлекаемых ААБ, над суммой обменной и специфически сорбированной фракций, %	128	149	171	189
Увеличение извлечения ТМ ААБ	→			
pK ацетатных комплексов ТМ	1,12	1,57	2,24	2,52
Увеличение устойчивости ацетатных комплексов ТМ	→			

Глава 4. Фракционный состав ТМ в почвах в зависимости от формы их поступления в модельном эксперименте

Техногенное загрязнение почв ТМ сопровождается поступлением в них различных по своим свойствам соединений. Можно выделить две группы, отличающиеся по своей растворимости – это легкорастворимые соединения, представленные, прежде всего, солями минеральных кислот, и труднорастворимые соединения, в основном представленные оксидами.

Оксиды и легкорастворимые соли ТМ, попадая в почву, представляют различную потенциальную опасность для окружающей среды. Можно предположить, что при загрязнении оксидами доля подвижных соединений ТМ в почве будет меньше, чем при поступлении ТМ в форме легкорастворимых солей. Легкорастворимые соединения ТМ, попадающие в почву, быстро переходят в жидкую фазу почвы, включаются в различные химические реакции и взаимодействуют с твёрдофазными почвенными компонентами. При поступлении в почву труднорастворимых соединений ТМ первой, самой медленной, стадией их трансформации является растворение.

Для последовательного фракционирования ТМ использовали две схемы (метода), существенно различающиеся по применяемым экстрагирующим растворам: схему BCR (Ure et al., 1993) и модифицированную схему McLaren & Crawford (Ладонин, 2006). Кислоторастворимые формы ТМ определяли в 1 н. HNO_3 – вытяжке. Выделение фракций ТМ из почв проводили в трехкратной повторности. Концентрацию ТМ в полученных вытяжках определяли методом ИСП-МС. Оценку значимости различий между полученными результатами проводили сравнением 95%-ных доверительных интервалов средних.

Валовое содержание ТМ в исходных незагрязнённых почвах модельного эксперимента невелико. Главной особенностью фракционного состава соединений Ni, Cu, Zn и Pb в исходных почвах, вне зависимости от использованной схемы фракционирования, является значительное преобладание остаточной фракции над всеми остальными. Это свидетельствует о ведущей роли почвообразующих пород в формировании фракционного состава незагрязнённых почв.

Фракционный состав ТМ в почвах, загрязнённых в ходе модельного эксперимента, характеризуется увеличением доли менее прочно связанных фракций по мере усиления техногенной нагрузки. В этих условиях различия во фракционном составе, связанные с особенностями применяемой схемы последовательного фракционирования, становятся существенными. При использовании схемы BCR в большинстве вариантов эксперимента преобладают остаточная и восстанавливаемая фракции ТМ. При фракционировании по McLaren & Crawford преобладает фракция, связанная с органическим веществом. Рассмотрим влияние особенностей используемой схемы фракционирования на получаемые результаты на примере свинца в чернозёме выщелоченном (рис. 9).

В схеме BCR используют экстрагирующие растворы, которые действуют на почву более агрессивно, по сравнению со схемой McLaren & Crawford. Это приводит к побочным реакциям, искажающим распределение ТМ по фракциям. Побочные реакции имеют место и

при использовании схемы McLaren & Crawford, однако в данном случае они гораздо менее выражены благодаря снижению вторичного поглощения ТМ в ходе фракционирования.

Удержание ионов ТМ в растворе проще всего осуществить, связав их в устойчивые растворимые комплексные соединения. В схеме BCR для этого используются ацетат-ионы. В схеме McLaren & Crawford для удержания ТМ от вторичного поглощения помимо ацетат-ионов используют пирофосфат- и оксалат ионы (см. табл. 1), константы устойчивости комплексов ТМ с которыми на несколько порядков выше ацетатных.

При фракционировании по BCR вторичное поглощение ТМ на оставшихся в системе твердых фазах более вероятно, чем при использовании схемы McLaren & Crawford. Вследствие этого, при фракционировании по BCR мы наблюдаем, что при увеличении техногенной нагрузки доля остаточной фракции Pb продолжает оставаться очень большой (рис. 9), несмотря на то, что пленки гумуса, закрывающие в чернозёме поверхность минеральных частиц, затрудняют взаимодействие с ними ТМ. При этом сам гумус должен поглощать большое количество ТМ, что хорошо видно при фракционировании по McLaren & Crawford, но не заметно при использовании схемы BCR.

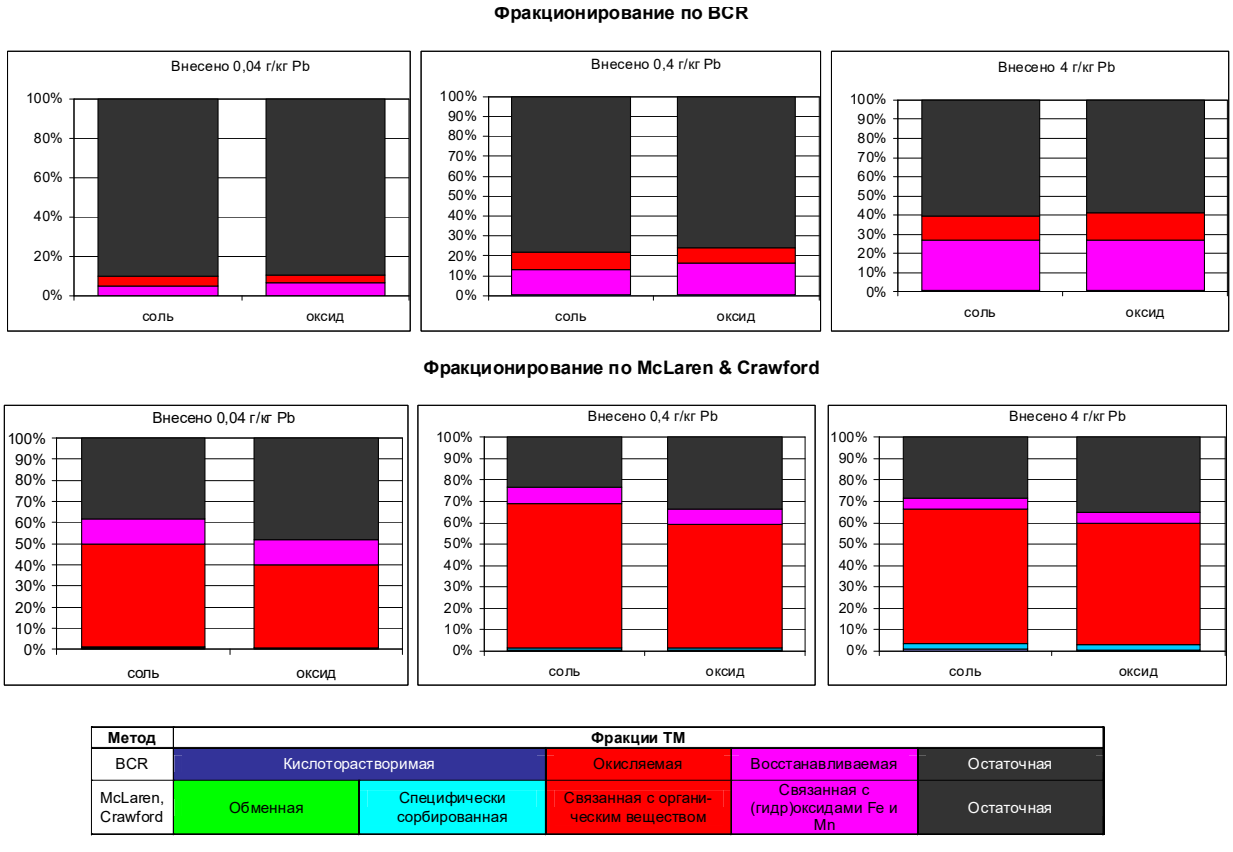

Рис. 9. Фракционный состав Pb в чернозёме выщелоченном, % от суммы фракций

Таким образом, из-за недостаточной селективности выделения фракций, сложностей при удерживании выделенных в раствор ионов ТМ от реадсорбции и возникающего при этом искусственного перераспределения ТМ по фракциям, фракционирование по BCR приводит к существенному занижению содержания фракции, связанной с органическим веществом и к существенному завышению содержания остаточной фракции и фракции, связанной с (гидр)оксидами железа и марганца. В дальнейшем изучение фракционного состава ТМ в почвах мы будем проводить, используя схему McLaren & Crawford.

На примере дерново-подзолистой почвы рассмотрим изменение фракционного состава ТМ при загрязнении нитратами и оксидами ТМ (рис. 10).

Для *цинка* характерно взаимодействие со всеми почвенными компонентами и минимальные различия фракционного состава при загрязнении почвы нитратом и оксидом. Это

говорит либо о хорошей растворимости, либо о быстрой трансформации оксида цинка в почве. Только в варианте с максимальным уровнем загрязнения оксидом мы видим несколько худшее извлечение цинка из почвы по сравнению с загрязнением нитратом. Таким образом, форма поступления цинка при загрязнении слабо влияет на последующую трансформацию и фракционный состав этого металла в почве.

Результаты определения фракционного состава *свинца* приводят нас к такому же выводу, однако этот элемент, имея большое сродство к органическому веществу, закрепляется почвой гораздо более прочно. Сравнивая фракционный состав ТМ в чернозёме выщелоченном и в дерново-подзолистой почве, можно сделать вывод, что утяжеление гранулометрического состава, увеличение содержания несиликатных соединений железа и гумуса приводят к более прочному закреплению ТМ в чернозёме (см. рис. 9 и 10).

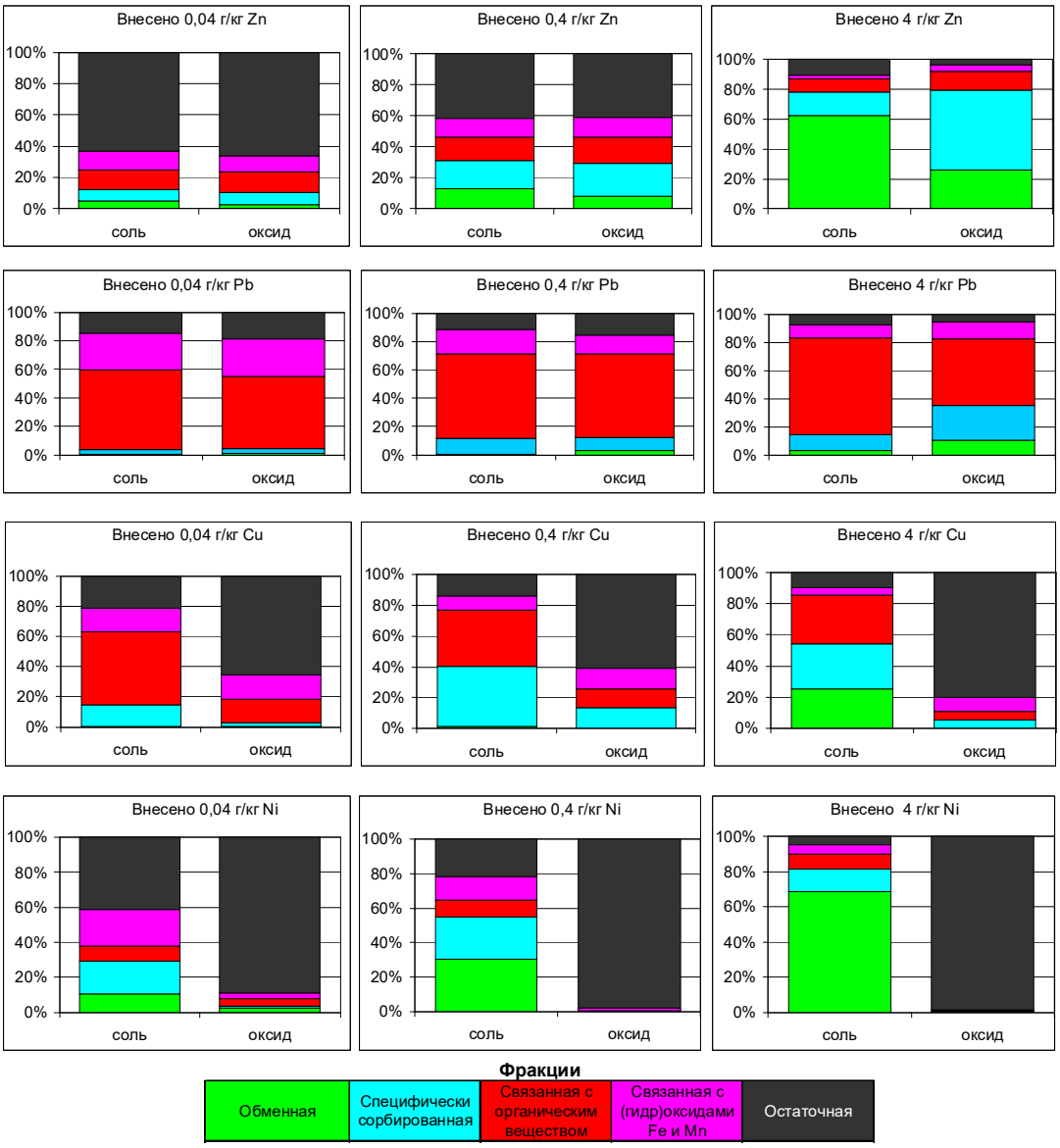

Рис. 10. Фракционный состав ТМ в дерново-подзолистой почве при внесении нитратов и оксидов ТМ, % от суммы фракций

При загрязнения почв *медью* и *никелем* мы видим, что их фракционный состав сильно зависит от формы поступления элемента. При загрязнении почв оксидами доля остаточной фракции Cu и особенно Ni выше, чем при загрязнении нитратами. Причины этого различны. В случае меди скорее всего это является следствием того, что её оксид является наименее растворимым из оксидов четырёх элементов, используемых в эксперименте и, таким обра-

зом, в наименьшей степени подвержен трансформации в почве. В случае никеля мы, вероятно, наблюдаем результат трансформации его оксида в крайне малорастворимые соединения α-$Ni(OH)_2$ и/или Ni-Al слоистых двойных гидроксидов (СДГ, LDH). Из четырёх изученных нами ТМ образование СДГ в наибольшей степени характерно именно для никеля (Scheidegger et al., 1998). Подтверждением этого является крайне низкая степень извлечения из почв, загрязнённых оксидом Ni, кислоторастворимых форм этого металла при том, что чистый оксид никеля хорошо растворим в 1 н. HNO_3.

Таким образом, форма поступления ТМ в почву при загрязнении может существенно влиять на формирование фракционного состава ТМ вследствие различий в растворимости и способности к трансформации в почве техногенных соединений.

Глава 5. Формы соединений ТМ в почвах ЮВАО г. Москвы

Территория г. Москвы в настоящее время не подвержена воздействию таких мощных источников загрязнения ТМ, как металлургические предприятия. Однако за длительное время существования городские почвы накопили в себе загрязняющие вещества от множества различных источников, что, совместно с другими видами антропогенного воздействия, повлияло на формирование городских почв.

На основе статистического анализа результатов определения **валового содержания ТМ** можно сделать выводы о возможном загрязнении почв, не прибегая к использованию ПДК и ОДК, которых нет для многих элементов. О загрязнении свидетельствует несимметричное расположение центральных квартилей, смешение медианы относительно их центра. Наиболее это характерно для Cr, Zn, Ba, Ag, Cd, в меньшей степени – для V, Mn, Co, Ni, Cu, Sr, Mo, Sb, Pb, Th (рис. 11).

В почвах ЮВАО наиболее часто встречаются повышенные содержания Zn, Pb, Cu, реже – V, Cr, Mn, Co, Ni, Cd. Такие элементы, как Sr, Mo, Ag, Sb, Ba, Hg, Tl, Th и U в основном содержатся в почвах ЮВАО в количествах, соответствующих почвам Европейской равнины, сформированным на осадочных породах (Богатырёв и др., 2003), за исключением небольшого числа случаев, когда их содержание существенно выше. Это связано, скорее всего, со случайными факторами, так как на территории округа отсутствуют мощные стационарные источники загрязнения почв этими металлами.

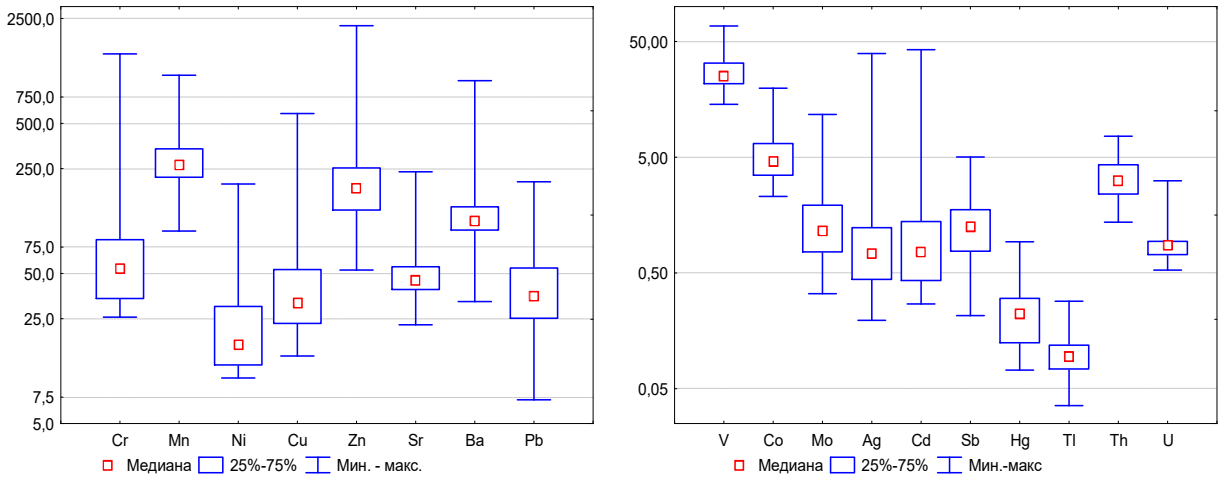

Рис. 11. Валовое содержание ТМ в почвах ЮВАО г. Москвы, мг/кг

Содержание **кислоторастворимых форм ТМ в** почвах ЮВАО сильно варьирует от достаточно низких до очень высоких, в несколько раз превышающих ПДК для валового содержания. Однако очень высокие содержания не являются для почв ЮВАО характерными. Это видно на рисунке 12, где показаны значения медианы, верхнего и нижнего квартиля а также максимальное и минимальное значения содержания ТМ в 1 н. азотнокислой вытяжке.

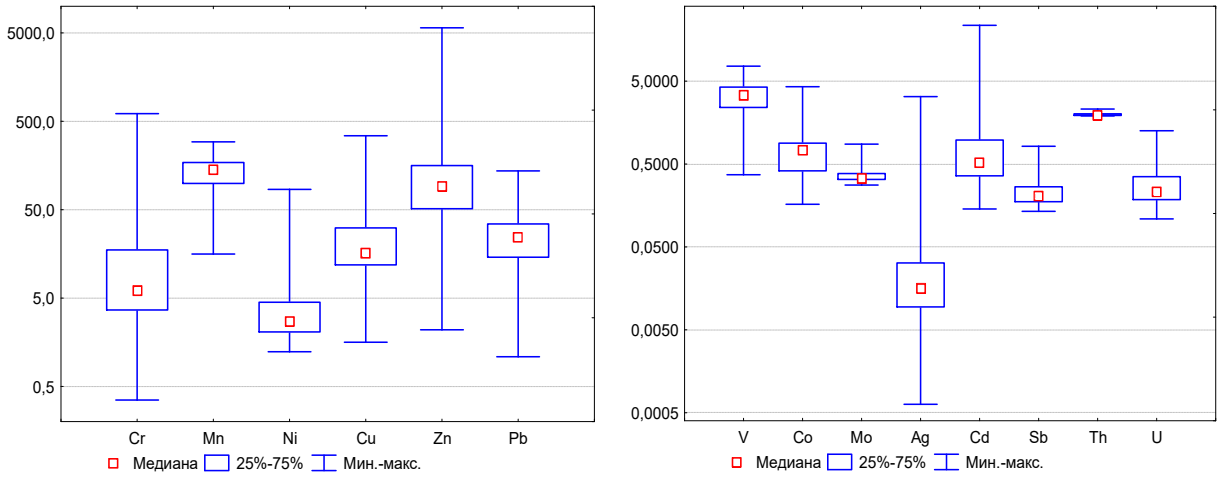

Рис. 12. Содержание кислоторастворимых форм ТМ в почвах ЮВАО г. Москвы, мг/кг

Доля кислоторастворимых форм ТМ от валового содержания для разных элементов различна и возрастает в ряду: Cd > Pb > Zn > Cu > Th, Mo > Mn > U > Ni > Cr > Co > Sb, V > Ag. Средние доли кислоторастворимых форм U, Ni, Cr, Co, Sb, V составляют 20-40% от их валового содержания, а для Mn, Cu, Zn, Mo, Cd, Pb и Th они составляют более 50%. В совокупности с сильным варьированием и с высоким уровнем содержания кислоторастворимых форм это позволяет сделать вывод о том, что в почвах ЮВАО велика доля техногенных соединений марганца, меди, цинка, молибдена, кадмия и свинца.

По содержанию **подвижных форм** ТМ в почвах ЮВАО составляют следующий ряд: Cd (98%) > Zn (72%) >> Mn (36%) > Pb (26%) > Ni (19%) > Cu (14%) > Co (8%) > Cr (6%) > V (2%). В скобках указана средняя доля подвижных форм от валового содержания элемента. Для всех элементов, кроме ванадия, наблюдается существенное превышение доли подвижных форм над средними величинами, полученными для незагрязнённых почв основных зональных типов (Пляскина, 2007).

Для хрома, марганца, кобальта, никеля, меди, цинка, кадмия и свинца существует тесная корреляционная зависимость между валовым содержанием и содержанием в 1 н. азотнокислой вытяжке, а для никеля, меди, цинка, кадмия и свинца – также между валовым содержанием и количеством подвижных форм.

Фракционный состав ТМ в почвах ЮВАО представлен в табл. 3. Для V, Co, Cr и Ni характерна большая доля прочно связанных с почвой фракций – остаточной и связанной с (гидр)оксидами Fe и Mn. Доля фракций этих элементов, связанных с органическим веществом, существенно ниже, что отражает их лучшее сродство к минеральным почвенным компонентам.

Свинец закрепляется в почве достаточно прочно, взаимодействуя и с минеральными, и с органическими компонентами. Доля специфически сорбированного свинца невелика, а обменный свинец отсутствует вообще. Характер взаимодействия меди с почвой схож со свинцом, однако медь в меньшей мере входит в состав остаточной фракции: для свинца – эта фракция составляет в среднем 40-60%, а для меди – 20-25%.

Особенностью Zn и Cd является их слабое закрепление в почве, причём значительная часть кадмия поглощена почвой обменно, т.е. является легкоподвижной. Доля Zn и Cd в составе остаточной фракции составляет, в среднем, около 20-25%, а в составе непрочно связанных (обменная плюс специфически сорбированная) фракций – 20-40%.

Доля фракции Zn, связанной с органическим веществом, возрастает при увеличении содержания в почве гумуса. При низком уровне загрязнения доля Cu, связанной с органическим веществом, меньше, чем при более высоких уровнях загрязнения, а доля Cu, связанной с железистыми минералами – больше. В почвах с наибольшим содержанием Cr доля его фракции, связанной с (гидр)оксидами Fe и Mn, больше, чем при более низких уровнях загрязнения, а доля остаточной фракции меньше. Таким образом, при загрязнении почв ЮВАО

медь преимущественно закрепляется в почве за счет взаимодействия с органическим веществом, а хром – с железистыми минералами. В почвах с наиболее высоким уровнем загрязнения ТМ наблюдается увеличение доли специфически сорбированного никеля.

При достаточно сильном загрязнении почв различные ТМ начинают конкурировать между собой за взаимодействие с теми или иными реакционными центрами (Пляскина, Ладонин, 2005), при этом доля прочно связанных соединений наименее конкурентоспособного элемента снижается, что мы и наблюдаем для никеля. В менее загрязнённых почвах и для других ТМ увеличения доли непрочно связанных соединений не наблюдалось. Это свидетельствует о том, что в исследованных почвах ещё не достигнут такой высокий уровень загрязнения, при котором способность почвы прочно связывать ионы ТМ будет полностью исчерпана.

Таблица 3. **Фракционный состав ТМ в почвах ЮВАО, % от суммы фракций**

Обменная фракция								
Элемент	**V**	**Cr**	**Co**	**Ni**	**Cu**	**Zn**	**Cd**	**Pb**
Среднее	0,00	0,14	0,54	1,04	0,18	0,70	2,25	0,00
Ст. откл.	0,00	0,06	0,29	0,53	0,12	1,09	1,60	0,00
Медиана	0,00	0,15	0,48	0,93	0,15	0,33	1,71	0,00
Максимум	0,00	0,24	1,05	2,51	0,68	5,99	6,41	0,00
Минимум	0,00	0,01	0,08	0,21	0,05	0,08	0,51	0,00
Специфически сорбированная фракция								
Среднее	0,72	0,84	4,46	7,19	4,00	31,98	30,41	2,38
Ст. откл.	0,83	0,67	3,38	5,20	5,49	11,79	13,46	1,85
Медиана	0,56	0,68	3,84	6,00	2,73	30,01	28,58	1,86
Максимум	5,07	3,84	19,70	30,51	33,84	71,14	72,54	7,98
Минимум	0,05	0,09	0,43	2,87	0,61	8,58	9,28	0,41
Фракция, связанная с органическим веществом								
Среднее	7,71	12,54	8,46	3,72	32,03	21,31	33,12	27,81
Ст. откл.	2,47	7,60	2,84	2,02	6,21	7,97	12,44	10,41
Медиана	7,72	11,16	8,34	3,26	31,97	20,45	30,97	28,35
Максимум	12,85	36,12	14,68	9,56	47,19	42,34	57,51	48,90
Минимум	2,12	1,06	2,17	1,05	20,04	7,83	7,99	9,26
Фракция, связанная с (гидр)оксидами Fe и Mn								
Среднее	26,16	20,48	37,80	27,40	41,33	20,93	7,82	20,71
Ст. откл.	6,96	9,53	7,39	6,51	7,28	7,23	3,46	10,36
Медиана	25,92	18,68	37,48	26,26	41,19	19,90	7,89	19,99
Максимум	41,69	48,47	54,27	39,99	55,49	37,70	14,81	45,73
Минимум	13,29	6,08	18,86	14,50	23,07	10,89	1,34	2,27
Остаточная фракция								
Среднее	65,41	66,00	48,73	60,64	22,46	25,07	26,40	49,10
Ст. откл.	7,60	13,80	8,44	10,89	7,09	10,16	14,31	15,86
Медиана	64,58	68,19	49,18	62,77	22,21	23,90	22,99	47,21
Максимум	84,41	90,26	67,61	77,32	36,64	60,48	76,25	82,48
Минимум	50,37	39,15	32,15	31,97	7,73	9,32	5,09	22,50

Глава 6. ТМ в почвах зоны воздействия Череповецкого металлургического комбината

Череповецкий промышленный район (Вологодская обл.) является территорией, испытывающей сильное техногенное воздействие. Мощнейшим источником аэротехногенного загрязнения является Череповецкий металлургический комбинат (ЧерМК) ОАО «Север-

сталь». Несмотря на то, что почвы этого района неоднократно исследовались, до настоящего времени не было изучено возможное их загрязнение большим набором химических элементов. Это не позволяет в полной мере оценить особенности и степень воздействия техногенного загрязнения на окружающую среду и является, по образному выражению В. Б. Ильина, типичным примером «теневой экологии».

Цель исследования – выявить и изучить особенности загрязнения почв, находящихся на различном расстоянии от ЧерМК, максимально возможным при использовании метода ИСП-МС набором ТМ. Задачи исследования: изучить основные химические свойства почв зоны воздействия ЧерМК; определить валовое содержание ТМ в почвах; определить содержание кислоторастворимых форм ТМ в почвах; определить фракционный состав ТМ методом последовательного фракционирования; на основе изменений валового содержания и содержания кислоторастворимых форм ТМ, степени извлечения кислоторастворимых форм ТМ и фракционного состава ТМ выявить поступление в почву техногенных соединений ТМ, связанных с выбросами ЧерМК.

Валовое содержание ТМ. Исследуемые почвы подвержены загрязнению значительно большим набором химических элементов, чем считалось ранее. Интенсивность поступления элементов на поверхность почв с техногенными выбросами различна. Увеличение содержания свинца прослеживается вплоть до третьего разреза, однако это может быть связано с последствиями многолетнего воздействия на почвы продуктов сгорания применявшегося ранее этилированного бензина (см. гл. 7). На расстоянии до 3 км от источника загрязнения (в первых двух разрезах) наблюдается существенное увеличение содержания в почве не только хорошо изученных элементов (Fe, Zn, Cd, Sn, Pb), но и Sc, Sb, Te и Ta. Проникновение вглубь почвенного профиля до горизонта B или C, в наиболее загрязнённых почвах наблюдается для Sc, Fe, Zn, Pb.

Почва разреза Ч1, классифицированная нами как индустризём, сильно отличается от остальных по своим химическим свойствам. В ней наблюдается существенное увеличение содержания Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Nb, Mo, Cd, Sn, Sb, Te, Ta, W, Au, Pb по сравнению с почвами, более удаленными от источника загрязнения.

Содержание кислоторастворимых форм большинства ТМ существенно возрастает вблизи источника загрязнения. Степень извлечения кислоторастворимых форм Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Hf, W, Re, Tl, Pb, Th, U существенно увеличивается в наиболее загрязнённых почвах первого или первых двух разрезов.

Фракционный состав ТМ. Сравнение результатов определения фракционного состава ТМ в почвах показывает, что для V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Mo, Cd, Sb и Pb наблюдается чётко выраженное увеличение абсолютного содержания некоторых фракций вблизи источника загрязнения. По соотношению фракций и по заметному увеличению в почвах вблизи источника загрязнения доли фракции, связанной с (гидр)оксидами Fe и Mn, а также по уменьшению доли остаточной фракции в одну группу можно объединить V, Cr, Mn, Co и Ni (рис. 13). Эти элементы, являясь сидерофилами, обладают в почвах близкими свойствами, а также сопутствуют железу при его производстве.

Цинк по фракционному составу отличается от рассмотренных выше элементов большей долей специфически сорбированной и связанной с органическим веществом фракций (рис. 13). Так как одним из видов продукции ЧерМК является оцинкованный прокат, высокое содержание цинка в почвах вблизи источника загрязнения вполне ожидаемо. Фракционный состав кадмия (рис. 13) похож на фракционный состав цинка с той лишь разницей, что доля фрации, связанной с (гидр)оксидами Fe и Mn, у этого элемента заметно меньше.

Фракционный состав меди (рис. 13) характеризуется лишь небольшим увеличением доли остаточной фракции в наиболее загрязнённой почве. Подобную ситуацию можно объяснить высокой степенью трансформации техногенных соединений меди при сравнительно небольшом уровне техногенной нагрузки, при которой медь из состава техногенных соединений поглощается и удерживается почвой по тем же механизмам и теми же реакционными центрами, что и медь, унаследованная от почвообразующей породы.

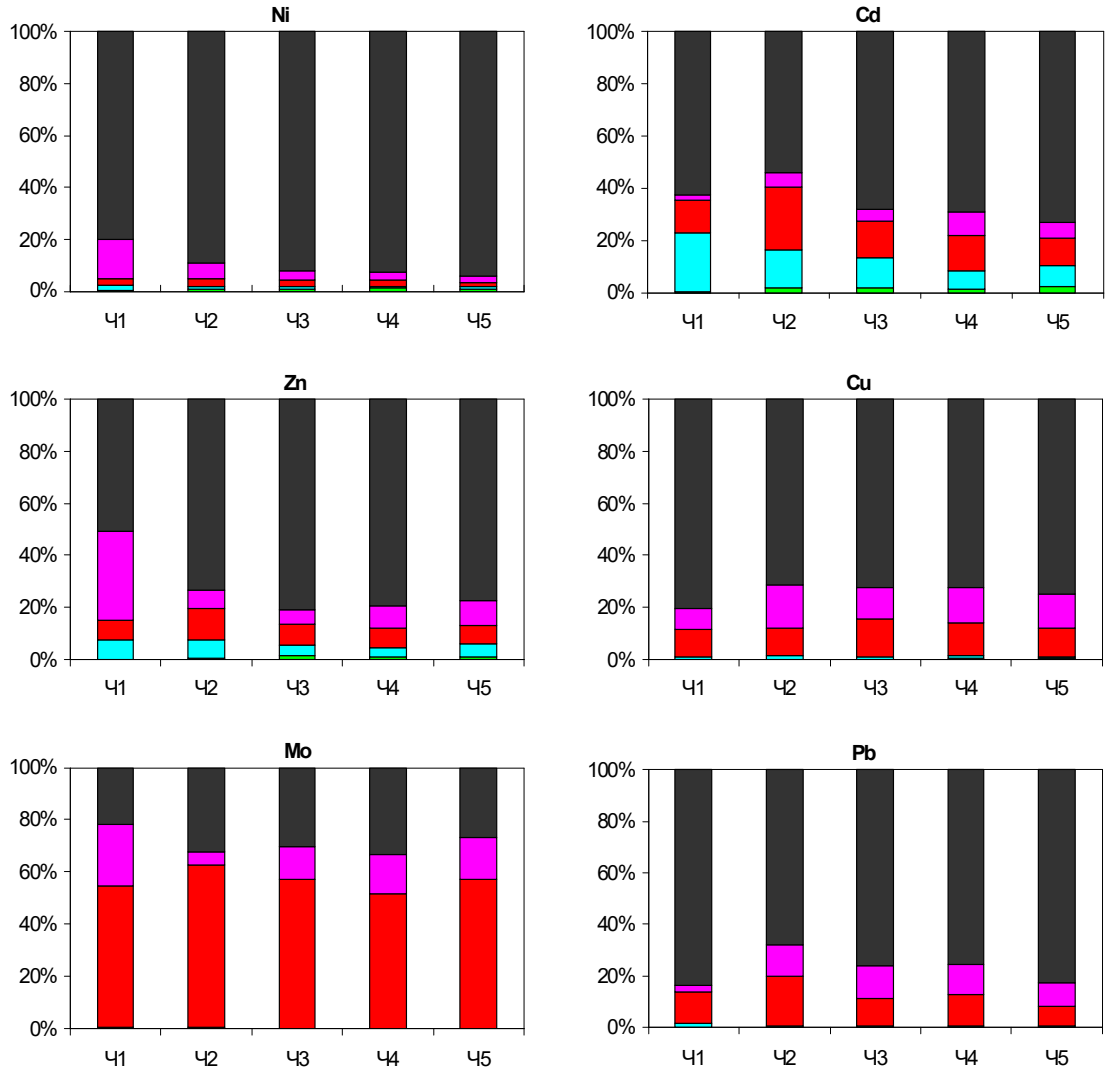

Рис. 13. Фракционный состав некоторых ТМ в почвах зоны воздействия ЧерМК (в % от суммы фракций). Условные обозначения см. на рис. 10. Ч1-Ч5 – номера разрезов.

Мышьяк, селен и молибден, как представители анионогенных элементов, имеют фракционный состав, существенно отличающийся от фракционного состава остальных рассмотренных нами катионогенных ТМ (рис. 13). Обращает на себя внимание высокая доля фракции As, Se и Mo, связанной с органическим веществом. Однако это связано не с высоким сродством к гумусу, а с более лёгким переходом этих элементов в щелочной экстрагирующий раствор, в отличие от катионогенных ТМ, для которых характерно преимущественное растворение в растворах кислот.

Фракционный состав сурьмы и свинца в исследуемых почвах весьма схож, что отражает близость химических свойств этих *p*-элементов. Однако, гораздо более сильное загрязнение почв свинцом наносит свой отпечаток: изменения фракционного состава, заключающиеся в увеличении содержания и доли фракций, менее прочно связанных с почвой, чем остаточная, прослеживаются для свинца в первых трёх разрезах, а для сурьмы – только лишь в первом. Кроме того, доля фракции, связанной с (гидр)оксидами Fe и Mn, у сурьмы выше.

Глава 7. Изотопный состав свинца в почвах и его использование для изучения особенностей техногенного загрязнения почв свинцом

Свинец является распространенным загрязняющим веществом, увеличенное содержание которого особенно характерно для почв районов добычи и переработки руд цветных ме-

таллов, а также городских территорий. Поступление свинца в почву в настоящее время связано с выплавкой металлов и сжиганием твёрдого топлива. Существенный вклад в загрязнение почв свинцом до недавнего времени вносила эксплуатация автомобилей на бензине, содержащем тетраэтилсвинец. Несмотря на то, что в России использование этилированного бензина в качестве автомобильного топлива запрещено с 2002 г, свинец, поступивший в почву в прошлые годы, остаётся в ней прочно закреплённым с минеральными и органическими почвенными компонентами.

Свинец имеет четыре стабильных изотопа с массовыми числами 204, 206, 207 и 208. Из четырёх изотопов три (^{206}Pb, ^{207}Pb и ^{208}Pb) являются радиогенными, представляя собой конечные продукты распада ^{238}U, ^{235}U и ^{232}Th соответственно. Так как уран, торий и свинец имеют различное геохимическое поведение, время полураспада и содержание в земной коре, изотопный состав свинца природных объектов может существенно различаться в зависимости от их возраста и места происхождения. Это отличает свинец от других нерадиоактивных ТМ, либо моноизотопных, либо имеющих независимый от происхождения постоянный изотопный состав. Определение изотопного состава различных форм соединений свинца в почве, будучи высокочувствительным, открывает принципиально новые возможности для выявления и идентификации источников поступления в почву техногенных соединений свинца.

Изотопный состав свинца в почвах, не испытывающих локального техногенного воздействия, изучали на примере почв ГПЗ «Кологривский лес» им. М. Г. Синицына (Костромская обл.). Почвы, территорий, удалённых на значительное расстояние от мощных техногенных источников загрязнения ТМ, могут подвергаться воздействию атмосферных выпадений в результате регионального или глобального атмосферного переноса загрязняющих веществ. На фоне природного варьирования содержания ТМ в почвах, прибавку, связанную с этими выпадениями, трудно выявить только лишь на основе определения содержания ТМ в почвах. Различия в изотопном составе свинца, унаследованного от почвообразующих пород, и свинца в составе техногенных атмосферных выпадений, легко могут быть обнаружены при анализе методом ИСП-МС.

На рис. 14 показано содержание различных форм соединений свинца и его изотопный состав (на примере отношения ^{206}Pb/^{207}Pb) в горизонтах иллювиально-железистого подзола разреза К1.

Различия в изотопном составе свинца горизонтов исследованных почв проявляются в разной степени в зависимости от того, какие формы соединений рассматриваются. Для валового свинца существенное изменение изотопного состава наблюдается только в поверхностном горизонте. Снижение отношения ^{206}Pb/^{207}Pb свидетельствует о загрязнении почв свинцом, связанным с глобальным атмосферным переносом загрязняющих веществ техногенного происхождения (Bacon et al., 1995; Bacon, Dinev, 2005; Gulson et al., 1995; Haack et al., 2005; Wilcke et al., 2001).

Кислоторастворимый и подвижный свинец демонстрируют более сильное изменение изотопного состава, затрагивающее и более глубокие горизонты (рис. 14). Это связано с тем, что доля техногенных соединений ТМ в азотнокислых и ацетатно-аммонийных вытяжках выше, чем при определении валового содержания в слабозагрязнённых почвах.

На рис. 15 показан фракционный состав свинца в горизонтах торфянисто-подзолистой почвы разреза К3, а на рис. 16 –изотопный состав свинца в соответствующих фракциях. В условиях отсутствия интенсивного техногенного загрязнения фракционный состав соединений ТМ в первую очередь определяется составом и свойствами почвообразующих пород и особенностями почвенных процессов. В горизонтах подстилки ожидаемо велика доля фракции Pb, связанного с органическим веществом, в минеральных горизонтах возрастает роль фракций свинца, прочно связанных с минеральными почвенными компонентами.

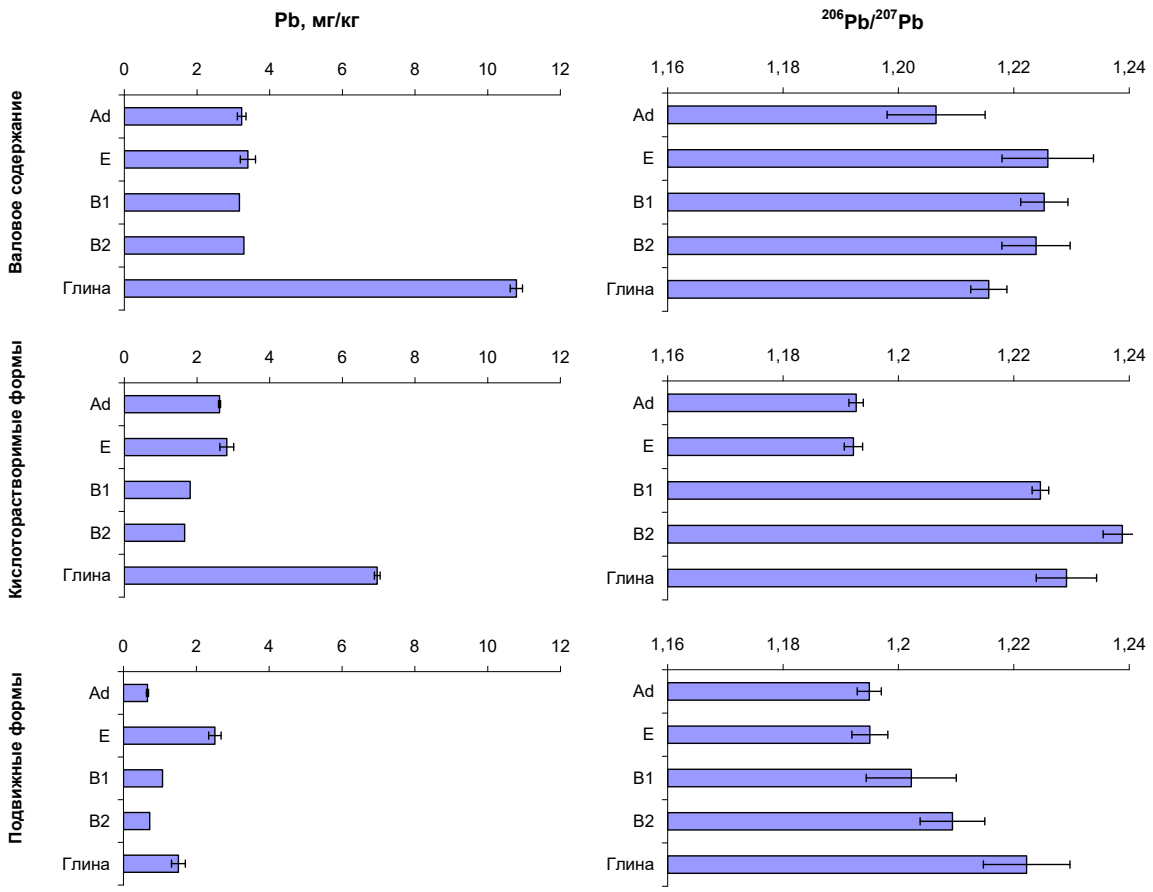

Рис. 14. Формы соединений и изотопный состав свинца в иллювиально-железистом подзоле разреза К1.

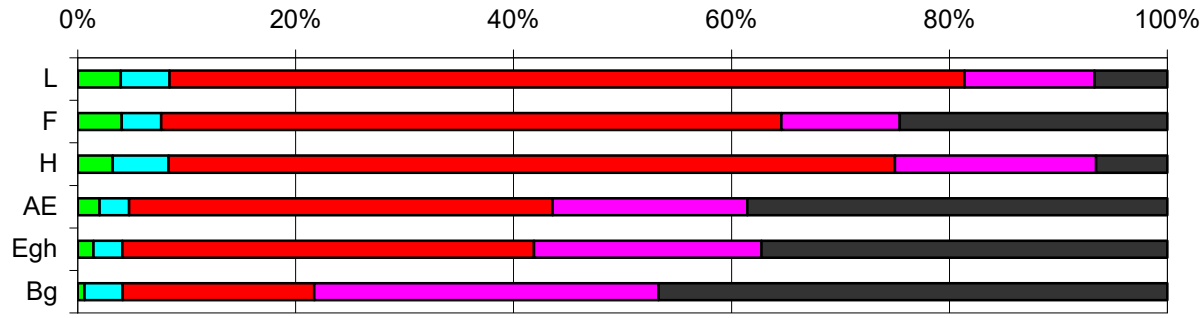

Рис. 15. Фракционный состав свинца в торфянисто-подзолистой почве разреза К3, % от суммы фракций. Условные обозначения – см. рис. 10.

Результаты определения изотопного состава фракций свинца в этой почве показывают (рис. 16), что все полученные нами величины отношения $^{206}Pb/^{207}Pb$ можно отнести к одной из двух групп. Для первой группы (соответствующей преимущественно литогенному свинцу) характерны высокие значения $^{206}Pb/^{207}Pb$, составляющие 1,18-1,23, а для второй группы – более низкие значения, составляющие 1,15-1,18

Низкие значения отношения $^{206}Pb/^{207}Pb$ наблюдаются для всех фракций свинца в горизонтах подстилки. По литературным данным (Weiss et al., 1999), низкие значения отношения $^{206}Pb/^{207}Pb$ на территории Европы типичны для свинца в составе атмосферных выпадений, имеющих преимущественно техногенное происхождение.

Свинец, определяемый в составе наименее прочно связанных с почвой обменной и специфически сорбированной фракций, способен перемещаться по всему профилю почвы и

имеет преимущественно техногенное происхождение. Свинец более прочно связанных с почвой фракций в нижних минеральных горизонтах почвы имеет преимущественно литогенное происхождение.

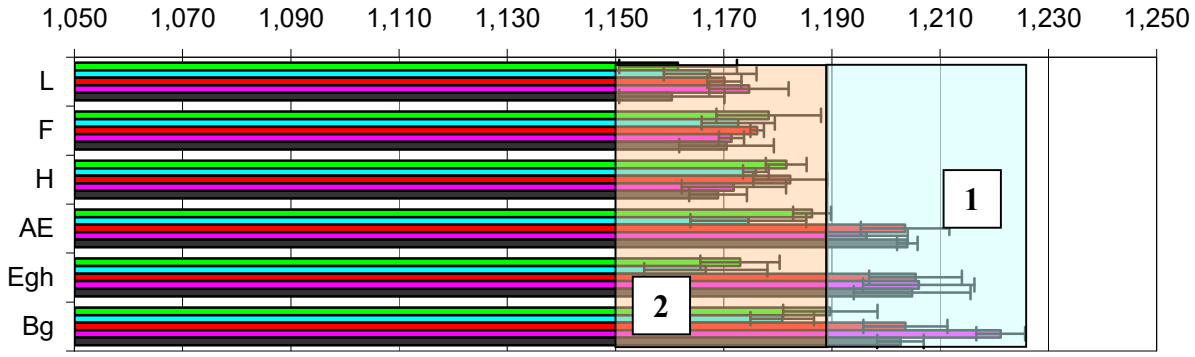

Рис. 16. Отношение $^{206}Pb/^{207}Pb$ в торфянисто-подзолистой почве разреза К3.
Условные обозначения – см. рис. 10.
1 – область преимущественно литогенного свинца. 2 – область преимущественно техногенного свинца.

Изотопный состав свинца в почвах ЮВАО г. Москвы. При отсутствии крупных металлургических производств современное загрязнение территории мегаполиса ТМ характеризуется малой интенсивностью поступления загрязняющих веществ на поверхность. Основными источниками загрязнения почвы из атмосферы являются в этом случае тепловые электростанции и другие предприятия, осуществляющие сжигание твёрдого топлива. При этом почвы могут испытывать воздействие сразу нескольких источников загрязнения, расположенных в пределах городской территории.

Содержание свинца в исследованных почвах в целом невелико (рис. 11, 12), за исключением нескольких проб с очень высоким валовым содержанием или содержанием подвижных форм. Превышение ОДК для почв лёгкого гранулометрического состава наблюдается в тринадцати пробах из 36-и. Превышение ПДК подвижных форм свинца имеет место в девятнадцати пробах.

Зависимость изотопного состава свинца от валового содержания выражена слабо и проявляется лишь для отношения $^{206}Pb/^{207}Pb$, которое снижается мере увеличения валового содержания свинца в почве. Данная зависимость отражает поступление в почву техногенного свинца и хорошо согласуется с литературными данными. Однако из-за смешивания в почве техногенных соединений свинца от разных источников и свинца литогенного происхождения изотопный состав валового свинца оказывается малоинформативным для изучения особенностей загрязнения почв этим элементом.

Изменение изотопного состава кислоторастворимого и особенно подвижного свинца в зависимости от его содержания в почве выражено гораздо более отчётливо. Это установлено для отношений $^{206}Pb/^{207}Pb$ и $^{208}Pb/^{204}Pb$. Так как доля техногенных соединений свинца возрастает в ряду валовое содержание < кислоторастворимые формы < подвижные формы, можно сделать вывод, что изотопный состав последних двух форм соединений лучше отражает изотопный состав свинца, поступающего в почву при загрязнении. На рис. 17 показана зависимость отношения $^{208}Pb/^{204}Pb$ от содержания свинца в почве. По мере увеличения количества подвижного свинца происходит резкое изменение отношения $^{208}Pb/^{204}Pb$. Менее выражено изменение этого отношения для кислоторастворимого свинца, а для валового свинца эта зависимость не наблюдается из-за разбавления техногенного свинца литогенным и смешения в почве свинца от различных источников загрязнения.

Для выявления источников загрязнения почв ЮВАО свинцом, провели определение изотопных отношений свинца в почвах и других объектах, связанных с почвой потоками вещества. Так как нами выявлено, что наибольшие различия в изотопном составе в почвах

ЮВАО связаны с изменением доли изотопа ^{208}Pb, выявление источников загрязнения проводили в координатах $^{208}Pb/^{204}Pb$ – $(^{206}Pb+^{207}Pb)/^{204}Pb$ (рис. 18). Такой выбор координат обусловлен тем, что изменение доли свинца ториевого происхождения будет сказываться на суммарной доле обоих изотопов свинца уранового происхождения сильнее, чем на каждом из них в отдельности.

На рис. 18 чётко видно, что изотопный состав валового почвенного свинца формируется под влиянием трёх основных факторов – изотопного состава свинца, унаследованного от почвообразующих пород и двух основных источников загрязнения почв исследуемой территории – выбросов ТЭЦ и других предприятий, сжигающих твёрдое топливо, и продуктов сгорания этилированного бензина.

Изотопный состав валового почвенного свинца сходен с изотопным составом «бензинового» свинца. Это говорит о том, что свинец, поступавший в почвы ЮВАО в большом количестве в период использования этилированного бензина, прочно закрепился и продолжает оставаться там до сих пор.

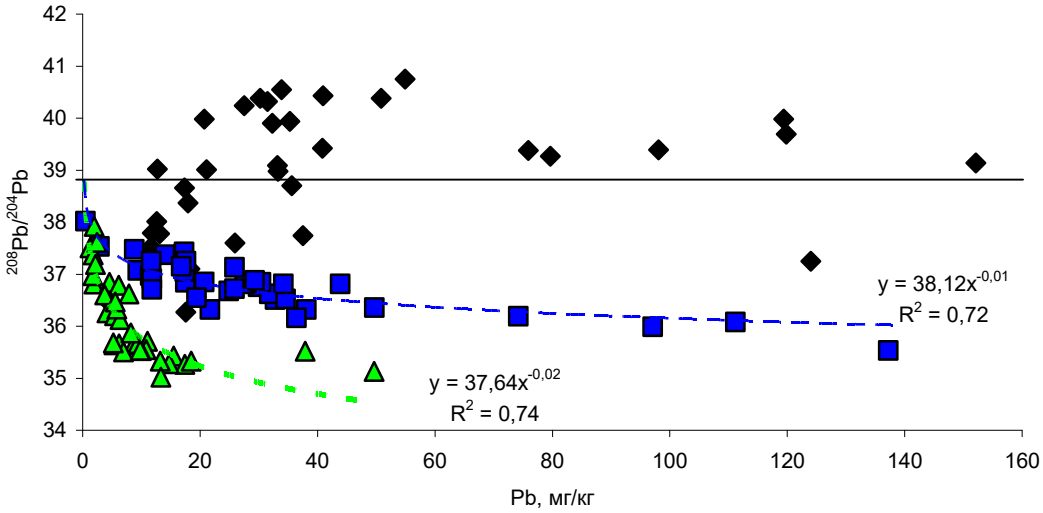

Рис. 17. Зависимость отношения $^{208}Pb/^{204}Pb$ от содержания свинца в почвах ЮВАО.
◆ Валовой свинец
■ Кислоторастворимый свинец
▲ Подвижный свинец

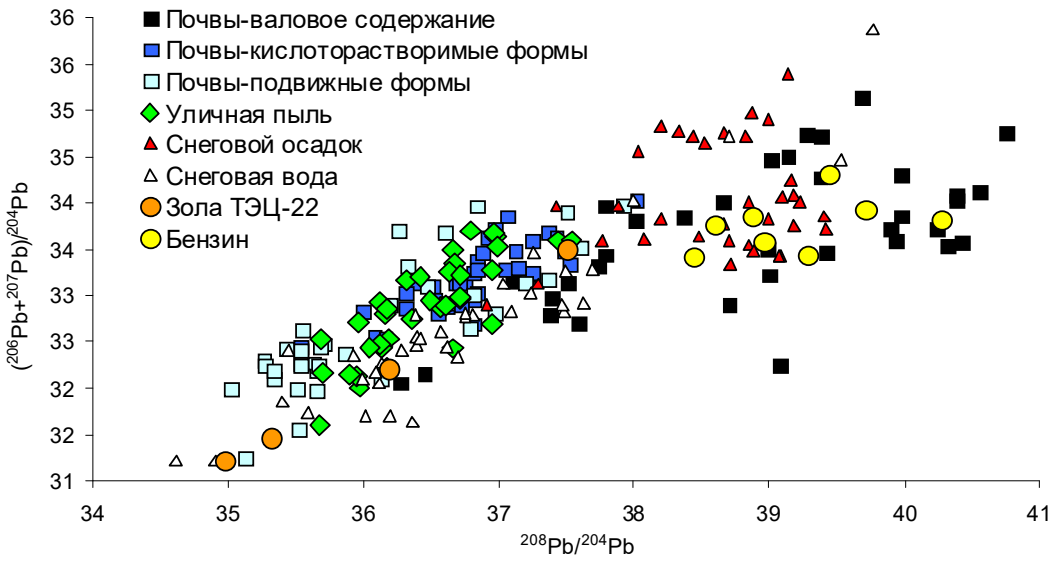

Рис. 18. Изотопный состав свинца различных объектов ЮВАО г. Москвы.

Изотопный состав кислоторастворимого и подвижного свинца существенно отличается от изотопного состава валового свинца почв и приближается к изотопному составу свинца из золы ТЭЦ. Скорее всего, свинец из золы ТЭЦ представлен соединениями, менее устойчивыми к воздействию 1 н. HNO_3 и ААБ, чем «бензиновый» свинец. Это может также быть связано с тем, что свинец из золы ТЭЦ входит в состав современных непрекращающихся атмосферных выпадений (преимущественно оксидов), не успевших пройти полную трансформацию в соединения, характерные для почв (этому препятствует, например, щелочная реакция городских почв), тогда как свинец из состава этилированного бензина за долгие годы его использования успел прочно закрепиться в почве.

Изотопный состав свинца уличной пыли приближается к изотопному составу подвижного свинца и золы ТЭЦ. Это свидетельствует, что в составе уличной пыли концентрация современных атмосферных выпадений выше, чем в поверхностном слое почвы, где они сильнее разбавляются почвенной массой. Поэтому уличную пыль можно рассматривать в качестве удобного объекта для мониторинга химического загрязнения городской среды, например, в тех случаях, когда невозможно провести анализ снега.

Изотопный состав свинца снеговой воды из всех исследованных объектов ближе всего к изотопному составу свинца из золы ТЭЦ. Таким образом, в зимний период, когда выбросы ТЭЦ максимальны, они являются основным источником современного поступления свинца на территорию ЮВАО. По результатам определения изотопного состава свинца уличной пыли видно, что и в остальные периоды года ситуация качественно не изменяется. Изотопный состав свинца нерастворимого снегового остатка приближается к составу валового почвенного свинца. Вероятно, это связано с попаданием в толщу снега почвенных частиц как при отборе проб, так и в результате влияния различных природных и антропогенных факторов (например, уборки улиц).

Изотопный состав свинца в почвах зоны воздействия ЧерМК. ЧерМК – один из мощнейших источников загрязнения почв ТМ центра европейской территории России. Свинец, хотя и не является продуктом производства данного предприятия, присутствует в составе вещества выбросов и в значительных количествах поступает в почвы окружающей завод территории (см. гл. 6). Помимо ЧерМК, поступление свинца в эти почвы может быть связано с деятельностью других городских промышленных предприятий и ТЭЦ. Кроме того, в почвах остаётся аккумулированным большое количество свинца, поступившего туда до прекращения использования этилированного бензина. Изучение изотопного состава свинца в почвах зоны воздействия ЧерМК позволяет выявить источники загрязнения почв этим элементом.

Валовое содержание свинца, также как и содержание его кислоторастворимых и подвижных форм закономерно уменьшается по мере удаления от источника загрязнения, а также вглубь по профилю (см. гл. 6). Является ли ЧерМК единственным источником загрязнения почв свинцом? Удаляясь от ЧерМК в северном направлении, мы одновременно удаляемся и от других возможных источников загрязнения почв свинцом, расположенных в городской черте. Для ответа на этот вопрос изучали изменение изотопных отношений в зависимости от содержания свинца в почве (рис. 19).

В отличие от случаев, рассмотренных выше, зависимость отношения $^{208}Pb/^{207}Pb$ от содержания свинца для подвижных и кислоторастворимых форм является разнонаправленной. Это связано с проявлением совместного воздействия на почву как минимум двух источников загрязнения свинцом, различающихся по его изотопному составу. Вследствие этой разнонаправленности, а также из-за низкой доли подвижных форм свинца от его валового содержания зависимость отношения $^{208}Pb/^{207}Pb$ от валового содержания свинца отсутствует. Экстраполяция зависимостей в область высоких концентраций свинца показывает, что отношение $^{208}Pb/^{207}Pb$ кислоторастворимого свинца будет приближаться к величине, характерной для валового свинца, а отношение для подвижного свинца будет всё больше отличаться от этой величины. Таким образом, техногенный свинец, переходящий в азотнокислую вытяжку, является основным источником увеличения содержания свинца в почве.

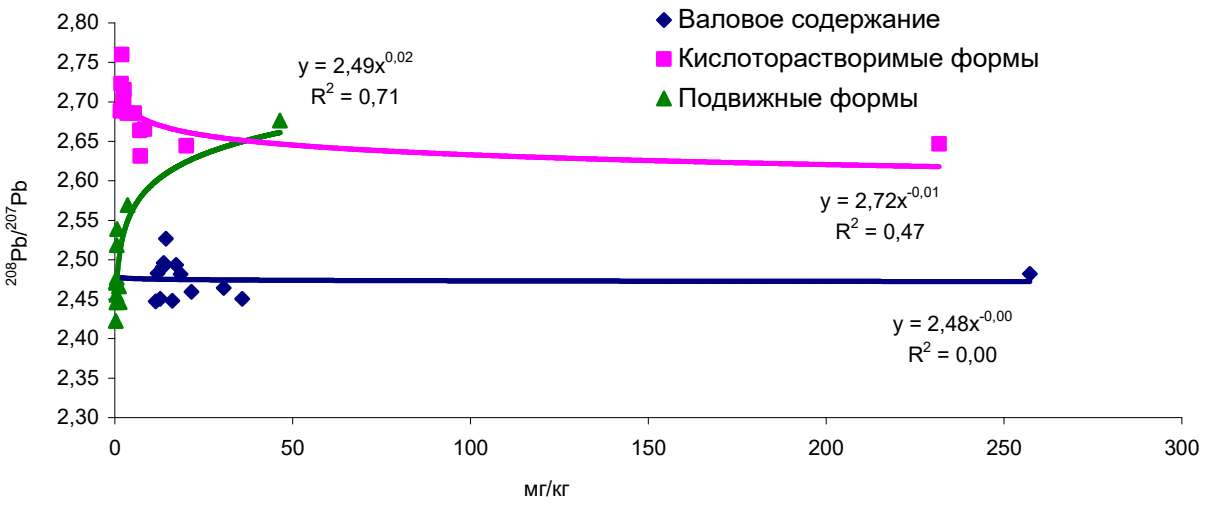

Рис. 19. Зависимость отношения $^{208}Pb/^{207}Pb$ от содержания свинца в почвах зоны воздействия ЧерМК

Поскольку в азотнокислую вытяжку переходит значительное количество свинца, которое снижается по мере удаления от ЧерМК, будем считать, что этот свинец поступает в почву от основного источника загрязнения – Череповецкого металлургического комбината. Более подвижный свинец с другим изотопным составом, извлекаемый ААБ, может поступать в почву вместе с золой, образующейся в результате сжигания каменного угля на различных предприятиях Череповца, в том числе на ТЭЦ. По нашим данным (Ладонин, Пляскина, 2009), отношение $^{208}Pb/^{207}Pb$ в пробах каменноугольной золы из золошлакоотвала московской ТЭЦ-22 колеблется от 2,42 дл 2,46, что вполне соответствует изотопному составу подвижного свинца в исследуемых почвах.

Глава 8. Лантаноиды в почвах

К лантаноидам (Ln) относят лантан, церий, празеодим, неодим, самарий, европий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий и лютеций – всего 15 элементов. Прометий, также относящийся к лантаноидам, не имеет стабильных изотопов и в земной коре не встречается. Вместе с иттрием и скандием – другими элементами побочной подгруппы 3-й группы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева, лантаноиды относят к группе редкоземельных элементов (РЗЭ). В силу своих особых химических свойств, уровней содержания и особенностей накопления в почвах, использования, методов определения лантаноиды обычно рассматривают как обособленную от других ТМ группу элементов.

В настоящее время масштабы использования лантаноидов человеком увеличиваются быстрыми темпами. Возрастает добыча руд, производство металлов и содержащих их изделий, что неизбежно приводит к усилению техногенного загрязнения почв этими элементами.

Почвы зоны воздействия ЧерМК. Валовое содержание лантаноидов. Использование метода ИСП-МС позволяет легко определить в почвах содержание всех лантаноидов. Это даёт возможность выявить в почти непрерывном (из-за отсутствия в природе прометия) ряду химических элементов различия в их поведении, связанные с изменением порядкового номера. Для того, чтобы нивелировать различия, связанные с разными уровнями содержания РЗЭ в земной коре, результаты определения валового содержания лантаноидов были пронормированы нами по глине Русской платформы (Мигдисов и др., 1994). Нормированное валовое содержание лантаноидов приведено на рис. 20.

Распределение содержания лантаноидов в незагрязнённых почвах (разрезы Ч4 и Ч5) имеет пологий, почти горизонтальный характер с отсутствием ярко выраженных максимумов

и минимумов. Увеличение в легкосуглинистых отложениях содержания кварца и других минералов, обеднённых редкоземельными элементами, в одинаковой степени снижает содержание в почве всех лантаноидов.

Техногенное загрязнение почв, связанное с деятельностью ЧерМК, существенно изменяет картину. Прежде всего, обращает на себя внимание увеличение содержания празеодима и тербия. Максимальное по величине увеличение содержания тербия наблюдается в разрезе Ч1. Увеличение содержания празеодима в этом разрезе несколько меньшее, но оно, в отличия от тербия, прослеживается также и в разрезе Ч2. Это свидетельствует о существенном изменении элементного состава атмосферных выпадений по мере удаления от источника загрязнения. Подобную картину мы наблюдаем и для других ТМ (см. главу 6). Кроме празеодима, в почвах разрезов Ч2 и Ч3 наблюдается тенденция и к увеличению содержания других лёгких лантаноидов – от лантана до гадолиния включительно.

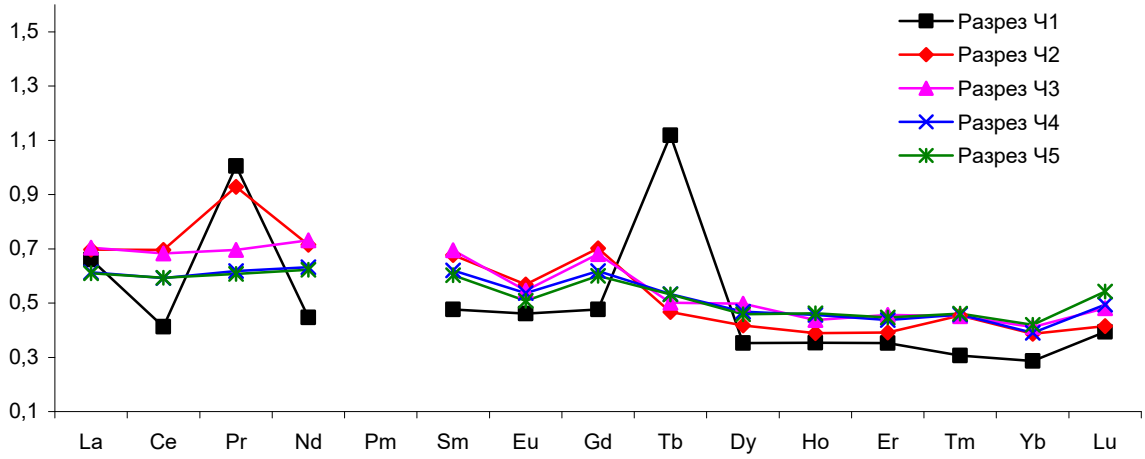

Рис. 20. Валовое содержание лантаноидов в поверхностных горизонтах почв зоны воздействия ЧерМК. Нормирование по глине Русской платформы.

Кислоторастворимые соединения лантаноидов. Степень извлечения кислоторастворимых форм лантаноидов приведена на рис. 21. Прослеживается существенное увеличение степени извлечения всех элементов, кроме празеодима и тербия, из наиболее загрязнённой почвы разреза Ч1 и менее выраженное увеличение степени извлечения элементов от лантана до эрбия включительно из почвы разреза Ч2. Также чётко проявляется тенденция к увеличению степени извлечения из почвы элементов, расположенных в средней части списка лантаноидов – от неодима до эрбия включительно. Эта тенденция связана с комбинацией двух факторов – более высоким сродством тяжёлых лантаноидов к почвенным компонентам (в первую очередь за счёт адсорбции), приводящим к худшему извлечению тяжёлых лантаноидов в азотнокислую, и уменьшением масштабов техногенного поступления лантаноидов в почву по мере увеличения порядкового номера элемента.

По результатам определения степени извлечения кислоторастворимых форм можно выделить три группы элементов, различающихся по поведению в загрязнённых почвах зоны воздействия ЧерМК (рис. 21). К первой группе мы относим Pr и Tb, которые имеют наименьшую долю извлечения кислоторастворимых форм в разрезе Ч1 (Pr и Tb) и Ч2 (Pr). Эти же элементы характеризуются наиболее существенным увеличением валового содержания (рис. 20). Ко второй группе мы относим La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho и Er, степень извлечения кислоторастворимых соединений которых существенно увеличивается в почвах первых двух разрезов. К третьей группе элементов мы относим тяжелые лантаноиды Tm, Yb и Lu, изменения степени извлечения которых наименее выражены и наблюдаются только в наиболее загрязнённом первом разрезе.

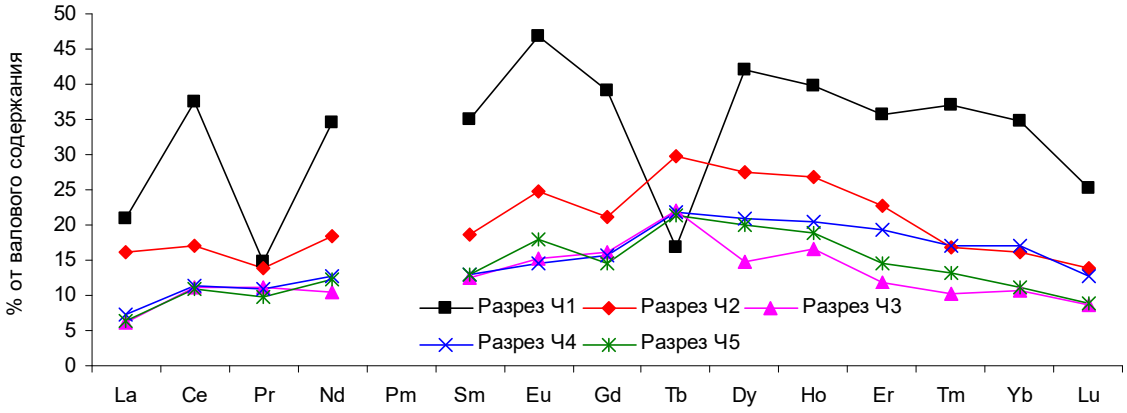

Рис. 21. Степень извлечения кислоторастворимых форм лантаноидов из почв, % от валового содержания.

На основании проведенной группировки элементов можно сделать вывод о том, что празеодим и тербий техногенного происхождения в почвах в непосредственной близости от ЧерМК находятся в составе плохо растворимых в кислоте техногенных частиц крупного размера, быстро выпадающих на поверхность почвы. В составе более мелких и лёгких частиц техногенного происхождения, распространяющихся на большее расстояние от источника загрязнения, содержание лантаноидов более равномерно и элементы, там присутствующие, лучше переходят в азотнокислую вытяжку. По мере увеличения порядкового номера элементов происходит постепенное уменьшение их вовлечения в техногенные потоки вещества в зоне воздействия выбросов ЧерМК.

Фракционный состав соединений лантаноидов. Для всех лантаноидов и для всех почв, вне зависимости от расстояния до источника загрязнения, наблюдается значительное преобладание остаточной фракции (80-95% от суммы фракций) над остальными. Это говорит о том, что главными почвенными компонентами, определяющими фоновый уровень содержания лантаноидов в почвах, являются алюмосиликатные минералы, в структуре которых лантаноиды весьма прочно закреплены, а соединения, в которых лантаноиды поступают в почву в результате воздействия ЧерМК, также являются достаточно химически устойчивыми.

Вследствие почвообразовательных процессов происходит незначительное (по сравнению с долей остаточной фракции и с многими другими ТМ в исследованных почвах) перераспределение лантаноидов между почвенными компонентами. Наиболее ярко влияние почвообразования на фракционный состав лантаноидов проявляется на примере фракции, связанной с органическим веществом (рис. 22). По мере увеличения порядкового номера элементов для этой фракции наблюдается закономерность, похожая на ту, что характерна для кислоторастворимых форм соединений – наибольшая доля фракции, связанной с органическим веществом, приходится на середину ряда лантаноидов. Как лёгкие, так и тяжёлые лантаноиды имеют к органическому веществу меньшее сродство.

Содержание и доля фракции, связанной с (гидр)оксидами Fe и Mn (рис. 23), значительно меньше фракции, связанной с органическим веществом и колеблется от 0,1 до 5% от суммы фракций. В отличие от фракции, связанной с органическим веществом, максимальное увеличение доли этой фракции смещается в загрязнённых почвах разрезов Ч1 и Ч2 в сторону более тяжёлых элементов с максимумом, соответствующим иттербию в почве Ч1 и диспрозию и гольмию в почве Ч2. Это свидетельствует о том, что сродство лантаноидов к оксидам железа, составляющим основную массу вещества выбросов ЧерМК, увеличивается по мере увеличения порядкового номера элемента. В гораздо менее загрязнённых или фоновых почвах разрезов Ч2-Ч4 более заметное, чем в почве Ч1, снижение доли фракции для наиболее тяжёлых лантаноидов может быть связано с тем, что техногенное поступление этих элементов в почву выражено гораздо слабее (рис. 21). Кроме того, возможно увеличение прочности

закрепления лантаноидов на поверхности железистых минералов по мере увеличения их порядкового номера и реакционной способности реактива Тамма может быть недостаточно для их полного извлечения.

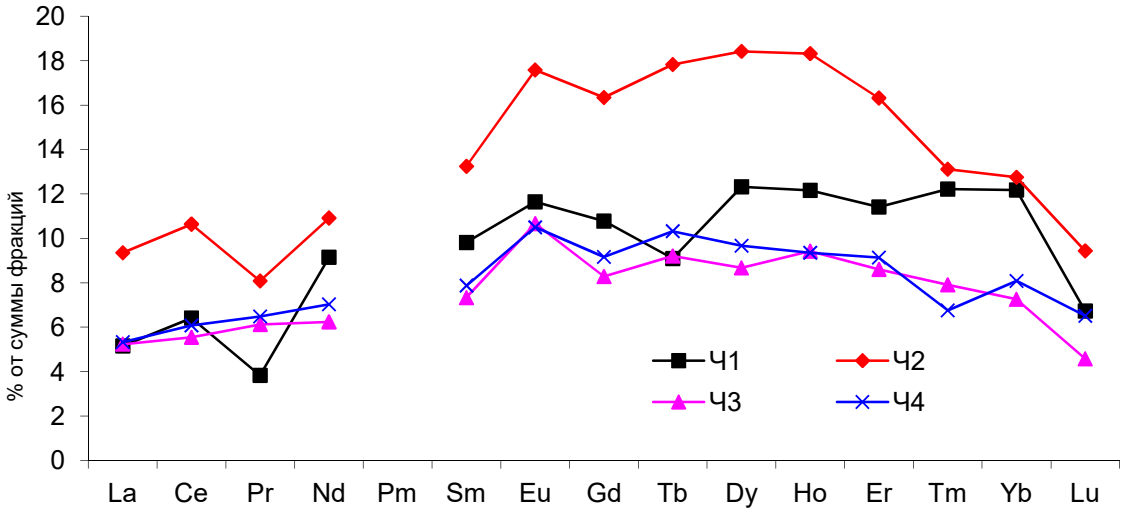

Рис. 22. Фракция лантаноидов, связанная с органическим веществом, % от суммы фракций.

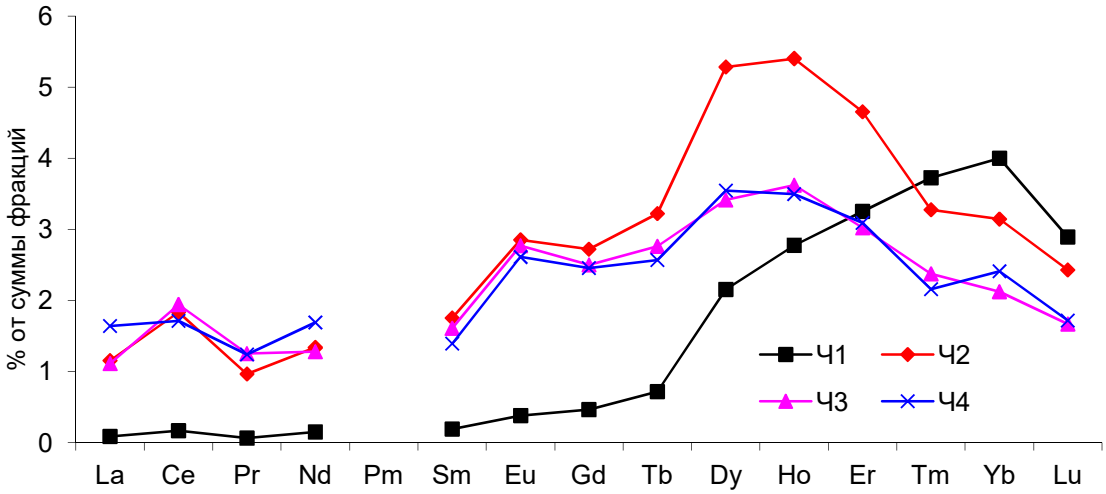

Рис. 23. Фракция лантаноидов, связанная с (гидр)оксидами Fe и Mn, % от суммы фракций.

Лантаноиды в почвах ЮВАО г. Москвы. Почвы ЮВАО г. Москвы, несмотря на высокую степень нарушенности, однородны в содержании лантаноидов. По сравнению с почвами зоны воздействия ЧерМК, техногенное загрязнение лантаноидами почв ЮВАО гораздо менее выражено и носит, скорее всего, случайный характер, не имея чёткой привязанности ни к существующим стационарным источникам загрязнения, ни к каким-либо определённым функциональным зонам округа. Наблюдаемые в ряде случаев изменения в содержании или степени извлечения кислоторастворимых и подвижных форм соединений лантаноидов в основном связаны с составом почвообразующих пород, так как они в близкой степени затрагивают все элементы.

Глава 9. Элементы платиновой группы в почвах

К элементам платиновой группы (ЭПГ, платиноидам) относят рутений (Ru), родий (Rh), палладий (Pd), осмий (Os), иридий (Ir) и платину (Pt). ЭПГ обладают схожими физическими и химическими свойствами, и, как правило, встречаются в составе одних и тех же по-

лиметаллических руд. В настоящее время ЭПГ во всё возрастающих объёмах используются в различных отраслях промышленности. Это привело к растущему загрязнению окружающей среды и к поступлению в различные компоненты биосферы ЭПГ в количествах, на порядки превышающих их природные фоновые содержания. Изучение особенностей техногенного загрязнения почв ЭПГ представляет большой научный интерес.

ЭПГ встречаются в месторождениях никелевых, медных и железных руд (Ravindra, Bencs, Van Grieken, 2004) и, следовательно, могут поступать в почвы с выбросами металлургических предприятий. Однако эти источники загрязнения почв данными элементами сегодня не являются основными. Использование ЭПГ быстро увеличивается и, в первую очередь, это связано с автотранспортом. Платина, палладий и родий входят в состав каталитических нейтрализаторов выхлопных газов и в настоящее время являются загрязняющими веществами, содержание которых в природных объектах быстро растёт.

ЭПГ в почвах зоны воздействия ЧерМК. Валовое содержание исследованных ЭПГ в почвах, удалённых от ЧерМК близко к кларковым величинам. Вблизи источника загрязнения (в почвах разрезов Ч-1 и Ч-2) происходит существенное увеличение валового содержания и содержания кислоторастворимых форм всех элементов (табл. 4).

Таблица 4. **Содержание ЭПГ в почвах зоны воздействия ЧерМК, мкг/кг**

Разрез	Горизонт	Ru		Rh		Pd		Ir		Pt	
		1*	2*	1	2	1	2	1	2	1	2
Ч-1	U	4,3	0,114	48,9	0,551	95	11,52	12	0,10	85,6	6,25
Ч-2	A	≤0,2	≤0,003	4,6	0,006	22	3,43	6	0,08	14,7	0,65
	B	≤0,2	≤0,003	0,4	0,008	17	3,67	3	0,07	3,8	0,06
	C	≤0,2	≤0,003	0,3	0,006	15	3,78	3	0,07	3,0	0,04
Ч-3	A	≤0,2	≤0,003	0,4	0,008	15	3,15	3	0,07	3,4	0,07
	B	≤0,2	≤0,003	0,3	0,007	14	3,43	3	0,07	3,3	0,05
	C	≤0,2	≤0,003	0,3	0,006	14	3,25	3	0,07	2,8	0,04
Ч-4	A	≤0,2	≤0,003	0,3	0,007	14	3,06	3	0,07	3,0	0,05
	B	≤0,2	≤0,003	0,3	0,006	13	3,15	3	0,07	2,7	0,04
	C	≤0,2	≤0,003	0,2	0,006	13	3,33	3	0,07	2,4	0,04
Ч-5	A	≤0,2	≤0,003	0,3	0,007	14	3,20	3	0,07	3,0	0,05
	B	≤0,2	≤0,003	0,3	0,007	14	3,38	3	0,07	2,8	0,04
	C	≤0,2	≤0,003	0,3	0,006	14	3,44	3	0,07	2,4	0,04

* 1 – валовое содержание, 2 – кислоторастворимые формы.

ЭПГ в почвах и уличной пыли ЮВАО г. Москвы. Валовое содержание ЭПГ в пробах почв и пространственно связанной с ними уличной пыли приведено в таблице 5.

Таблица 5. **Валовое содержание ЭПГ в почвах и уличной пыли ЮВАО, мкг/кг**

Элемент	Ru		Rh		Pd		Ir		Pt	
	1*	2*	1	2	1	2	1	2	1	2
Среднее	1,6	1,6	8,8	17,9	41,8	70,8	9,6	3,9	91,7	158,0
Медиана	1,6	1,6	6,7	13,3	34,2	51,7	9,5	4,3	88,5	132,6
Минимум	0,7	0,7	0,5	2,7	3,4	7,7	3,9	1,6	6,3	12,4
Максимум	2,4	2,2	29,3	54,5	112,2	225,3	13,9	6,2	183,9	356,6
Ст. откл.	0,6	0,4	7,1	14,2	28,7	52,7	2,5	1,3	51,6	106,8

*1 - почвы, ** 2 – уличная пыль.

Исследованные элементы можно разделить на две группы. В первую входят Ru и Ir, уровни содержания которых дают основание предположить, что загрязнение ими почв и уличной пыли крайне незначительно и носит случайный характер. Во вторую группу входят Rh, Pd и Pt – основные компоненты каталитических нейтрализаторов выхлопных газов. Содержание этих элементов в большинстве проанализированных проб почв и уличной пыли ЮВАО многократно превышает кларковый уровень, отличается сильным варьированием и ассиметричным частотным распределением.

В среднем, содержание Rh, Pd и Pt в пыли превышает их содержание в почвах в два раза, что свидетельствует о более высокой обогащенности проб уличной пыли техногенными соединениями ТМ по сравнению с пробами почв. Выявлена тесная связь между содержанием Rh, Pd и Pt в почвах с их содержанием в уличной пыли. Коэффициенты детерминации R^2 для этих элементов составляют, соответственно, 0,58; 0,82 и 0,81. Это может говорить о том, что поступление в почву этих элементов происходит преимущественно из одного источника, которым является автотранспорт. При этом доля техногенных соединений ЭПГ настолько велика, что природное варьирование их содержания почти не оказывает влияния на наблюдаемую связь. Для Ru и Ir подобная связь не выявлена.

На рис. 24 и 25 приведены графики элементных отношений Pt/Pd и Pt/Rh для почв и уличной пыли ЮВАО, а также для почв зоны воздействия ЧерМК. На рисунках выделены области, соответствующие выбросам автомобилей с каталитическими нейтрализаторами выхлопных газов (по Ely et al., 2001). Элементные отношения, полученные для почв и уличной пыли, очень близки. Оба объекта загрязняются ЭПГ от одного источника, причём это современное загрязнение, продолжающееся в настоящее время. Таким источником на территории ЮВАО г. Москвы может быть только автотранспорт. Действительно, полученные нами данные в подавляющем большинстве случаев находятся в области, соответствующей элементным отношениям, характерным для выбросов автомобильных двигателей, снабжённых каталитическими нейтрализаторами выхлопных газов. Точки, соответствующие почвам зоны воздействия ЧерМК, находятся в других областях содержаний элементов и их отношений, что подтверждает незначительный в настоящее время вклад выбросов автотранспорта в загрязнение почв зоны воздействия ЧерМК ЭПГ.

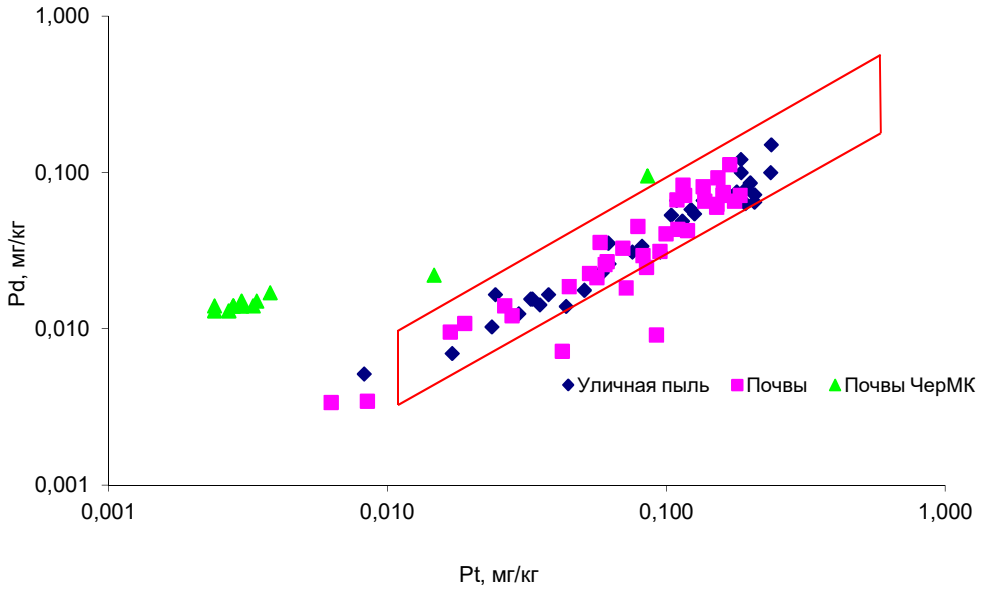

Рис. 24. Отношение Pt/Pd в почвах и уличной пыли.

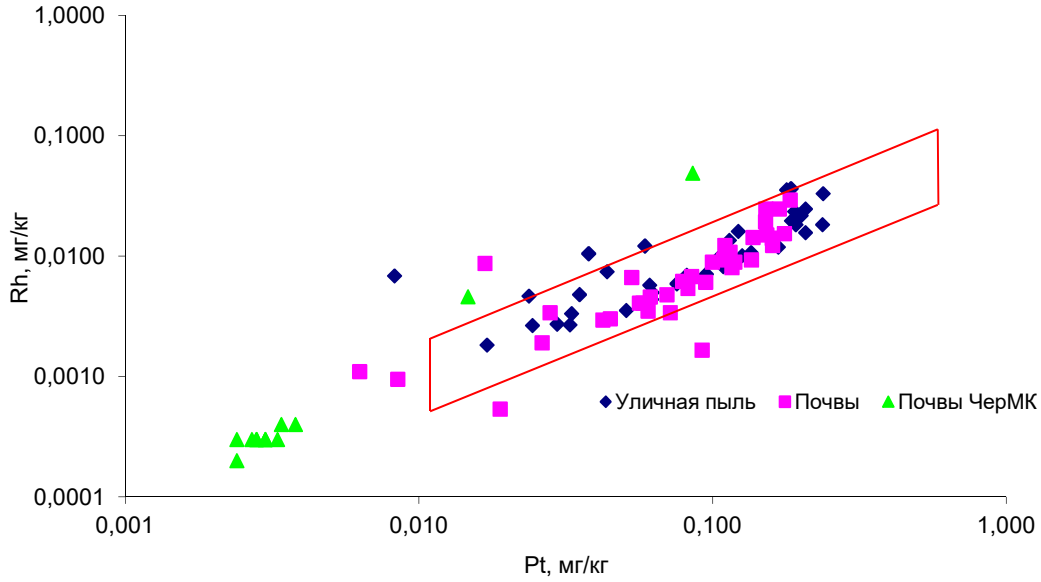

Рис. 25. Отношение Pt/Rh в почвах и уличной пыли.

Выводы

1. Установлено, что на искажение результатов определения фракционного состава ТМ в почвах сильное влияние оказывает вторичное поглощение (реадсорбция) ионов ТМ, извлечённых в раствор, твёрдофазными почвенными компонентами, остающимися в системе. Для предотвращения или снижения вторичного поглощения при фракционировании ТМ необходимо использовать «мягкие» экстрагирующие растворы, содержащие сильные комплексообразующие агенты. Установлено, что на извлечение прочно закреплённых фракций ТМ в первую очередь влияет сродство ТМ к основным почвенным компонентам, тогда как извлечение непрочно связанных с почвой фракций ТМ в основном определяется реакционной способностью используемого экстрагирующего раствора.

2. Доказано, что совместное использование последовательного фракционирования и определения кислоторастворимых форм ТМ позволяет получить дополнительную информацию об особенностях загрязнения почв ТМ. Применение сильнокислого экстрагирующего раствора, отсутствующего в схемах последовательного фракционирования, делает возможным извлечение из почв либо непосредственно техногенных соединений, либо продуктов их трансформации, чего невозможно достичь только лишь с помощью последовательного фракционирования.

3. Установлено, что форма поступления ТМ в почву при загрязнения существенно влияет на трансформацию техногенных соединений ТМ и на их распределение по формам соединений. В модельном эксперименте показано, что при загрязнении дерново-подзолистой почвы и чернозёма выщелоченного ТМ в форме легкорастворимых солей, закрепление металлов в первую очередь определяется их сродством к основным почвенным компонентам. При загрязнении почв ТМ, поступающими в форме труднорастворимых оксидов, их закрепление определяется особенностями трансформации техногенных форм ТМ и свойствами образуемых при этом новых соединений.

4. Изучение техногенно-загрязнённых почв тест-участков (мегаполис и зона воздействия крупного металлургического комбината) с помощью ИСП-МС показало, что исследуемые почвы загрязнены значительно большим набором химических элементов, чем это считалось ранее. По результатам оценки частотного распределения содержания, доле кислоторастворимых и подвижных соединений ТМ от валового содержания и по особенностям фракционного состава выявлено загрязнение почв V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Nb, Mo, Cd, Sn, Sb, Te, Ta, W, Au, Tl, Pb, Th, U, РЗЭ и ЭПГ. Увеличение степени извлечения кислоторастворимых соединений ТМ, а также превышение количества этих соединений над суммой

фракций, извлекаемых из почвы при последовательном фракционировании, однозначно свидетельствует о наличии в почве соединений ТМ техногенного происхождения.

5. Изотопный состав свинца является чувствительным показателем, позволяющим выявить даже очень незначительное загрязнение почв свинцом, незаметное по изменению его содержания на фоне природного варьирования. Информативность изотопного состава как индикатора загрязнения почв свинцом и вклад техногенных соединений в изотопный состав возрастают в ряду «валовое содержание << кислоторастворимые формы < подвижные формы». В почвах, не испытывающих локального техногенного загрязнения, происходит изменение изотопного состава непрочно связанных с почвой форм свинца (подвижных форм, обменной и специфически сорбированной фракций при последовательном фракционировании), связанное с глобальным или региональным атмосферным переносом загрязняющих веществ. Наиболее заметно это изменение прослеживается на примере отношения $^{206}Pb/^{207}Pb$, которое вследствие загрязнения статистически значимо снижается в почвах тест-участков от 1,20-1,24 до 1,15-1,18.

6. Изотопный состав валового свинца почв мегаполиса в основном определяется существовавшим долгое время загрязнением, связанным с использованием этилированного бензина. «Бензиновый» свинец, большое количество которого поступило в городские почвы в прошедшие десятилетия, в настоящее время прочно связан с органическими и минеральными почвенными компонентами и продолжает оставаться основной техногенной составляющей содержания свинца в почвах. Изотопный состав свинца уличной пыли, снеговой воды, подвижных и кислоторастворимых форм свинца в почвах мегаполиса обусловлен менее интенсивным современным загрязнением, связанным с выбросами предприятий, сжигающих твёрдое топливо, в первую очередь – ТЭЦ.

7. В почвах тест-участков зафиксировано увеличение содержания лантаноидов вследствие техногенного загрязнения. Оно чётко идентифицируется по увеличению степени извлечения кислоторастворимых соединений и доли фракций, извлекаемых при последовательном фракционировании (специфически сорбированной, связанной с органическим веществом и связанной с (гидр)оксидами Fe и Mn). В незагрязнённых и слабозагрязнённых лантаноидами почвах распределение лантаноидов по формам соединений главным образом контролируется составом почвообразующих пород.

8. Использование ИСП-МС позволило достоверно определить валовое содержание и содержание кислоторастворимых форм пяти ЭПГ (Ru, Rh, Pd, Ir и Pt) в почвах и уличной пыли тест-участков. Почвы в зоне воздействия металлургического комбината загрязнены в разной степени всеми пятью элементами. Почвы и уличная пыль мегаполиса в наибольшей степени загрязнены тремя ЭПГ – родием, палладием и платиной. На основе данных по элементным отношениям ЭПГ, рассчитанным для валового содержания и кислоторастворимых форм, а также по степени извлечения кислоторастворимых форм доказано, что главным источником загрязнения почв и уличной пыли мегаполиса ЭПГ являются выбросы автотранспорта. Не смотря на большую автотранспортную нагрузку в зоне воздействия металлургического комбината, главным источником загрязнения почв ЭПГ являются атмосферные выпадения, связанные с его деятельностью.

Список основных работ по теме диссертации

Публикации в журналах из списка ВАК.

1. Садовникова Л. К., Решетников С. И., **Ладонин Д. В.** Содержание тяжелых металлов в активных илах, применяемых в качестве органического удобрения // Почвоведение, 1991, №5, с. 29-33.
2. **Ладонин Д. В.,** Решетников С. И., Нежданова А. А., Садовникова Л. К. Активность ионов меди в загрязненных и фоновых почвах в условиях модельного эксперимента // Почвоведение, 1994, №8, с. 46-52.
3. **Ладонин Д. В.** Влияние техногенного загрязнения на фракционный состав меди и цинка в почвах // Почвоведение, 1995, №10, с. 1299-1305.

4. **Ладонин Д. В.** Изучение трансформации техногенных форм меди и цинка почвой в условиях модельного эксперимента // Агрохимия, 1996, №1, с. 94-99.
5. **Ладонин Д. В.**, Марголина С. Е. Взаимодействие гуминовых кислот с тяжелыми металлами // Почвоведение, 1997, №7, с. 806-811.
6. **Ладонин Д. В.** Особенности специфической сорбции меди и цинка некоторыми почвенными минералами // Почвоведение, 1997, №12, с. 1478-1486.
7. Ладонина Н. Н., **Ладонин Д. В.**, Наумов Е. М., Большаков В. А. Загрязнение тяжелыми металлами почв и травянистой растительности Юго-восточного округа г. Москвы // Почвоведение, 1999, №7, с.885-893.
8. Ладонина Н. Н., **Ладонин Д. В.** Загрязнение почв Юго-восточного административного округа г. Москвы медью и цинком // Экология, 2000, №1, с. 61-64.
9. **Ладонин Д. В.** Конкурентные взаимоотношения ионов при загрязнении почвы тяжелыми металлами // Почвоведение, 2000, №10, с. 1285-1293.
10. Садовникова Л. К., **Ладонин Д. В.** Поглощение меди и цинка дерново-подзолистой почвой при разных уровнях техногенного загрязнения. Сообщение 1. Общая сорбция меди и цинка // Вестник Московского университета. Серия 17, почвоведение. 2000, №3, с. 33-36.
11. 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 // Вестник Московского университета. Серия 17, почвоведение. 2000, №3, с. 37-39.
12. Амосова Я. М., **Ладонин Д. В.** Изучение уровня загрязнения городских почв тяжёлыми металлами // Агрохимический вестник, 2000, №2, с. 22-26.
13. **Ладонин Д. В.** Соединения тяжёлых металлов в почвах – проблемы и методы изучения // Почвоведение, 2002, №6, с. 682-692.
14. Богатырёв Л. Г., **Ладонин Д. В.**, Семенюк О. В. Особенности формирования микроэлементного состава некоторых почв и почвообразующих пород Русской равнины // Почвоведение, 2003, №5, с. 568-576.
15. **Ладонин Д. В.**, Пляскина О. В. Фракционный состав соединений меди, цинка, свинца и кадмия в некоторых типах почв при полиэлементном загрязнении // Вестник Московского университета, серия 17, Почвоведение. 2003, №1, с. 8-16.
16. **Ладонин Д. В.** Влияние железистых и глинистых минералов на поглощение меди, цинка, кадмия и свинца в конкреционном горизонте подзолистой почвы // Почвоведение, 2003, № 10, с. 1197-1206.
17. **Ладонин Д. В.**, Пляскина О. В. Изучение механизмов поглощения Cu(II), Zn(II) и Pb(II) дерново-подзолистой почвой // Почвоведение, 2004, №5, с. 537-545.
18. **Ладонин Д. В.**, Карпухин М. М. Влияние компонентов почвы на поглощение тяжелых металлов в условиях техногенного загрязнения // Почвоведение, 2008, №11, с. 105-115.
19. **Ладонин Д. В.**, Карпухин М. М. Влияние основных почвенных компонентов на поглощение меди, цинка и свинца городскими почвами // Вестник Московского университета. Серия 17, почвоведение. 2008, №3 6, с. 33-38.
20. **Ладонин Д. В.**, Пляскина О. В. Изотопный состав свинца в почвах и уличной пыли Юго-восточного административного округа Москвы // Почвоведение, 2009, №1, с. 106-118.
21. Пляскина О. В., **Ладонин Д. В.** Загрязнение городских почв тяжёлыми металлами // Почвоведение, 2008, №7, с. 877-885.
22. **Ладонин Д. В.**, Тюлюбаева И. И. Изучение изотопных отношений свинца в некоторых почвах Костромского Заволжья // Агрохимия, 2010, №5, с. 50-58.
23. **Ладонин Д. В.**, Карпухин М. М. Фракционный состав соединений никеля, меди, цинка и свинца в почвах, загрязненных оксидами и растворимыми солями металлов // Почвоведение, 2011, № 8, с. 953–965.
24. Пампура Т. В., Пробст А., **Ладонин Д. В.**, Демкин В. А.. Содержание и изотопный состав свинца в подкурганных и современных каштановых почвах Приволжской возвышенности // Почвоведение, 2013, №11, с. 1325-1343.

Монографии и учебные пособия.

1. Воробьева Л. А., Лопухина О. В., Растворова О. Г., Андреев Д. П., **Ладонин Д. В.**, Федорова Н. Н., Касаткина Г. А., Глебова Г. И., Рудакова Т. А. Теория и практика химического анализа почв. М., ГЕОС, 2006, 400 с.
2. Кидин В. В., Дерюгин И. П., Кобзаренко В. И., Кулюкин А. Н., Слипчик А. Ф., Волобуева В. Ф., **Ладонин Д. В**. Практикум по агрохимии. М., КолосС, 2007, 599 с.
3. **Ладонин Д. В.**, Пляскина О. В., Кучкин А. В., Коваль Е. В. Методика выполнения измерений массовой доли элементов в твёрдых минеральных объектах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на масс-спектрометре Agilent ICP-MS 7500. М., 2009, 56 с.
4. Воробьева Л. А., **Ладонин Д. В.**, Лопухина О. В., Рудакова Т. А., Кирюшин А. В. Химический анализ почв. Вопросы и ответы. М., 2012, 186 с.
5. Водяницкий Ю. Н., **Ладонин Д. В.**, Савичев А. Т. Загрязнение почв тяжёлыми металлами. М., 2012, 304 с.

Статьи в иностранных журналах.

1. Fedotov P. S., Savonina E. Yu, Wennrich R., **Ladonin D. V.** Studies on trace and major elements association in soils using continuous-flow leaching in rotating coiled columns. Geoderma, 2007, v. 142, p. 58-68.
2. Fedotov P. S., Ermolin M. S., Karandashev V. K., **Ladonin D. V.** Characterization of size, morphology and elemental composition of nano-, submicron, and micron particles of street dust separated using field-flow fractionation in a rotating coiled column. Talanta, 2014, v. 130, p. 1-7.

Статьи в сборниках.

1. Садовникова Л. К., **Ладонин Д. В.** Метод изучения соединений цинка в фоновых и загрязненных почвах // В кн. "Физические и химические методы исследования почв" под ред. Д. С. Орлова и А. Д. Воронина, изд. МГУ, 1994, с. 130-141.
2. **Ладонин Д. В.**, Ладонина Н. Н. Особенности загрязнения почв и растительности Юго-восточного административного округа г. Москвы тяжелыми металлами // «Тяжелые металлы в окружающей среде». Материалы международного симпозиума. 15-18 октября 1996 г., Пущино, с. 49-60.
3. **Ладонин Д. В.** Оцінка просторового розподілу забруднючих речовин навколо металургичного підприэмства // Збірник наукових праць Інституту землеробства Украіньской академіі аграрних наук. Київ, 1996, с. 170-174.
4. **Ladonin D. V.** Margolina S. E. Effect of Ionic Strength on the Sorption of Cadmium and other Heavy Metals by Humic Acids // Zeszyty Problemowe Postepow Nauk Rolniczych. 1997, z. 448b, p. 169-173.
5. **Ladonin D. V.** Peculiarities of Copper and Zinc Distribution into Granulometric Fractions of Moscow Soils // Proceedings of International Conference «Problems of Antropogenic Soil Formation». V. V. Dokuchaev Soil Institute, 1997, v. 4, p. 140-143.
6. **Ладонин Д. В.** Особенности сорбции тяжёлых металлов почвами при полиэлементном загрязнении // «Тяжёлые металлы и радионуклиды в окружающей среде». Материалы международной научно-практической конференции. Семипалатинск, 2000, с. 43-50.
7. **Ладонин Д. В.** Пляскина О. В. Влияние техногенного загрязнения на фракционный состав соединений меди, цинка, кадмия и свинца в некоторых типах почв // «Тяжёлые металлы и радионуклиды в окружающей среде». Материалы международной научно-практической конференции. Семипалатинск, 2000, с. 152-173.
8. Садовникова Л. К., **Ладонин Д. В.** Устойчивость дерново-подзолистой почвы к полиметаллическому загрязнению в модельном эксперименте // «Тяжёлые металлы и радионуклиды в окружающей среде». Материалы международной научно-практической конференции. Семипалатинск, 2000, с. 152-173.

9. Ладонина Н. Н., **Ладонин Д. В.** Наумов Е. М. Большаков В. А. Оценка устойчивости подзолистых почв к техногенному воздействию в целях экологического мониторинга // «Современные проблемы почвоведения». Научные труды почвенного института им. В. В. Докучаева. М., 2000 г., с. 549-560.
10. **Ладонин Д. В.**, Пляскина О. В. Изменение фракционного состава меди, цинка, кадмия и свинца в некоторых типах почв при полиэлементном загрязнении // Сборник статей Ивановской государственной сельскохозяйственной академии. Вып. 4. Иваново, 2001, с. 184-197.
11. **Ладонин Д. В.**, Карпухин М. М. Фракционирование соединений тяжелых металлов в почвах - проблемы выбора метода и интерпретации результатов // «Геоэкологические проблемы загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами». Материалы 1-й международной геоэкологической конференции. Тула, 2003, с. 68-73.
12. **Ладонин Д. В.**, Пляскина О. В., Жиров М. А. Механизмы поглощения меди, цинка, свинца дерново-подзолистой почвой и некоторыми глинистыми минералами // «Геоэкологические проблемы загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами». Материалы 1-й международной геоэкологической конференции. Тула, 2003, с. 185-190.
13. **Ладонин Д. В.**, Карпухин М. М. Сравнение методов фракционирования тяжелых металлов в дерново-подзолистой почве // Доклады 3-й Международной конференции «Тяжелые металлы, радионуклиды и элементы-биофилы в окружающей среде». Семипалатинск, 2004, т. 1., с. 341-347.
14. **Ладонин Д. В.**, Пляскина О. В. К вопросу о прочности связи некоторых тяжелых металлов с почвенными компонентами в гранулометрических фракциях разных типов почв // Доклады 3-й Международной конференции «Тяжелые металлы, радионуклиды и элементы-биофилы в окружающей среде». Семипалатинск, 2004, т. 1., с. 440-447.
15. Пляскина О. В., **Ладонин Д. В.** Тяжелые металлы в почвах, уличной пыли и снеге Юго-восточного административного округа г. Москвы // Доклады 3-й Международной конференции «Тяжелые металлы, радионуклиды и элементы-биофилы в окружающей среде». Семипалатинск, 2004, т. 2., с.146-150.
16. **Ладонин Д. В.**, Пляскина О. В. Соединения тяжелых металлов в почвах и уличной пыли Юго-восточного административного округа г. Москвы // Научный вестник Черновицкого университета. 2005, выпуск 257, Биология, с. 148-156.
17. **Ладонин Д. В.**, Пляскина О. В. Фракционный состав соединений тяжёлых металлов в почвах Юго-восточного округа г. Москвы и факторы, на него влияющие // Материалы III Международной геоэкологической конференции «Геоэкологические проблемы загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами». Тула, 2006, с. 11-16.
18. **Ладонин Д. В.**, Карпухин М. М. Вклад основных почвенных компонентов в поглощение меди, цинка и свинца городскими почвами // Материалы II Международной научной конференции "Современные проблемы загрязнения почв". М., МГУ, 2007, т. 1, с. 372-377.
19. Пляскина О. В., **Ладонин Д. В.** Уличная пыль как объект экологического мониторинга городской среды // Материалы II Международной научной конференции "Современные проблемы загрязнения почв". М., МГУ, 2007, т. 2, с. 152-156.
20. **Ладонин Д. В.**, Кебадзе Н. Д. Сравнение различных способов разложения почв для определения содержания тяжелых металлов методом ИСП-МС // Материалы II Международной научной конференции "Современные проблемы загрязнения почв". М., МГУ, 2007, т 2, с. 203-208.
21. **Ладонин Д. В.**, Пляскина О. В., Смирнова М. С. Особенности использования масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в химическом анализе почв // Материалы II Международной научной конференции "Современные проблемы загрязнения почв". М., МГУ, 2007, т 2, с. 212-218.
22. **Ладонин Д. В.**, Карпухин М. М., Пляскина О. В., Смирнова М. С. Трансформация техногенных соединений Ni, Cu, Zn и Pb в разных типах почв в модельном эксперименте //

Сборник трудов V международной научно-практической конференции «Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде», Семипалатинск, 2008, с. 143-148.
23. **Ладонин Д. В.**, Карпухин М. М. Фракционный состав соединений никеля, меди, цинка и свинца в почвах в зависимости от формы их поступления при техногенном загрязнении // Сборник трудов V международной научно-практической конференции «Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде», Семипалатинск, 2008, с. 209-213.
24. **Ладонин Д. В.**, Тюлюбаева И. И. Содержание и изотопный состав свинца в некоторых фоновых почвах Костромского Заволжья // Материалы III международной научной конференции «Современные проблемы загрязнения почв». М., МГУ, 2010, с. 368-372.
25. **Ладонин Д. В.**, Карпухин М. М. Фракционный состав тяжелых металлов в почвах в зависимости от формы их поступления при загрязнении // Материалы III международной научной конференции «Современные проблемы загрязнения почв». М., МГУ, 2010, с. 234-239.
26. **Ладонин Д. В.**, Карпухин М. М. Фракционный состав никеля, меди, цинка и свинца в почвах в зависимости от формы их поступления при техногенном загрязнении // Проблемы биогеохимии и геохимической экологии, 2010, №2(13), с. 86-93.
27. **Ладонин Д. В.**, Карпухин М. М. Загрязнение тяжелыми металлами почв Череповецкого промышленного района // Материалы VII Международной конференции «Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде». Семипалатинск, 2012, с, 211-223.
28. **Ладонин Д. В.**, Карпухин М. М. Фракционный состав соединений цинка, меди и свинца в почве при полиэлементном загрязнении в условиях модельного эксперимента // «Почвоведение в России: вызовы современности, основные направления развития». Материалы конференции к 85-и летию Почвенного института им. В. В. Докучаева. М., 2012, с. 594-598.
29. **Ладонин Д. В.**, Водяницкий Ю. В. Тяжелые металлы в почвах Череповецкого промышленного района // «Почвоведение в России: вызовы современности, основные направления развития». Материалы конференции к 85-и летию Почвенного института им. В. В. Докучаева. М., 2012, с. 599-603.
30. **Ладонин Д. В.** Использование данных по изотопному составу для изучения загрязнения почв свинцом // Материалы IV международной научной конференции «Современные проблемы загрязнения почв». М., МГУ, 2013, с. 31-37.
31. **Ладонин Д. В.**, Карпухин М. М. Загрязнение тяжелыми металлами почв Череповецкого промышленного района // Материалы IV международной научной конференции «Современные проблемы загрязнения почв». М., МГУ, 2013, с. 121-124.
32. **Ладонин Д. В.** Загрязнение почв Череповецкого промышленного района лантаноидами // Материалы IV международной научной конференции «Современные проблемы загрязнения почв». М., МГУ, 2013, с. 125-128.

Список сокращений

ААБ – ацетатно-аммонийный буфер с pH 4,8;
ИСП-МС – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой;
РЗЭ – редкоземельные элементы;
ТМ – тяжелые металлы
УФО – ультрафиолетовое излучение.
ЧерМК – Череповецкий металлургический комбинат;
ЭПГ – элементы платиновой группы;
ЮВАО – Юго-восточный административный округ;