



Факультет почвоведения МГУ имени М.В. Ломоносова,
кафедра химии почв

На правах рукописи

Ладонин Дмитрий Вадимович

**ФОРМЫ СОЕДИНЕНИЙ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ
В ТЕХНОГЕННО-ЗАГРЯЗНЁННЫХ ПОЧВАХ**

Специальность: 03.02.13 – почвоведение

Диссертация на соискание учёной степени доктора биологических наук

Научный консультант:

доктор сельскохозяйственных наук, профессор

Юрий Никифорович Водяницкий

Москва – 2016

Оглавление

Оглавление	2
Список используемых сокращений.....	5
Введение.....	7
Цель и задачи	11
Научная новизна.....	12
Защищаемые положения	13
Практическая значимость.....	14
Апробация работы.....	16
Публикации.....	18
Объём и структура диссертации.....	18
Благодарности.....	18
Глава 1. Использование масс-спектрометрии с индуктивно- связанной плазмой для определения ТМ в почвах.....	19
1.1. История развития инструментальных методов атомной спектрометрии	19
1.2. Сравнение современных инструментальных методов атом- ной спектрометрии.....	21
1.3. Устройство и принцип работы масс-спектрометра с индук- тивно-связанной плазмой.....	25
1.4. Помехи и причины возникновения ошибок в масс- спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и способы их устранения	29
1.5. Оптимизация и настройка масс-спектрометра для анализа вытяжек из почв	41
1.6. Особенности определения методом ИСП-МС некоторых элементов	46
Глава 2. Объекты исследования.....	58
2.1. Изучение способов разложения почв для дальнейшего оп- ределения содержания ТМ методом ИСП-МС	58

2.2. Изучение влияния формы поступления ТМ на фракционный состав Ni, Cu, Zn и Pb в почвах	58
2.3. Почвы ЮВАО г. Москвы	61
2.4. Почвы зоны воздействия Череповецкого металлургического комбината	71
2.5. Почвы, не подверженные локальному техногенному воздействию	74
Глава 3. Методы определения валового содержания и форм соединений ТМ в почвах с использованием ИСП-МС	83
3.1. Методы определения валового содержания ТМ в почвах.....	83
3.2. Методы определения форм соединений ТМ в почвах	101
Глава 4. Фракционный состав ТМ в почвах, загрязненных оксидами и легкорастворимыми солями в модельном эксперименте	154
4.1. Особенности загрязнения почв соединениями ТМ разной степени растворимости	154
4.2. Результаты и их обсуждение.....	157
4.3. Заключение	181
Глава 5. Формы соединений ТМ в почвах ЮВАО г. Москвы.....	182
5.1. Особенности загрязнения ТМ почв крупных городов	182
5.2. Тяжёлые металлы в почвах ЮВАО	184
5.3. Заключение	205
Глава 6. Формы соединений ТМ в почвах зоны воздействия Череповецкого металлургического комбината	207
6.1. Особенности загрязнения ТМ почв исследуемой территории.....	207
6.2. ТМ в почвах зоны воздействия ЧерМК	208
6.3. Заключение	227
Глава 7. Изотопный состав свинца в почвах и его использование для изучения техногенного загрязнения почв свинцом.....	229
7.1. Стабильные изотопы свинца в почвах	229

7.2. Изучение изотопного состава свинца в почвах, не испытывающих локального техногенного воздействия	238
7.3. Изучение изотопного состава свинца в техногенно-загрязнённых почвах.....	261
7.4. Заключение	280
Глава 8. Лантаноиды в почвах	283
8.1. Использование лантаноидов в промышленности.....	283
8.2. Химические свойства РЗЭ и их распространённость.....	283
8.3. Лантаноиды в исследованных почвах.....	292
8.4. Заключение	323
Глава 9. Элементы платиновой группы в почвах	326
9.1. Фоновое содержание ЭПГ в почвах.....	326
9.2. Загрязнение почв ЭПГ	329
9.3. ЭПГ в исследованных почвах.....	342
9.4. Заключение	356
Выводы	358
Список литературы	362

Список используемых сокращений

a.m.u. – atomic mass unit – единица атомной массы.

BCR – Community Bureau of Reference – Бюро эталонов ЕС.

CRM – Certified Reference Material – аттестованный стандартный образец.

C_{орг.} – углерод органических соединений.

cps – counts per second – количество импульсов в секунду.

EF – Enrichment Factor – коэффициент обогащения.

EPA – US Environmental Protection Agency – Агентство США по охране окружающей среды.

IRRM – EC Joint Research Centre Institute for Reference Materials and Measurements – Объединённый исследовательский центр Еврокомиссии по стандартным образцам и измерениям.

ISIS – Integrated Sample Introduction System - встроенная система ввода проб.

K_c – коэффициент концентрации.

LDH – layered double hydroxide – см. СДГ.

M/Z – отношение атомной массы иона к его заряду.

NIST – National Institute of Standards and Technology – Национальный институт стандартов и технологий, США.

SRM – Standard Reference Material – аттестованный стандартный образец.

Z_c – см. СПЗ.

ААБ – ацетатно-аммонийный буферный раствор с pH 4,8.

ААС – атомно-абсорбционная спектрометрия.

ААС-ЭТА – атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией.

ВС – внутренний стандарт.

ВНИИА – Всероссийский научно-исследовательский институт агрохимии.

ГК – гуминовые кислоты.

ГН – гигиенический норматив.

ГПЗ – государственный природный заповедник.

ДИ – доверительный интервал.

ЕКО – ёмкость катионного обмена.

ИМГРЭ – Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов.

ИСП-МС – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой.

ИСП-ОЭС – оптическая эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой.

КЧ – координационное число.

м. ч. – массовое число.

МВИ – методика выполнения измерений.

МУП – муниципальное унитарное предприятие.

ОАО – открытое акционерное общество.

ОДК – ориентировочно допустимая концентрация.

ООПТ – особо охраняемая природная территория.

ОСО – отраслевой стандартный образец.

ОЭС – оптическая эмиссионная спектрометрия.

ПДК – предельно допустимая концентрация.

ППК – почвенный поглощающий комплекс.

СДГ – слоистые двойные гидроксиды.

СО – стандартный образец.

СПЗ – суммарный показатель загрязнения.

ТИМС – термоионизационная масс-спектрометрия.

ТМ – тяжёлые металлы.

ТЭЦ – теплоэлектроцентраль.

УФО – ультрафиолетовое излучение.

УФО – ультрафиолетовое облучение.

ФК – фульвокислоты.

ЦИНАО – Центральный институт агрохимического обслуживания.

ЦВ – «царская водка».

ЧерМК – Череповецкий металлургический комбинат.

ЮВАО – Юго-Восточный административный округ.

Введение

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. Несответствие 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.

Техногенное загрязнение почв тяжёлыми металлами (ТМ) начиная с 50-х годов XX века стало привычным явлением нашей жизни (Водяницкий, 2014). 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 веществами. 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 идентифицируется боль-

шинство элементов 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 из более чем пяти десятков 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 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.

Можно назвать три фактора, определивших направления развития химии ТМ в почвах в нашей стране и внёсших огромный вклад в изучение форм соединений ТМ.

1. В середине 50-х годов XX века Алан Уолш (Walsh, 1980) разработал метод атомно-абсорбционной спектрометрии, который дал первый толчок к изучению ТМ в природных объектах. Сегодня, несмотря на то, что метод ААС, обладающий сильно ограниченными многоэлементными возможностями и не всегда высокой чувствительностью, морально устарел и не отвечает современным требованиям в области изучения окружающей среды, он продолжает оставаться основным методом анализа ТМ в большинстве российских лабораторий.

2. Сотрудники факультета почвоведения МГУ под руководством проф. Н. Г. Зырина в 70-х годах XX века одними из первых начали проведение широкомасштабных исследований по изучению загрязнения ТМ территории СССР. В то время появилось понимание того, что определения только лишь валового содержания ТМ недостаточно для того, чтобы изучить особенности взаимодействия и прочность закрепления ТМ почвами, оценить возможности миграции и биологической доступности соединений ТМ в почве (Минкина, Мотузова, Назаренко, 2009). В результате проведённых работ в 1981 году появились «Методические рекомендации по

проведению полевых и лабораторных исследований почв и растений при контроле загрязнения окружающей среды металлами», где впервые было рекомендовано при изучении загрязнения почв определять кислоторастворимые и подвижные формы ТМ. Однако детального изучения особенностей взаимодействия ТМ с предложенными для этого экстрагирующими растворами не проводилось, а количество элементов, формы соединений которых изучались, было весьма ограничено.

3. В 1973 г. R. G. MacLaren и D. W. Crawford предложили первую научно-обоснованную методику определения форм соединений меди с помощью последовательного химического фракционирования. Не смотря на заложенную в ней универсальность, эта методика не была опробована на большом числе ТМ, что сильно ограничило её популярность. В последующие годы, в начавшуюся эпоху всеобщей стандартизации и регулирования, предпочтение многих исследователей было отдано «формально-химическим» методам фракционирования, менее трудоёмким и лучше воспроизводимым, но не обоснованным с точки зрения химии ТМ в почвах.

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 возник кризис, в основе которого:

1. Несоответствие действующих нормативов (ПДК и ОДК) реальному набору элементов, загрязняющих почву вокруг конкретных источников. На появление в ближайшем будущем новых научно обоснованных ПДК, учи-

тывающих особенности взаимодействие ТМ с почвой и охватывающих гораздо более широкий набор элементов, рассчитывать не приходится. Подходы к изучению загрязнения почв ТМ, не связанные с использованием несовершенных «жестких» 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 методов изучения 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 р- и d- элементы, редкоземельные элементы (РЗЭ), элементы платиновой группы (ЭПГ) и 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 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 рН 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. 6. Изучены закономерности распределения 14-и лантаноидов и 5-и элементов платиновой группы по формам соединений в почвах, подверженных техногенному воздействию. Выявлены источники загрязнения почв элементами платиновой группы.

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 применены для оценки степени и выявления источников загрязнения почв большим набором химических элементов, в том числе тех, для которых нет ПДК.

Разработана 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.

Изучено вторичное поглощение ТМ в ходе выполнения анализа, искажающее фракционную картину. Показано, что использование схемы фракционирования по McLaren, Crawford (1973) позволяет минимизировать вторичное поглощение ТМ. Данные, полученные при определении фракционного состава и содержания кислоторастворимых и подвижных форм ТМ дополняют друг друга, позволяя 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»,
- «изотопный состав ТМ в почвах»,
- «Методы атомной спектроскопии 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»ю 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 экостем». 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, девяти глав, выводов и списка литературы. Она содержит 383 страницы, 80 таблиц, 133 рисунка. Список литературы содержит 230 наименований публикаций, из них 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.

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

1.1. История развития инструментальных методов атомной спектрометрии

Получение достоверных данных о химическом составе природных объектов невозможно без современных инструментальных методов анализа. Спектральные методы анализа, имея сравнительно недолгую историю развития, в настоящее время занимают лидирующие позиции среди инструментальных методов анализа таких сложных объектов, как почвы. Появление методов спектрального анализа способствовало развитию как новых направлений в естественных науках, так и промышленности. Работы Бунзена и Кирхгофа по изучению спектральных линий, излучаемых при введении в пламя солей (1859-1861) положили начало методам оптической эмиссионной спектрометрии (ОЭС). Появление в 30-х годах XX века первых пламенных фотометров помогло решить проблему количественного определения щелочных металлов в различных природных объектах и дало толчок к дальнейшему развитию методов спектрального анализа. Усовершенствование оборудования и использование новых технологий привело к выпуску в 1974 году первого серийного оптического эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС). Новый метод позволил одновременно определять в анализируемых пробах большое количество химических элементов и существенно снизил неизбежные для ОЭС спектральные помехи. Это способствовало развитию научных направлений, связанных с изучением элементного состава разнообразных природных объектов.

Другим направлением развития спектральных методов анализа является атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС). Основные принципы этого метода были сформулированы в 1952 году А. Уолшем (Walsh, 1980). Появившиеся в начале 60-х годов прошлого века первые коммерческие

атомно-абсорбционные спектрофотометры позволили проводить определение многих химических элементов с высокой точностью, вне зависимости от матрицы (состава пробы), что обусловило широкое распространение данного метода анализа. Дальнейшее развитие метода ААС Б. В. Львовым (L'vov, 1959; L'vov, 1984) и Г. Массманом (Massman, 1976) привело к созданию электротермического атомизатора (графитовой печи), использование которого позволило достичь рекордно низких пределов обнаружения для многих элементов, снизить влияние матрицы и сделало возможным прямой анализ твёрдых проб.

Метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) разработан в 70-х годах XX века, когда источник ионов – сперва электрическая дуга постоянного тока, а позже – плазменная горелка, опробованная в ИСП-ОЭС, был соединен с уже существовавшим квадрупольным масс-фильтром в одном приборе с помощью специального вакуумного интерфейса. Алан Грей опубликовал свою работу, где был впервые приведён масс-спектр, полученный при ионизации пробы в плазме, в 1975 году (Gray, 1975). Первый коммерческий плазменный масс-спектрометр был выпущен в 1983 году. В последующие годы происходило интенсивное развитие метода, выражающееся как в создании более совершенных приборов, так и в разработке методов анализа проб различных объектов. Однако 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 пробоподготовке, которые будут рассмотрены далее. Настоящий период времени 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.

1.2. Сравнение современных инструментальных методов атомной спектроскопии

Использование для решения одних и тех же задач различных аналитических методов требует проведения их сравнительного анализа с целью выявления сильных и слабых сторон каждого из методов, установления границ их применимости при многоэлементном анализе объектов сложного, неизвестного или переменного состава. На сегодняшний день существуют три основных метода, использование которых позволяет решить большинство задач по определению элементного состава проб природных объектов сложного состава. Перечислим ниже их достоинства и недостатки.

1. Атомно-абсорбционная спектроскопия. В своём пламенном варианте метод ААС является наиболее простым, доступным и пока ещё остаётся самым распространённым методом определения элементного состава природных объектов. Главными преимуществами метода являются: низкая стоимость оборудования и выполнения анализа, простота использования и обслуживания, не требующая высококвалифицированного персонала, высокая скорость выполнения одноэлементного анализа (как скорость собственно определения элемента в пробе, так и быстрая смена проб). Для определения металлов в объектах со сложной матрицей большое значение имеет малое количество помех, возникающих при анализе, их хорошая изученность и наличие надёжных средств их устранения.

Недостатки метода пламенной ААС заключаются прежде всего в низкой чувствительности определения многих элементов. Часто её недостаточно для прямого, без концентрирования, определения содержания металлов в почвенных растворах и многих вытяжках из почв. Это ограничивает как количество определяемых элементов, так и выбор изучаемых форм соединений ТМ в почве. Кроме того, в классическом варианте ААС проведение многоэлементного анализа занимает много времени, требует проведения многочисленных калибровок и перенастроек прибора и приво-

дит к большому расходу анализируемых проб. Появившиеся в последнее время атомно-абсорбционные спектрофотометры с источником сплошного излучения и монохроматором высокого разрешения позволяют проводить быстрый многоэлементный анализ, но не лишены остальных перечисленных выше недостатков.

ААС с электротермической атомизацией (ААС-ЭТА) характеризуется рекордно низкими пределами обнаружения многих элементов, а также самым низким уровнем помех, эффективно устраняемых при правильном подборе модификатора матрицы и параметров температурной программы. Недостатки пламенного варианта усугубляются низкой скоростью выполнения анализа (определение одного элемента в одной повторности методом ААС-ЭТА занимает больше времени, чем определение методом ИСП-МС 20-30 элементов в трёх повторностях), а высокая чувствительность часто сводится на нет низкой воспроизводимостью и узким диапазоном определяемых концентраций.

2. Оптическая эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой обладает лучшей чувствительностью, чем пламенная ААС, но худшей, чем ЭТА-ААС. При этом, в отличие от ААС, становится возможным выполнение быстрого одновременного многоэлементного анализа и определение элементов, плохо определяемых методом ААС. Основным недостатком ИСП-ОЭС является сложный вид эмиссионных спектров и вызванная этим опасность появления при анализе спектральных помех, не устраняемых до конца даже современной оптикой высокого разрешения и программным обеспечением. Кроме того, как и в методе ААС, существуют элементы, трудно определяемые этим методом. По стоимости оборудования, затратам на выполнение анализа и требованиям к квалификации обслуживающего персонала метод занимает промежуточное положение между методами ААС и ИСП-МС. Такое положение приводит к тому, что ИСП-ОЭС проигрывает методу ААС в простоте и дешевизне, а методу ИСП-МС – в аналитических возможностях.

3. Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой. Применительно к анализу почв, по своим характеристикам ИСП-МС полностью перекрывает аналитические возможности всех вариантов методов ИСП-ОЭС и ААС. Главные достоинства метода ИСП-МС – быстрое одновременное определение большого набора химических элементов с высокой чувствительностью. В отличие от методов ААС и ИСП-ОЭС, 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. Получаемые при анализе масс-спектры имеют простой вид и, в случае анализа проб несложного и известного состава, ошибки, возникающие при определении элементов, невелики. Однако при анализе проб со сложной матрицей непостоянного и неизвестного состава, какими являются растворы, полученные после разложения проб многих природных объектов, в том числе почв, возможно появление интерференционных помех, связанных с наложением на аналитический сигнал определяемого элемента сигнала, создаваемого другими элементами или более сложными частицами. До первой половины 90-х годов прошлого века, пока не были разработаны и выпущены плазменные масс-спектрометры второго поколения, проблема интерференций сдерживала использование этого метода для анализа сложных природных объектов.

Несмотря на то, что сегодня многие проблемы, связанные с несовершенством аппаратного обеспечения, в целом решены, широкое распространение метода ИСП-МС сдерживает высокая стоимость оборудования и расходных материалов, повышенные требования к чистоте используемых реактивов, газов, воды, чистоте помещения и т. д.

Основными задачами, решаемыми в почвоведении и химическом анализе почв с помощью ИСП-МС, являются:

1. Определение содержания ТМ в почвах, в том числе для контроля химического загрязнения (валовое содержание, содержание подвижных форм).
2. Определение фракционного состава соединений ТМ, железа, алюминия, фосфора, кремния.
3. Определение состава обменных катионов.
4. Определение доступных для растений форм фосфора и калия.
5. Определение катионного состава жидкой фазы почв и природных вод.
6. Определение изотопного состава химических элементов.
7. Детектирование протекающих во времени процессов.

Многие задачи (1, 2, 3, 4) являются для ИСП-МС нестандартными. Их решение требуют специальной методической подготовки. Метод ИСП-МС, разрабатывавшийся для анализа микропримесей в особо чистых веществах, ранее считался малопригодным для анализа проб почв, содержащих большое количество различных соединений практически всех химических элементов. Усовершенствование оборудования долгое время было направлено на достижение рекордных пределов обнаружения (например, для нужд полупроводниковой промышленности), что не всегда имеет решающее значение для анализа почв, особенно в условиях техногенного загрязнения. При анализе вытяжек из почв или продуктов их разложения анализ усложняется высокой концентрации солей, кислот и других соединений, входящих в состав экстрагирующих растворов. Таким образом, состав матрицы при анализе почв складывается как из компонентов экстрагирующих растворов, так и из макрокомпонентов пробы, меняется от пробы к пробе и представляет собой одну из главных причин ошибок при использовании метода ИСП-МС в почвоведении.

1.3. Устройство и принцип работы масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой

Масс-спектрометрия – метод качественного и количественного анализа, основанный на разделении ионов анализируемого вещества по отношению их атомной массы к заряду (M/Z Ratio) и определении их количества в анализируемой пробе.

Рассмотрим устройство масс-спектрометра на примере прибора 7500 Series ICP-MS фирмы Agilent Technologies (рис. 1.1). Масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой состоит из следующих основных частей и систем: 1. Система ввода проб. 2. Система подачи газов. 3. Система охлаждения и вентиляции. 4. Плазменная горелка. 5. Вакуумная система. 6. Вакуумный интерфейс. 7. Система ионных линз. 8. Массовый фильтр. 9. Детектор.

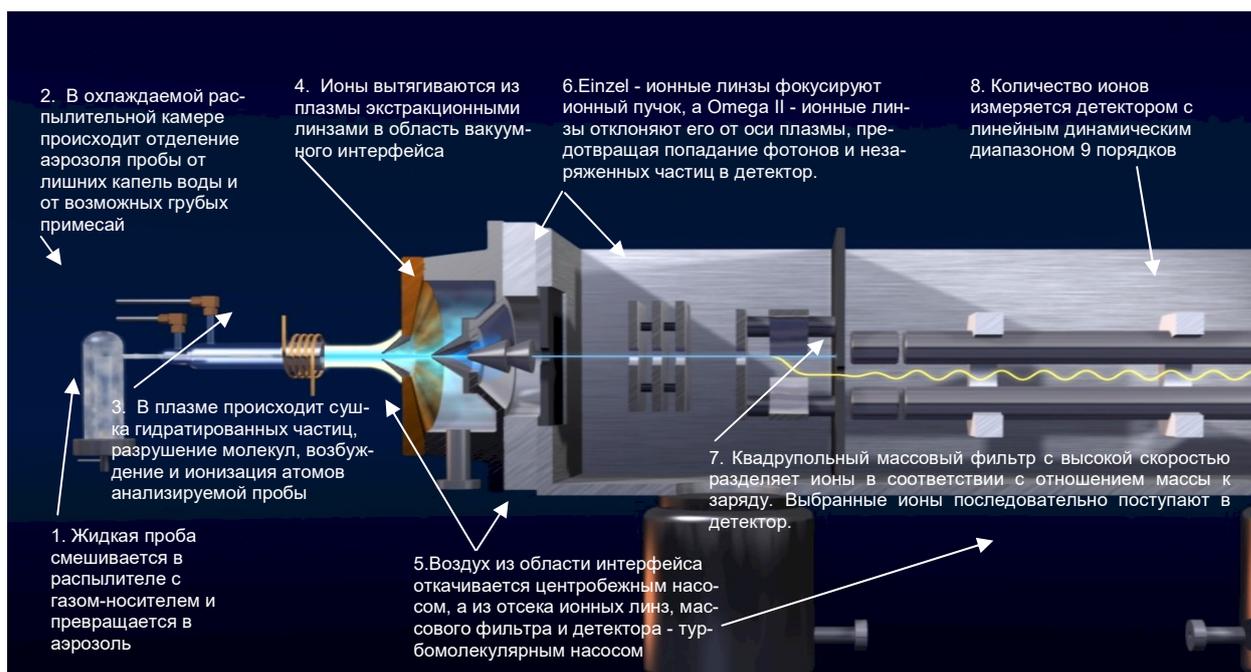


Рис. 1.1. Основные компоненты масс-спектрометра 7500 ICP-MS и их краткое описание (с разрешения Agilent Technologies)

Система ввода проб состоит из термостатируемой смесительной камеры и распылителя (рис. 1.2).



Рис. 1.2. Система ввода проб, плазменная горелка и вакуумный интерфейс (с разрешения Agilent Technologies)

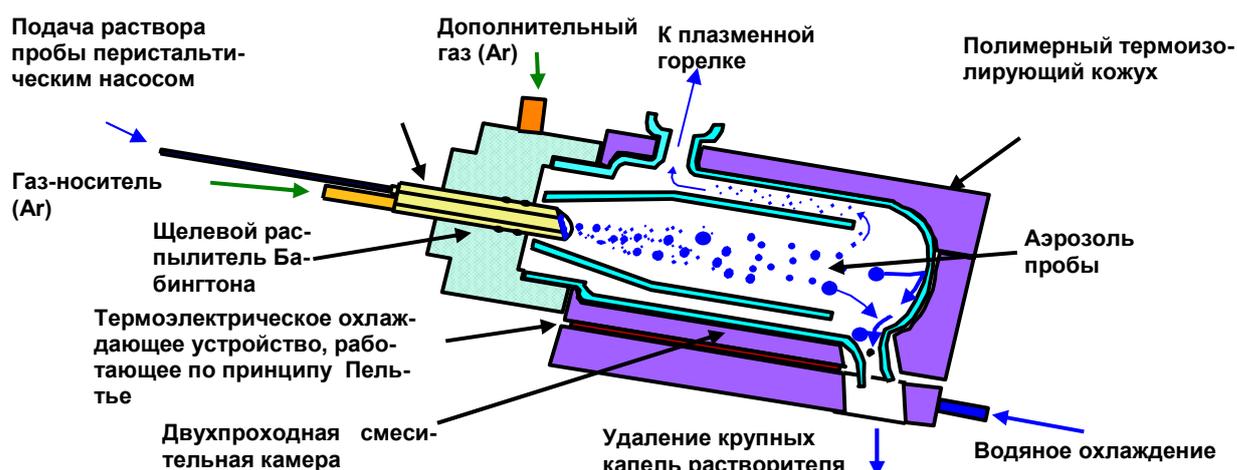


Рис. 1.3. Система ввода проб, оптимизированная для работы с растворами высокой концентрации (с разрешения Agilent Technologies)

Система ввода проб, оптимизированная для работы с растворами, содержащими высокие концентрации растворенных веществ, включает в себя высокостабильный перистальтический насос для подачи пробы и дренажа смешительной камеры, распылитель Бабингтона и охлаждаемую элементом Пельтье двухпроходную смешительную камеру (рис. 1.3). Использование перистальтического насоса для подачи раствора пробы улучшает воспроизводимость результатов, так как обеспечивает, по сравнению с традиционными концентрическими распылителями, контролируемую по-

стоянную скорость подачи пробы. Распылитель Бабингтона (рис. 1.4) имеет широкий канал для подачи анализируемого раствора и устойчив к засорению.

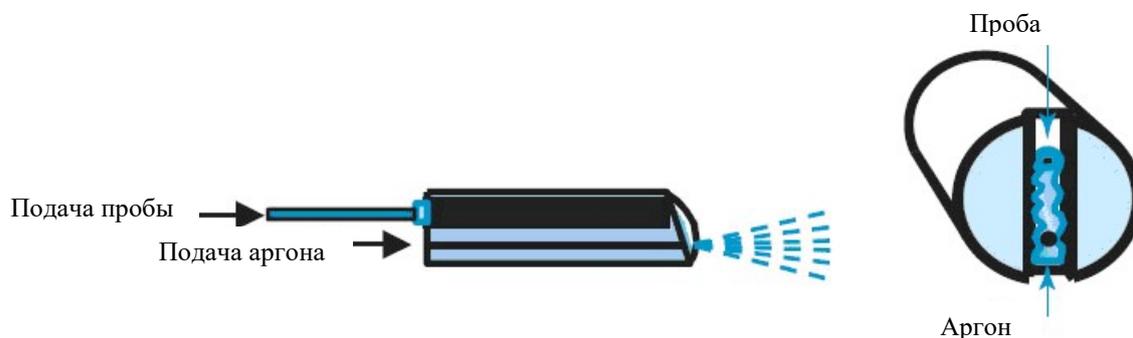


Рис. 1.4. Щелевой распылитель Бабингтона

Плазменная горелка по своему устройству аналогична горелке, используемой в методе ИСП-ОЭС. Однако, в отличие от него, в методе ИСП-МС плазменная горелка выступает не в качестве источника эмиссии света атомами определяемых элементов, а в качестве источника ионов, поступающих из зоны плазмы в массовый фильтр и затем в детектор.

Высокотемпературная плазма образуется в результате прохождения струи газа-носителя (аргона) через индукционную катушку радиочастотного генератора, где газ разогревается до 6000-10000 °С, что приводит к ионизации газа-носителя, испарению молекул растворителя, разложению молекул анализируемой пробы на отдельные атомы и их ионизации. Для обеспечения высокой стабильности работы и длительного срока службы плазменной горелки, поток аргона делится на три части, разделённые концентрическими трубками кварцевой горелки (рис. 1.2). Внешний и самый мощный тангенциальный плазмообразующий поток (Plasma Gas) предназначен для формирования и поддержания плазмы и охлаждения горелки. Промежуточный защитный поток газа (Make-up Gas) служит для проталкивания плазмы вперёд, чтобы избежать расплавления горелки. Внутренний поток (Carrier Gas) предназначен для доставки в зону плазмы анализируемой пробы.

Работа массового фильтра и детектора возможна только в вакууме. Для того, чтобы обеспечить возможность ввода анализируемых ионов из зоны плазмы, находящейся при атмосферном давлении, в зону глубокого вакуума, используются вакуумный интерфейс. Для создания глубокого вакуума применяется двух- или трехступенчатая вакуумная система, состоящая из нескольких вакуумных насосов различной производительности и эффективности. Центробежный насос, обладающий высокой производительностью, выполняет откачку основного количества воздуха (до 10^{-4} Па), а турбомолекулярный насос откачивает оставшийся воздух до разряжения $10^{-5} - 10^{-6}$ Па.

Вакуумный интерфейс, состоящий из двух металлических конусов с маленькими отверстиями, предназначен для ввода ионизированной пробы в вакуумную часть прибора. Пространство между конусами откачивается с помощью центробежного насоса. Под действием разряжения через отверстие во входном конусе проходит часть ионов из зоны плазмы. Отверстие в выходном конусе меньше отверстия во входном конусе. Таким образом, в пространство за выходным конусом (в систему ионных линз) попадает лишь небольшая часть из возникших в плазме ионов. Высокий вакуум в системе ионных линз, массовом фильтре и детекторе обеспечивается тем, что скорость поступления газов через отверстия в конусах ниже скорости их откачки.

Ионные линзы представляют собой металлические пластины или конуса с отверстиями для прохода пучка ионов. На линзы подаётся постоянное напряжение. Вследствие взаимодействия потока ионов с заряженными поверхностями ионных линз ионный поток ускоряется, фокусируется и отделяется от нейтральных частиц и светового излучения, которые, попадая в детектор, приводят к получению неправильного результата.

В ИСП-МС наиболее распространён квадрупольный **массовый фильтр**. Он представляет собой четыре металлических стержня гиперболического сечения, к двум из которых прикладывается постоянное, а к

двум другим – переменное напряжение высокой частоты. Квадруполь расположен после системы ионных линз по оси движения потока ионов. Приложенные к стержням напряжения подбираются таким образом, что в каждый момент времени через фильтр могут пройти только частицы, обладающие одинаковым отношением массы к заряду. Все остальные частицы изменяют направление своего движения и не попадают в детектор.

Во время анализа напряжение, подаваемое на квадруполь, очень быстро изменяют. При этом в детектор последовательно попадают частицы с разным отношением M/Z , и детектор (электронный умножитель) определяет их количество. Сканирование всего диапазона атомных масс происходит очень быстро (менее, чем за одну секунду), поэтому создаётся полное впечатление одновременного выполнения многоэлементного анализа.

1.4. Помехи и причины возникновения ошибок в масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и способы их устранения

Корректное измерение концентраций элементов методом ИСП-МС связано с решением трёх основных проблем: интерференций, неспецифических матричных эффектов и дрейфа чувствительности со временем.

Причиной возникновения **интерференционных помех** в ИСП-МС является образование в плазме полиатомных ионов из компонентов пробы и плазмообразующего газа, имеющих такое же, как у определяемых элементов, отношение M/Z .

При распылении пробы в плазму возможно формирование молекулярных ионов, представляющих собой оксиды, гидриды, аргиды и другие соединения, несущие положительный заряд. Например, образование в плазменном факеле однозарядного оксида аргона ArO^+ , имеющего отношение M/Z , равное 56, приводит к получению завышенных результатов определения железа по изотопу ^{56}Fe , имеющему то же самое отношение M/Z (таблица 1.1).

Таблица 1.1.

Возможные интерференционные помехи при анализе природных объектов методом ИСП-МС

Элемент	Масса анализируемого изотопа	Образующиеся в плазме заряженные частицы, вызывающие интерференцию
Mg	24	$^{12}\text{C}_2^+$, $^{48}\text{Ti}^{2+}$
K	39	$^{38}\text{Ar}^1\text{H}^+$
Ca	40	$^{40}\text{Ar}^+$
Ca	44	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2^+$
Ti	47	$^{35}\text{Cl}^{12}\text{C}^+$
V	51	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$
Cr	52	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$, $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$
Cr	53	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$, $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$
Mn	55	$^{37}\text{Cl}^{18}\text{O}^+$, $^{39}\text{K}^{16}\text{O}^+$
Fe	56	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$
Fe	57	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$, $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$
Ni	60	$^{23}\text{Na}^{37}\text{Cl}^+$
Cu	63	$^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$
Cu	65	$^{32}\text{S}^{32}\text{S}^1\text{H}^+$, $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2^1\text{H}^+$
Zn	66	$^{32}\text{S}^{34}\text{S}^+$, $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^{14}\text{N}^1\text{H}^+$
Zn	68	$^{136}\text{Ba}^{2+}$
As	75	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$
Se	77	$^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$
Se	78	$^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+$
Se	80	$^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$
Se	82	$^{34}\text{S}^{16}\text{O}_3^+$

Интерференции вносят максимальную большую ошибку при определении низких концентраций (до десятков ppb). Для снижения влияния интерференций тщательно подбирают параметры работы прибора, а также определяют содержание элементов в пробах по изотопам, менее подверженным влиянию со стороны частиц с таким же значением M/Z. В ряде случаев возможна коррекция интерференционных помех с помощью специальных интерференционных уравнений, в которых учитывается природное соотношение изотопов элементов, которые могут влиять друг на друга при их определении методом ИСП-МС.

Эффективным способом снижения интерференционных помех является использование таких экстрагирующих растворов, которые не содержат вообще или содержат лишь незначительные количества способных к интерференциям компонентов. Так, вытяжки из почв, приготовленные с использованием серной и соляной кислот, а также их солей, менее пригодны для масс-спектрометрического определения в них металлов, чем азотно-кислые вытяжки (таблица 1.1). Однако, использования одной лишь азотной кислоты не всегда достаточно для эффективного разложения анализируемых объектов (см. гл. 3).

Борьба с интерференционными помехами сегодня является основным направлением развития метода ИСП-МС. Успех в этой области связан с появлением в 2001 году первых серийных приборов с октопольной реакционной ячейкой, эффективно удаляющей большинство полиатомных интерференций за счёт дискриминации ионов по кинетической энергии или переноса заряда (Wilbur et al., 2004). К сожалению, данная технология мало полезна при анализе высоких концентраций элементов при большом содержании матричных компонентов, то есть, в первую очередь, при анализе почв и других природных объектов.

Второй основной причиной появления ошибок при измерении концентраций элементов методом ИСП-МС является **матричный эффект**.

Сложный состав и высокая концентрация компонентов матричного раствора также влияют на правильность и воспроизводимость метода. Сильнее всего неспецифические матричные эффекты проявляются, когда общая концентрация матричных компонентов превышает 100 млн^{-1} , что при анализе почв является обычной ситуацией. Это физические процессы, происходящие в плазме и влияющие на аналитический сигнал неспецифическим образом. Обычно степень подавления сигнала зависит от массы элемента и/или от его потенциала ионизации. Например, содержание очень высоких концентраций элементов с высокими массами может снижать чувствительность для элементов с низкими массами за счёт вытеснения

более лёгких масс из ионного пучка или может происходить подавлении ионизации определяемых элементов из-за перегрузки плазмы матричными компонентами.

Энергия плазмы расходуется на разрушение всех соединений и на ионизацию всех поступивших в плазменную горелку элементов. Высокие концентрации матричных компонентов, а также экстрагируемых растворов, используемых для приготовления вытяжек их почв, особенно термически устойчивых и трудноионизируемых, способны расходовать энергию плазмы, которой может не хватить на эффективную ионизацию определяемых элементов.

Один из путей снижения матричного эффекта заключается в дополнительном разбавлении анализируемых растворов для снижения суммарного количества растворенных компонентов. Это существенно уменьшает влияние матрицы, но в данном случае концентрации анализируемых элементов могут оказаться ниже пределов обнаружения. Agilent (Agilent 7500 ICP-MS Application Handbook) рекомендует анализировать растворы, концентрация матричных компонентов в которых не превышает 0,1 %.

На рисунке 1.5 приведены графики зависимости аналитического сигнала элементов от содержания кремниевой матрицы в растворах, полученных после полного разложения почв смесью азотной, соляной и плавиковой кислот.

Кремний, имея высокий потенциал ионизации (8,152 эВ), может подавлять ионизацию других химических элементов. Это подавление проявляется в снижении их определяемой концентрации, что приводит к получению заниженных результатов анализа. В случае высоких концентраций кремния (0,45% - 1,25%) подавление ионизации есть, а при содержании кремния в анализируемом растворе <0,05% она не наблюдается.

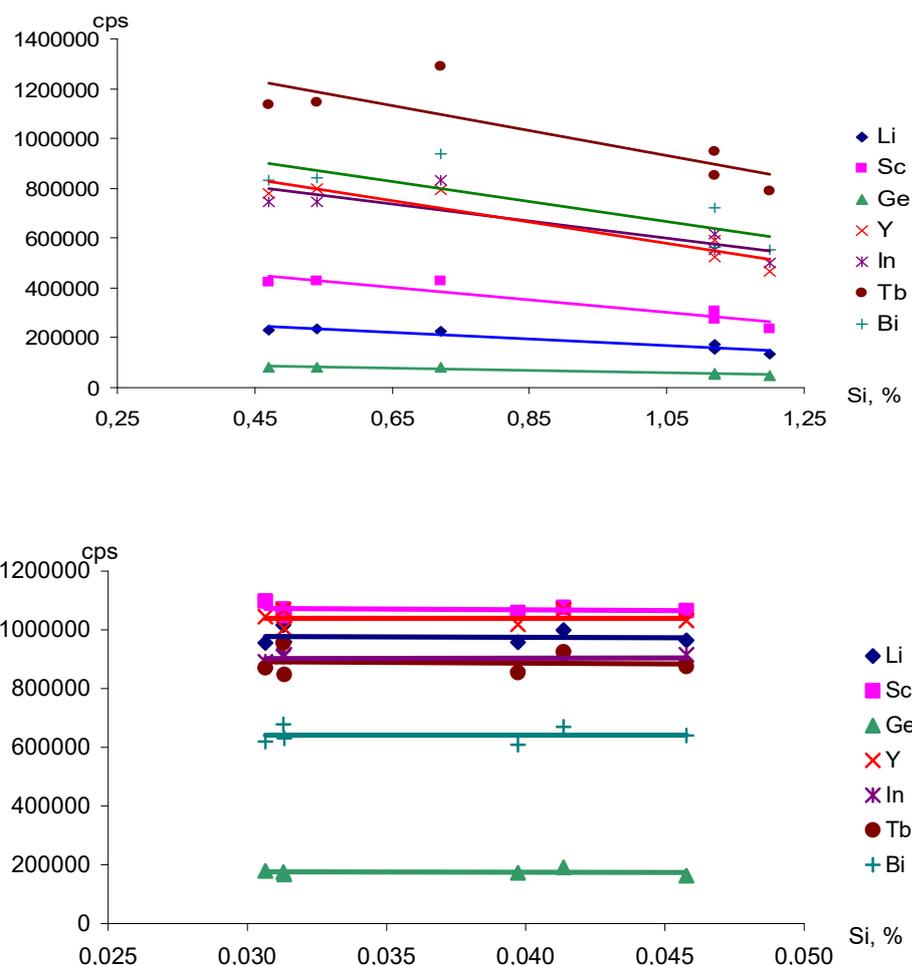


Рис 1.5. Аналитический сигнал элементов (количество импульсов в секунду, cps) в зависимости от содержания кремния в растворах, полученных после полного разложения почв

Приведённые выше результаты свидетельствуют о необходимости контроля концентрации матричных компонентов в анализируемых растворах и о необходимости оптимизации методов перевода аналитов в раствор. В данном случае видно, что определение валового содержания ТМ с помощью полного кислотного разложения почв без отгонки тетрафторсилана может привести к недопустимой перегрузке плазмы и получению заниженных результатов анализа.

На рисунках 1.6-1.8 приведены примеры влияния состава и концентрации матрицы на результаты определения ТМ (концентрация металлов – 0,1 мг/л, средние по трём повторностям). За 100% принято содержание металлов в водной матрице.

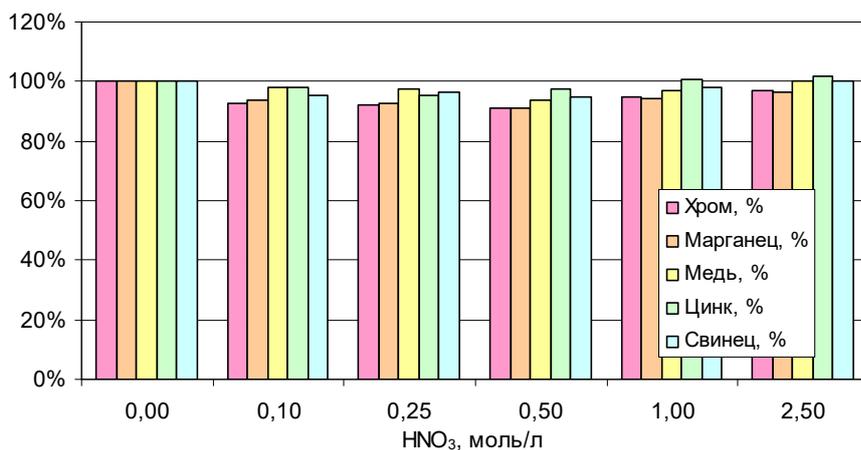


Рис. 1.6. Влияние азотной кислоты на кажущуюся концентрацию металлов в растворе, определённую методом ИСП-МС

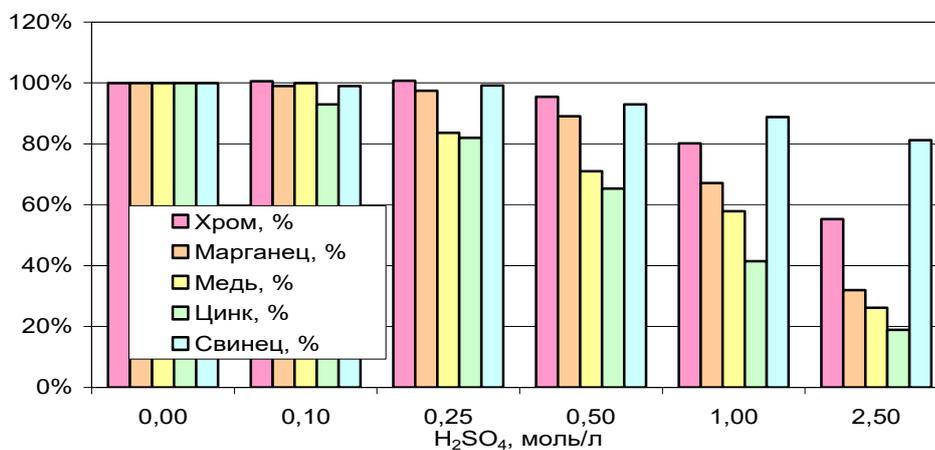


Рис. 1.7. Влияние серной кислоты на кажущуюся концентрацию металлов в растворе, определённую методом ИСП-МС

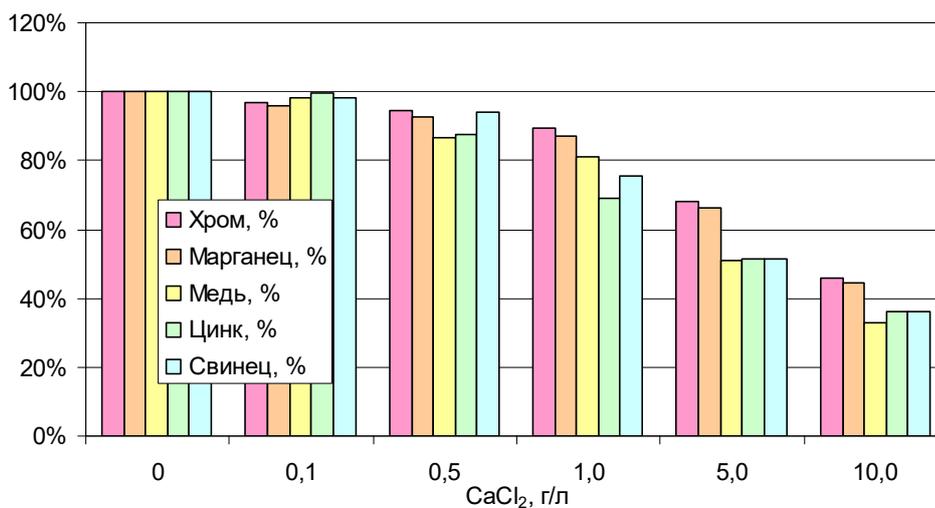


Рис. 1.8. Влияние хлорида кальция на кажущуюся концентрацию металлов в растворе, определённую методом ИСП-МС

Рисунки демонстрируют типичные случаи снижения *измеряемой* концентрации металлов при увеличении концентрации матричных компонентов. В присутствии легко разрушающегося в плазме соединения (азотная кислота, рис. 1.6) значимых изменений не происходит. В присутствии трудно разрушаемых соединений, содержащих трудноионизируемые элементы (таких, как серная кислота, рис. 1.7 и хлорид кальция, рис. 1.8), происходит существенное уменьшение ионизации определяемых элементов и, соответственно, снижение измеряемых их концентраций.

Вне зависимости от суммарного содержания матричных компонентов проб, разбавление вытяжек до концентрации экстрагирующего раствора менее 0,1 моль/л должно рассматриваться как обязательное условие получения достоверных результатов.

Временная стабильность работы масс-спектрометров и правильность анализа в целом, сильно зависит как от особенностей настройки и эксплуатации оборудования, так и от состава анализируемых проб. В первом случае, на неё влияет, например, изменение разряжения в вакуумной зоне, происходящее из-за слишком быстрого начала анализа после включения прибора, изменение температурного режима помещения, различной вязкости анализируемых проб и т. п.

Во втором случае, на результат влияют макрокомпоненты анализируемых проб, которые могут откладываться на интерфейсных конусах, в первую очередь, это соединения кальция, магния, алюминия и железа, которые, постепенно уменьшая диаметр отверстий в конусах, приводят к снижению чувствительности и увеличению варьирования результатов. В результате последовательного анализа проб с сильным варьированием концентрации аналитов вследствие загрязнения элементов системы ввода проб также может возникать эффект «памяти».

Во многих случаях полностью взять под контроль и устранить изменение чувствительности во времени позволяет использование внутренних стандартов (ВС). Возможность использования внутренних стандартов яв-

ляется важной особенностью метода ИСП-МС, выгодно отличающей его от большинства других методов количественного химического анализа.

ВС – элементы, добавляемые перед анализом во все анализируемые пробы и стандартные раствор. При количественном определении любого элемента градуировочная зависимость для него строится не на основе его аналитического сигнала, а на основе отношения аналитического сигнала элемента к аналитическому сигналу ВС. Так как концентрация ВС во всех анализируемых и стандартных растворах постоянна, изменения чувствительности определения анализируемого элемента будут автоматически скомпенсированы программным обеспечением масс-спектрометра по изменениям аналитического сигнала ВС.

ВС добавляют во все пробы либо вручную, либо автоматически с помощью дополнительного канала перистальтического насоса непосредственно перед вводом пробы в распылитель. В последнем случае существенно упрощается процесс подготовки анализируемых растворов к анализу на приборе.

Элементы, которые можно использовать в качестве ВС, должны соответствовать следующим требованиям:

1. Элемент – ВС должен иметь низкое содержание в исследуемых объектах.
2. Массовое число и/или потенциал ионизации ВС должен быть близким к аналиту (предпочтение отдаётся массовому числу).
3. Элемент – ВС должен быть мало подвержен интерференциям.
4. Элемент – ВС должен быть устойчивым к образованию в плазме оксидов и двухзарядных ионов.
5. Элемент – ВС не должен вызывать эффекта «памяти» при анализе.

Одновременное соблюдение всех этих требований применительно к анализу почв (особенно при определении валового содержания и кислоторастворимых форм ТМ) весьма затруднительно, так как они, особенно в случае техногенного загрязнения, могут содержать любые химические

элементы. Поэтому перед выполнением анализа почв с использованием ВС необходимо оценить возможную прибавку к концентрации ВС, связанную с содержанием элемента в исследуемой почве. Это позволит сделать вывод о применимости данного элемента для использования в качестве ВС для анализа конкретных почв.

В данной работе в основном (кроме специальных случаев) использовали раствор ВС, содержащий ⁶Li, Sc, Ge, Y, In, Tb, Bi (Internal Standard Mix, Agilent Technologies Inc., Part # 5183-4680). В таблице 1.2 приведено возможное увеличение концентрации обычно рекомендуемых элементов – ВС при проведении валового анализа почв.

Таблица 1.2.

**Элементы, рекомендуемые для использования в качестве ВС
для ИСП-МС**

Элемент	Среднее содержание в почве, мг/кг (Алексеевко, Алексеевко, 2013)	Содержание в анализируемом растворе при разбавлении 1:200, мг/л (1)	Содержание в растворе внутреннего стандарта* с учётом разбавления 1:20 при online-подаче, мг/л (2)	(1)/(2), %	Примечание
⁶ Li	2,4	0,012	0,05	24	Обязательна проверка содержания в исследуемых почвах
Sc	7	0,035	0,05	70	
Ge	5	0,025	0,05	50	
Y	23	0,115	0,05	230	
In	1	0,005	0,05	10	-
Tb	0,1	0,0005	0,05	1	-
Bi	1	0,005	0,05	10	-

Высокое содержание в почвах скандия, германия и иттрия приводит к невозможности использования этих элементов при валовом анализе почв. Необходимо отметить, что при анализе природных вод, почвенных раство-

ров, слабых вытяжек из почв и т. д., где концентрации этих элементов обычно чрезвычайно малы, подобная проблема обычно не возникает.

При анализе проб неизвестного состава перед проведением количественного определения необходимо в режиме полуколичественного анализа оценить содержание элементов, которые предполагается использовать в качестве внутренних стандартов, в исследуемых объектах. Если увеличение концентрации элемента внутреннего стандарта в растворе, связанное с содержанием этого элемента в пробе, превышает 10%, то его использование приведёт к получению неправильных результатов анализа.

Особенно тщательно необходимо подбирать внутренний стандарт для определения элементов с лёгкими массами. Для проверки правильности результатов анализа с коррекцией по внутреннему стандарту необходим обязательный контрольный анализ растворов известного состава.

В большинстве случаев при анализе самых различных проб надёжная коррекция изменений чувствительности может быть осуществлена с использованием в качестве внутреннего стандарта индия или галлия.

Влияние ВС на временную стабильность показано на рис. 1.9 и 1.10. Концентрация элементов – 10 мг/л, количество повторностей - 30, время работы прибора – 2,5 часа. Эксперимент был проведён в условиях, когда аргон в баллонах, подключенных к прибору, заканчивался. Это привело к сильной временной нестабильности работы прибора (кажущееся увеличение концентрации элементов за 2,5 часа составило 60-80% (рис. 1.9). Коррекция результатов по ВС полностью компенсировала этот дрейф чувствительности (рис. 1.10).

На рис. 1.11 приведены результаты определения ряда элементов в водном растворе и в ацетатно-аммонийной матрице без коррекции по ВС, а на рис. 1.12 – аналогичные данные с коррекцией по ВС (средние значения из 31-й повторности и их 95% доверительные интервалы). Видно, что коррекция по ВС не только повышает временную стабильность при выполнении анализов в течение длительного времени, что видно по уменьшению

разброса значений, но и устраняет влияние матричного эффекта – результаты, измеренные на фоне воды, статистически не отличаются от результатов, измеренных на фоне ацетата аммония.

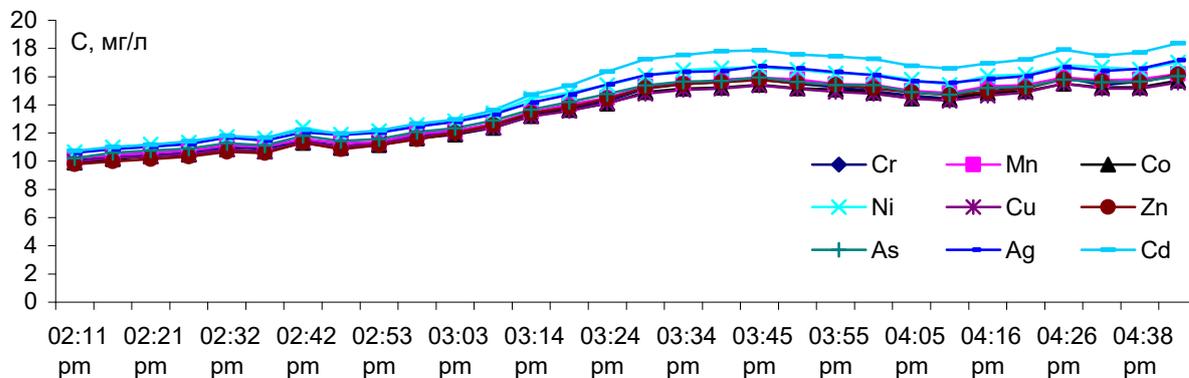


Рис. 1.9. Дрейф чувствительности во времени (без коррекции по ВС)

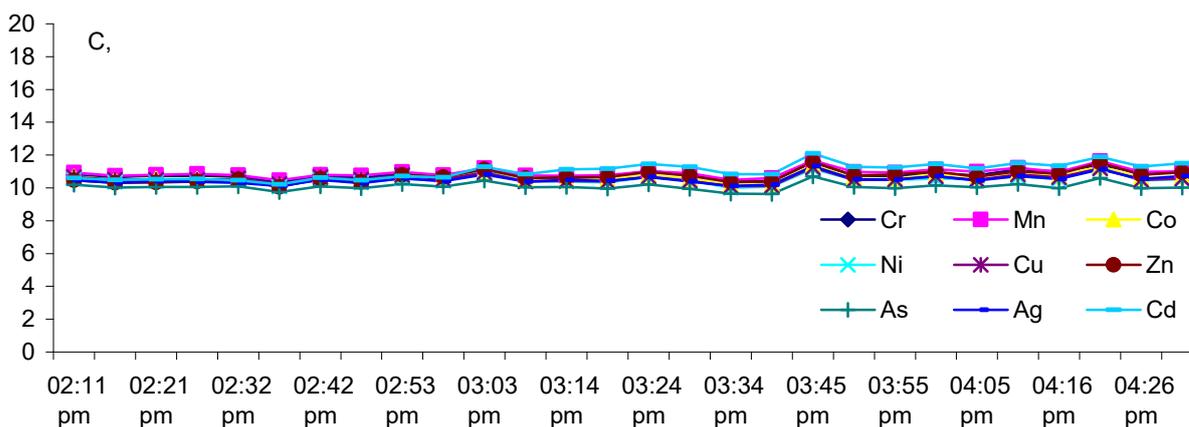


Рис. 1.10. Дрейф чувствительности во времени (с коррекцией по ВС)

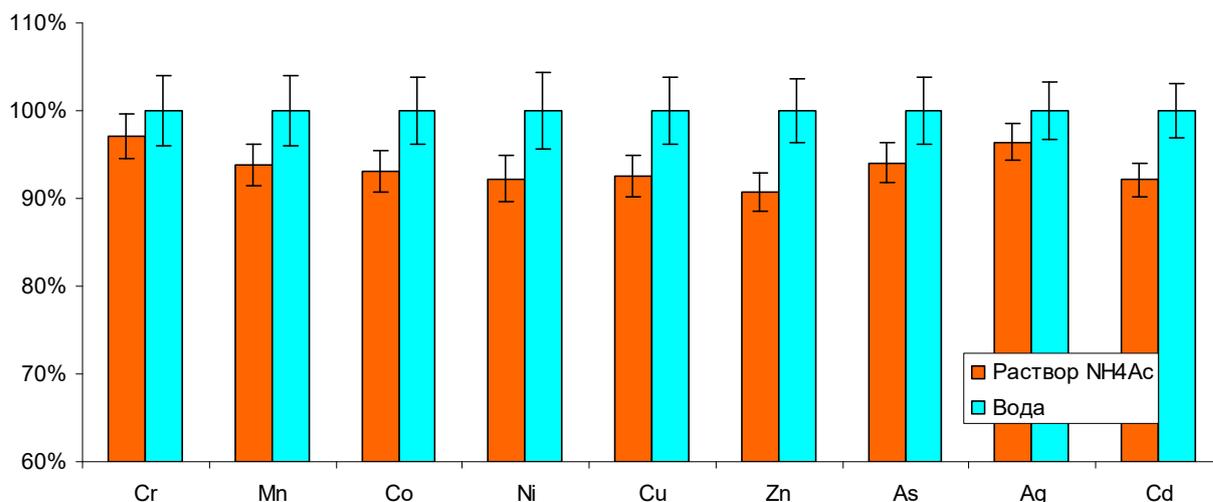


Рис. 1.11. Концентрации металлов на фоне дистиллированной воды и 1 М ацетата аммония без коррекции по ВС

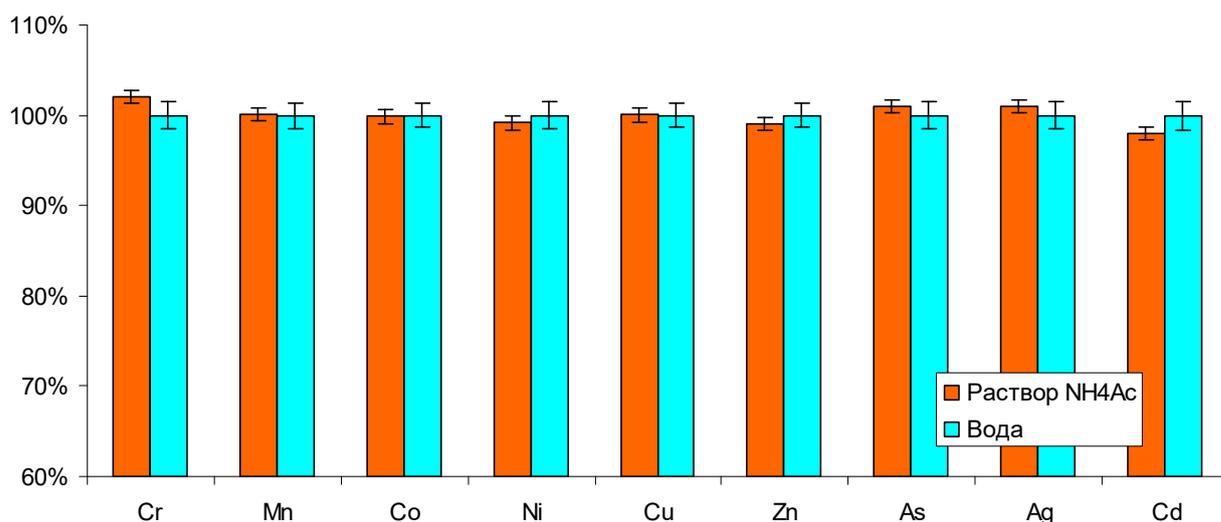


Рис. 1.12. Концентрации металлов на фоне дистиллированной воды и 1 М ацетата аммония с коррекцией по ВС

На стабильность работы приборов и правильность результатов измерений влияют остатки анализируемых проб, отложившиеся на элементах системы ввода проб и особенно на интерфейсных конусах. Эти отложения не могут быть удалены обычной промывкой системы ввода проб и приводят к искривлению градуировочных графиков в области низких концентраций (рис. 1.13), по которым и могут быть диагностированы. Ещё одной проблемой является отложение на интерфейсных конусах макрокомпонентов проб, в первую очередь, соединений Ca, Mg, Al и Fe, которые, постепенно уменьшая диаметр отверстий в конусах, приводят к снижению чувствительности и увеличению варьирования результатов.

Проблема остатков предыдущих проб (эффект памяти) проявляется особенно остро при анализе проб с высоким варьированием содержания определяемых элементов, а также при переходе от анализа одних типов проб или объектов, к другим (например, при переходе от валового анализа почв к анализу подвижных форм ТМ).

Устранение эффекта памяти требует прекращения выполнения определений и проведения регламентных работ по очистке элементов интерфейса и ионных линз, что не только увеличивает время выполнения анализа, но и сокращает срок службы очищаемых частей.

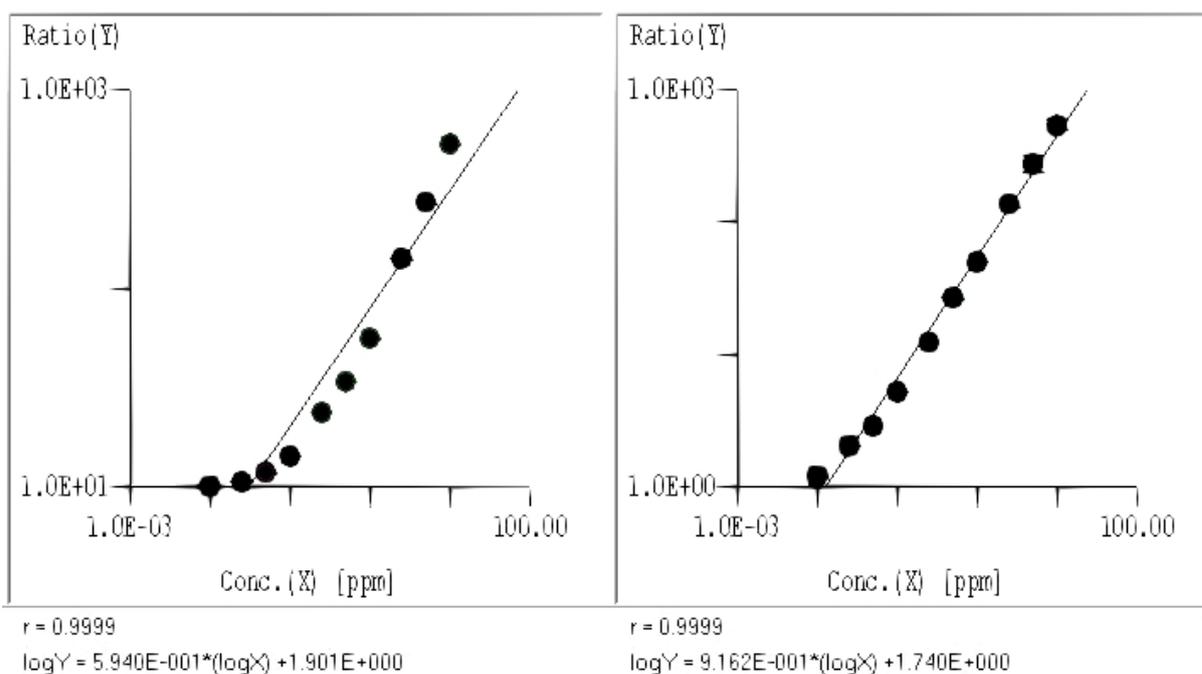


Рис. 1.13. Искривление градуировочного графика в области низких концентраций после анализа вытяжек из почв с высокой концентрацией меди (слева) и его выпрямление после очистки интерфейсных конусов (справа)

1.5. Оптимизация и настройка масс-спектрометра для анализа ВЫТЯЖЕК ИЗ ПОЧВ

Для качественного анализа растворов со сложной матрицей необходимо сочетание специально созданного для этих целей оборудования и особых приемов его настройки. Основной целью оптимизации масс-спектрометра является создание условий для 1) эффективного разрушения матричных компонентов; 2) возможно более полной ионизации атомов анализируемых элементов; 3) обеспечения стабильной работы прибора в течение всего времени выполнения измерений.

Влияние высокой концентрации легкоионизируемых щелочных и щелочноземельных элементов проявляется в насыщении плазмы электронами, что подавляет ионизацию элементов с более высокими потенциалами ионизации. При этом чувствительность их определения не только существенно снижается, но также становится зависимой от состава матрицы.

Устранить влияние таких помех возможно тремя основными путями. Первый из них заключается в дополнительном разбавлении анализируемых растворов для снижения суммарного количества растворенных компонентов. Это существенно уменьшает влияние матрицы, но при этом концентрации анализируемых элементов могут оказаться ниже пределов обнаружения.

Второй путь заключается в освобождении проб от матрицы химическим способом, например, с помощью ионной хроматографии. Это требует дополнительных расходов на оборудование, увеличивает время анализа и предъявляет высокие требования к строгому соблюдению методики определения из-за низкой воспроизводимости.

Третий путь основан на подборе оптимальных условий работы системы подачи пробы и плазменной горелки. Для максимально возможного разрушения матричных компонентов необходимо, чтобы время пребывания аэрозоля пробы в зоне высокотемпературной плазмы было максимальным. Это достигается подбором плазменной горелки с увеличенным диаметром канала подачи пробы (до 2,5 мм), снижением потока газа-носителя (до 0,8-1,0 л/мин) и расхода пробы на анализ (0,25-0,40 мл/мин). В отличие от других инструментальных методов, где уменьшение подачи пробы в прибор приводит к уменьшению чувствительности, в методе ИСП-МС снижение этого параметра до определённого уровня снижает влияние матрицы и способствует увеличению чувствительности и правильности анализа (рис. 1.14).

Эффективным способом увеличения эффективности работы плазменной горелки и снижения матричного эффекта является охлаждение распылительной камеры до температуры около 0 °С. Это приводит к снижению испаряемости растворителя и повышает концентрацию анализируемых компонентов в аэрозоле, распыляемом в плазму. В этом случае меньше энергии плазмы тратится на нагрев, разрушение и ионизацию молекул воды (или другого растворителя в зависимости от вида анализа), а больше –

на ионизацию атомов определяемых элементов. Для обеспечения высокой стабильности определений температура распылительной камеры должна быть строго постоянной. Для этого хорошо подходят термоэлектрические элементы Пельтье, контролируемые программным обеспечением масс-спектрометра, а распылительная камера должна находиться в термоизолирующем кожухе.

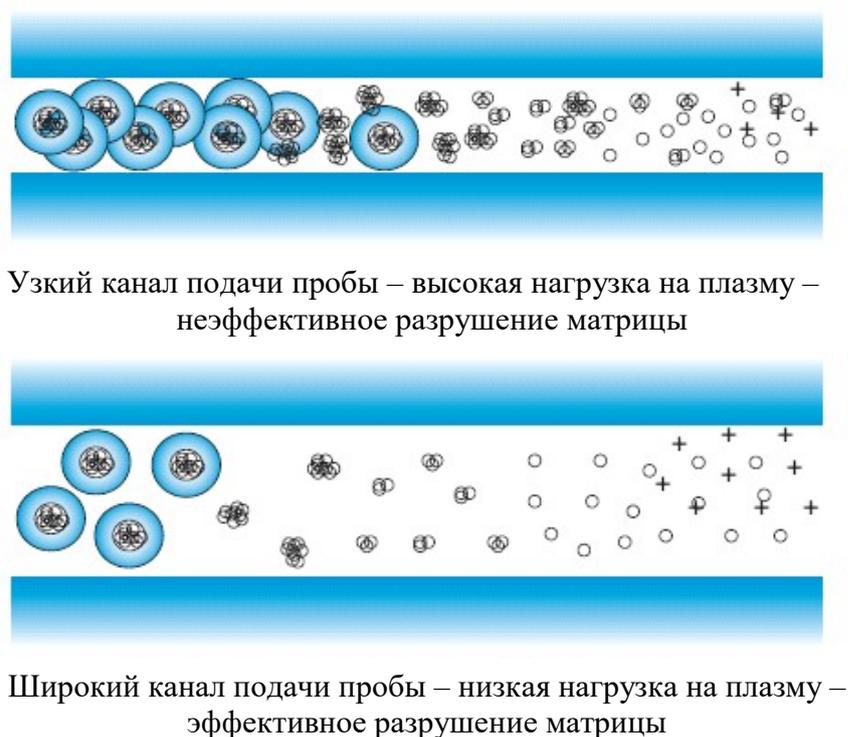


Рис. 1.14. Влияние диаметра канала подачи пробы и уровня подачи пробы на разложение матрицы

Способность плазмы эффективно разлагать матрицу можно контролировать по оксидному тесту (отношению $^{156}\text{CeO}/^{140}\text{Ce}$), распыляя в плазму раствор, содержащий 10 мкг/л церия. Церий является элементом, прочность связи которого с кислородом является одной из самых сильных среди всех металлов. Если это отношение будет достаточно низким, можно гарантировать, что в плазме будут разрушены и другие, менее прочные соединения анализируемых элементов (рис. 1.15).

Критическим уровнем отношения $^{156}\text{CeO}/^{140}\text{Ce}$ является 1%. Для работы с пробами со сложной матрицей лучше достигать при настройке мень-

ших значений – 0,3-0,5%. Источником кислорода для оксидов, образующихся в плазме, могут служить компоненты матрицы, а также пары воды, образующиеся при распылении пробы. Охлаждение распылительной камеры позволяет значительно снизить количество оксидов. Для их снижения, помимо описанных выше приёмов оптимизации подачи и распыления пробы, необходима также правильная настройка плазмы.

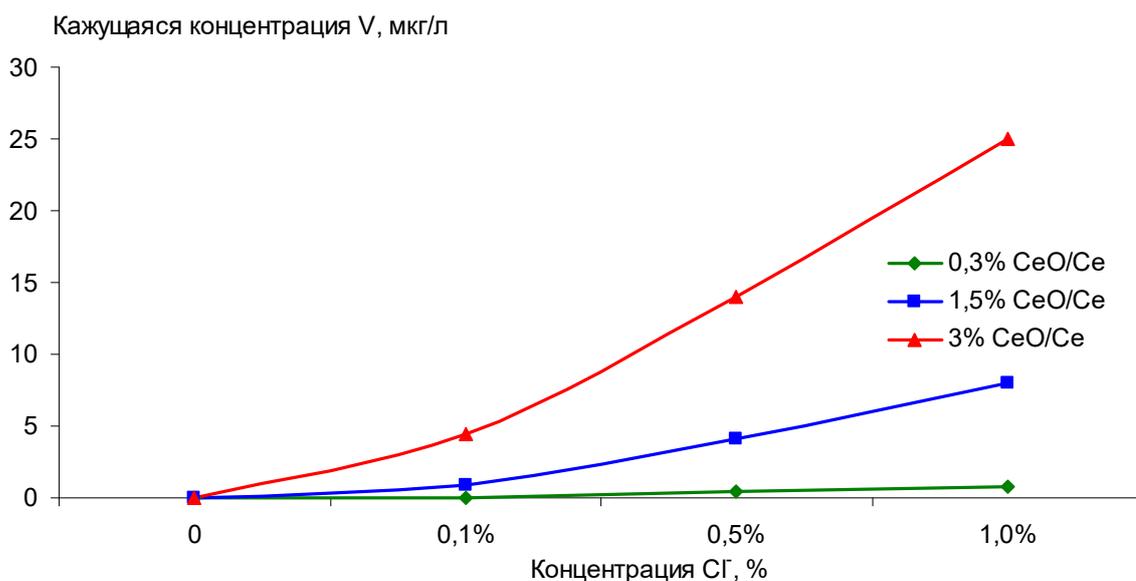


Рис. 1.15. Кажущаяся концентрация ^{51}V из-за интерференции с $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$ в зависимости от содержания хлоридов при разных уровнях CeO/Ce

Помимо полиатомных ионов, к интерференционным помехам могут приводить двухзарядные ионы, имеющие такое же отношение M/Z , что и аналиты. Возникновение таких частиц в плазме характерно для элементов, имеющих относительно низкий второй потенциал ионизации, близкий к первому потенциалу ионизации плазмообразующего газа (15,76 эВ). Большое количество двухзарядных ионов связано с избыточной мощностью плазмы и/или с неправильной настройкой системы ввода проб. Количество двухзарядных ионов контролируется при настройке плазмы по отношению $\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}^{+}$ или $\text{Ce}^{2+}/\text{Ce}^{+}$.

Барий и церий имеют наиболее низкие среди всех химических элементов вторые потенциалы ионизации (10,00 и 10,55 эВ соответственно).

Для минимизации интерференционных помех отношение Ba^{2+}/Ba^{+} должно быть не более 3%, а отношение Ce^{2+}/Ce^{+} - не более 1% при распылении в плазму раствора, содержащего 10 мкг/л бария или церия (Методика выполнения измерений..., 2009).

Настройка параметров плазмы для снижения матричного эффекта при анализе природных объектов также может контролироваться по оксидному тесту. Для достижения наилучших показателей мощность плазмы должна быть на 250-350 Вт больше, чем при анализе простых проб, то есть составлять 1500-1550 Вт.

В таблице 1.3 приведены параметры настройки масс-спектрометра 7500a ICP-MS, использованные для получения результатов, обсуждаемых в данной работе. Эти настройки обеспечивают минимальный уровень интерференций, высокую устойчивость к изменению матричного состава проб и хорошую временную стабильность. Показатели, величины которых при этом контролируются, приведены в таблице 1.4.

Таблица 1.3.

**Основные параметры настройки масс-спектрометра
Agilent 7500a ICP-MS**

Параметр	Значение
Мощность плазмы (RF Power)	1550 Вт
Поток газа-носителя (Carrier Gas Flow Rate)	1,0-1,1 л/мин
Скорость подачи пробы (Sample Flow Rate)	0,4 мл/мин
Расстояние от горелки до входного интерфейсного конуса (Sampling Depth)	5-7 мм
Температура смесительной камеры (Mixing Chamber Temp)	2 °C

Таблица 1.4.

Показатели, контролируемые при настройке масс-спектрометра

Показатель	Значение
Количество оксидов (по отношению CeO/Ce)	< 0,5 %
Количество двухзарядных ионов (по отношению Ce^{2+}/Ce^{+})	< 1,0 %
Относительное стандартное отклонение (при концентрации 0,01 мг/л в режиме настройки)	< 3 %

1.6. Особенности определения методом ИСП-МС некоторых элементов

Определение изотопного состава свинца

Методы определения изотопного состава химических элементов известны с 30-х годов XX века. Однако лишь появление в конце 90-х годов относительно доступных (десятки тысяч приборов эксплуатируется в мире в настоящее время) квадрупольных масс-спектрометров позволило начать детальные исследования изотопного состава свинца почв и других природных объектов. По времени это практически совпало с прекращением использования тетраэтилсвинца в качестве антидетонационной добавки к автомобильному бензину (в США – с 1986 г, в ЕС – с 2000 г, в Китае – с 2001 г, в России – с 2002 г.), что резко сократило выбросы свинца в атмосферу и активизировало научные исследования в данном направлении.

До недавних пор считалось, что определение изотопного состава свинца на масс-спектрометрах с индуктивно-связанной плазмой и квадрупольным анализатором приводит к получению наименее достоверных результатов. Особенно это сказывается на определении изотопа ^{204}Pb , имеющего малую относительную распространённость (табл. 7.1). Для получения наиболее точных результатов анализов проб, содержащих низкое количество свинца, рекомендуется использовать термоионизационную масс-спектрометрию (ТИМС) или плазменную масс-спектрометрию с анализа-

торами высокого разрешения (Encinar et al., 2001). Однако, использование масс-спектрометрии высокого разрешения или ТИМС имеет ограничения по чувствительности определения, скорости выполнения анализа и набору определяемых элементов. Как следствие, часто масс-спектрометр высокого разрешения используют только для определения изотопных отношений свинца, а концентрацию свинца и других элементов определяют иными методами. Это неизбежно приводит к тому, что возможности масс-спектрометрии как метода многоэлементного анализа в большом диапазоне концентраций не используются полностью, а также существенно увеличивается время и стоимость выполнения аналитических работ. При использовании соответствующим образом настроенных квадрупольных плазменных масс-спектрометров последних поколений, способных работать с высокоматричными пробами сложного состава при эффективном удалении интерференций, можно определять изотопный состав свинца с погрешностью менее 1%. Во многих случаях этого достаточно, чтобы оценить тенденции изменения изотопного состава свинца в различных природных объектах, в том числе и в почвах. Кроме того, одновременное определение и изотопных отношений, и содержания свинца в пробе на одном и том же оборудовании приводит к получению более сопоставимых результатов.

Современные масс-спектрометры с индуктивно-связанной плазмой имеют практически одинаковую чувствительность определения близких масс, особенно высоких, что гарантирует достаточную для почвенно-экологических исследований правильность результатов и допускает обходиться в работе без внешнего стандарта с известным изотопным составом.

Определение изотопных отношений свинца в исследуемых объектах проводили на том же оборудовании, что и при определении содержания свинца (ICP-MS 7500a с системой ввода высокоматричных проб). При этом для увеличения достоверности и воспроизводимости результатов определения изотопных отношений был использован специальный режим работы

прибора, когда сканирование каждого отношения M/Z осуществлялось 1000 раз (в 10 раз больше, чем в обычном режиме работы), а при настройке плазмы и ионных линз добивались максимальной чувствительности определения свинца (McCurdy, 2000; McCurdy, Potter, 2001).

Определение содержания элементов и определение изотопных отношений свинца в каждой пробе проводили последовательно, без прекращения подачи анализируемого раствора, благодаря возможности быстрого изменения настроек и переключения режимов работы прибора в ходе выполнения анализа, реализованной в программном обеспечении Agilent ICP-MS Chemstation.

Правильность определения изотопного состава свинца контролировали по стандартному образцу (СО) NIST SRM 981 (National Institute of Standards and Technology..., 1991) после программной коррекции результатов (Bias correction) по аттестованным значениям. Данный СО представляет собой свинцовую проволоку с точно известным изотопным составом свинца. Для контроля правильности анализа навеску проволоки растворяли в азотной кислоте и определяли изотопный состав свинца. Полученные результаты приведены в таблице 1.5.

Таблица 1.5.

**Результаты анализа аттестованного стандартного образца
NIST SRM 981**

Отношение	$^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
Аттестовано	0,059042±0,000037	0,91464±0,00033	2,1681±0,0008
Определено (n=10)	0,0587±0,0010	0,9176±0,0028	2,170±0,008

Полученные результаты показывают, что определение изотопного состава свинца на квадрупольном масс-спектрометре позволяет получать результаты, значимо не отличающиеся от аттестованных значений (получен-

ных более точным методом ТИМС), но характеризующиеся гораздо большим варьированием. Успех исследований изотопного состава свинца методом ИСП-МС во многом зависит от того, насколько изменения изотопного состава, связанные с загрязнением почв, соизмеримы с аналитическим варьированием.

Аналитический сигнал ИСП-МС, используемый для расчёта изотопных отношений и концентраций любых элементов в растворе, складывается из фонового сигнала, определяемого чистотой растворителя и электронным шумом, и из сигнала, вызванного собственно содержанием аналита в исследуемом объекте. При изучении свинца в почвах с низким его содержанием необходимо оценить нижний предел концентрации элемента, при котором соотношение сигнал/шум не вносит заметной ошибки в определение его изотопного состава, а также влияние разбавления раствора на стабильность данного определения.

Для решения этих задач был проведён эксперимент по определению изотопного состава свинца в растворах, полученных последовательным разбавлением одного и того же исходного раствора, содержащего $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Измерения проведены в десятикратной повторности, полученные данные приведены в таблице 1.6 и на рис. 1.16.

Полученные результаты показывают, что изотопные отношения, не включающие ^{204}Pb , сохраняют приемлемую стабильность при разбавлении раствора до концентрации свинца 0,001 мг/л включительно. Вследствие гораздо более низкой относительной распространённости ^{204}Pb (см. табл. 7.1) отношения, включающие этот изотоп, начинают испытывать влияние фона уже при концентрациях свинца менее 0,01 мг/л.

Таблица 1.6.

**Изотопный состав свинца в растворах, полученных
последовательным разбавлением**

Концентрация свинца, мг/л	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$		$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$		$^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$	
	Сред- нее	Отн. станд. откл., %	Сред- нее	Отн. станд. откл., %	Сред- нее	Отн. станд. откл., %
1	15,860	0,85	1,094	0,23	0,467	0,34
0,1	15,921	0,85	1,097	0,38	0,466	0,39
0,01	15,860	0,82	1,098	0,46	0,466	0,48
0,001	12,971	4,03	1,099	0,57	0,465	0,52
0 (фоновый растворитель)	8,427	8,10	1,152	1,23	0,441	0,97

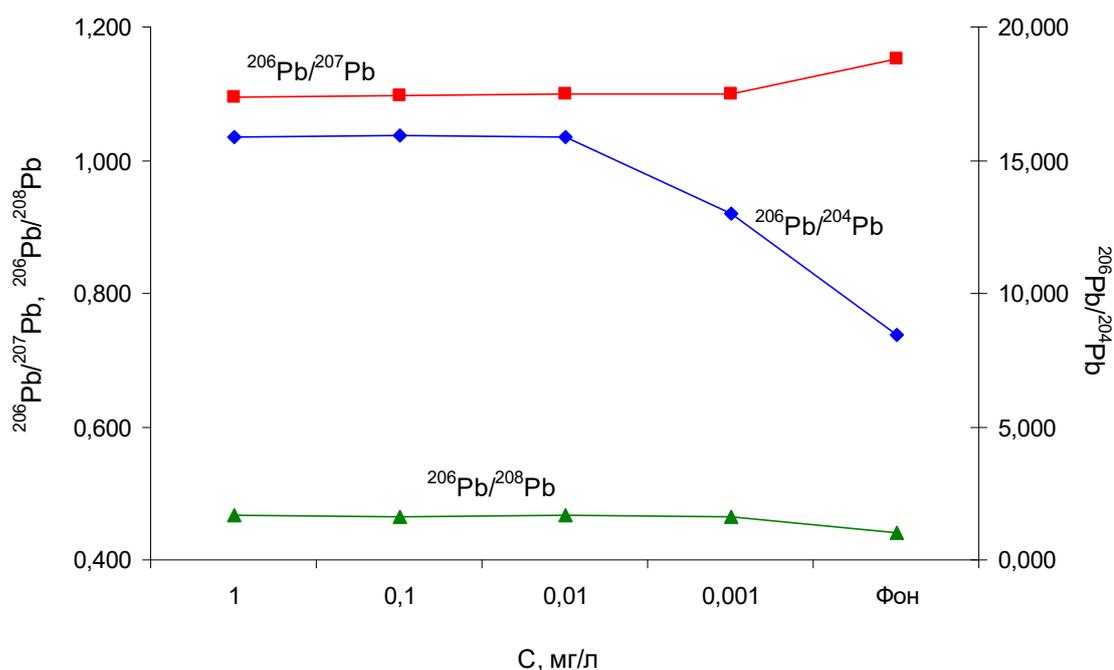


Рис. 1.16. Изменение изотопных отношений при последовательном разбавлении раствора, содержащего нитрат свинца.

Переходя от концентрации свинца в растворе к его содержанию в почве с учётом обычно принятых отношений почва:раствор (1:10 при определении различных форм соединений свинца и 1:50 при определении его валового содержания), можно сделать следующее заключение. Используемое нами оборудование и методы пробоподготовки обеспечивают надёж-

ное определение изотопных отношений, включающих ^{204}Pb , при содержании в почве не менее 0,5 мг/кг свинца (при определении изотопных отношений валового свинца). При определении различных форм соединений свинца их содержание в почве должно быть не менее 0,1 мг/кг.

Для надёжного определения изотопных отношений свинца, не включающих ^{204}Pb , в почве должно содержаться не менее 0,05 мг/кг валового свинца и не менее 0,01 мг/кг его различных форм соединений.

Определение содержания лантаноидов

Положение лантаноидов в Периодической системе элементов и уровни их содержания в почвах приводят к высокому риску возникновения полиатомных интерференций с элементами, имеющими массовые числа на 16 единиц меньше. Это связано с образованием в плазме оксидов этих элементов. Если анализ проводится на масс-спектрометрах, оснащённых системой удаления интерференций (например, коллизионной ячейкой ORS[®] на приборах фирмы Agilent Technologies, Inc.), то этот риск снижается до минимума. Используемый нами прибор ICP-MS 7500a такой системой не обладает. Поэтому необходима тщательная настройка уровня оксидов и контроль возможных интерференций с помощью несложных расчётов.

Рассмотрим возможное влияние полиатомных интерференций на правильность полученных результатов определения лантаноидов в почвах зоны воздействия ЧерМК (см. гл. 2). Как будет показано далее (см. гл. 8), в почвах вблизи источника загрязнения наблюдается повышенное содержание празеодима и тербия. Необходимо доказать, что увеличение содержания этих элементов в исследуемых почвах не является аналитической ошибкой, связанной с влиянием оксидов других элементов с тем же самым значением M/Z.

Итак, тербий – моноизотопный элемент с м. ч. 159. С тербием может интерферировать возникающий в плазме оксид неодима $^{143}\text{Nd}^{16}\text{O}$. Относительная распространённость ^{143}Nd составляет 12,2%. При настройке масс-

спектрометра было достигнуто оксидное отношение (Ce/CeO), не превышающее 0,5%. Допуская такую же долю оксидов для тербия (на самом деле она меньше, так как энергия связи неодима с кислородом ниже, чем энергия связи церия с кислородом), получаем, что добавка к содержанию тербия, связанная с оксидными интерференциями, составляет $0,5 \cdot 12,2 / 100 = 0,061\%$ от содержания неодима. При содержании неодима в почве разреза Ч-1, равном 24 мг/кг, интерференционная прибавка к содержанию тербия составит 0,015 мг/кг, то есть 0,08% от содержания тербия в этой почве, равного 19 мг/кг. Такой величиной можно пренебречь на фоне гораздо более значительного природного и аналитического варьирования содержания любых ТМ в почве. Расчёты, проведённые для празеодима (интерферирующая частица – $^{125}\text{Te}^{16}\text{O}$), приводят нас к аналогичному выводу о несущественности влияния полиатомных интерференций на определение празеодима в исследуемых почвах при существующем уровне содержания других элементов.

Определение содержания ЭПГ

Ионы, присутствие которых в индуктивно-связанной аргоновой плазме может приводить к интерференциям при определении ЭПГ методом ИСП-МС, приведены в таблице 1.7.

При определении ЭПГ методом ИСП-МС содержание элементов, которые могут стать источниками интерференционных помех, должно быть определено в обязательном порядке. Это позволит учесть их количественно и провести необходимую коррекцию результатов. Рассмотрим в качестве примера влияние $^{179}\text{Hf}^{16}\text{O}$ на определение ^{195}Pt . По результатам анализа, техногенно-загрязнённая почва разреза Ч-1, отобранная вблизи ЧерМК (см. гл. 2), содержит 0,34 мг/кг гафния и 0,086 мг/кг платины. Это соответствует концентрациям элементов в растворах, полученных после разложения проб, равным 0,0017 и 0,00043 мг/л соответственно.

Таблица 1.7.

Ионы, являющиеся источниками интерференционных помех при определении ЭПГ методом ИСП-МС

Определяемые изотопы ЭПГ	Полиатомные и двухзарядные ионы, имеющие такое же отношение M/Z
^{99}Ru	$^{64}\text{Zn}^{35}\text{Cl}$
^{101}Ru	$^{64}\text{Zn}^{37}\text{Cl}$, $^{66}\text{Zn}^{35}\text{Cl}$, $^{61}\text{Ni}^{40}\text{Ar}$, $^{63}\text{Cu}^{38}\text{Ar}$, $^{65}\text{Cu}^{36}\text{Ar}$
^{100}Ru	^{100}Mo
^{103}Rh	$^{40}\text{Ar}^{63}\text{Cu}$, $^{36}\text{Ar}^{67}\text{Zn}$, $^{87}\text{Sr}^{16}\text{O}$, $^{87}\text{Rb}^{16}\text{O}$, $^{206}\text{Pb}^{2+}$
^{104}Pd	$^{208}\text{Pb}^{2+}$, ^{104}Ru
^{105}Pd	$^{40}\text{Ar}^{65}\text{Cu}$, $^{89}\text{Y}^{16}\text{O}$, $^{87}\text{Rb}^{18}\text{O}$
^{106}Pd	^{106}Cd
^{108}Pd	^{108}Cd
^{110}Pd	^{110}Cd
^{189}Os	^{173}YbO
^{194}Pt	$^{178}\text{Hf}^{16}\text{O}$
^{195}Pt	$^{179}\text{Hf}^{16}\text{O}$

При настройке масс-спектрометра было получено отношение $\text{Ce}^{2+}/\text{Ce}^+$, равное 0,50%. Примем, что оксидное отношение для гафния также равно этой величине (в действительности, из-за менее прочной связи гафния с кислородом, чем церия с кислородом, это отношение должно быть существенно ниже). Относительная распространенность изотопа ^{179}Hf составляет 13,62%. Следовательно, прибавка аналитического сигнала для $M/Z=195$, связанная с образованием $^{179}\text{Hf}^{16}\text{O}$, составит $0,0017 \cdot 0,1362 \cdot 0,005 = 0,0000012$ мг/л. Это соответствует прибавке к содержанию платины в почве, равной 0,28%, что значительно ниже как аналитической погрешности, так и природного варьирования содержания платины в почве. Следовательно, мы доказали несущественность влияния оксида гафния на определение платины в исследуемой почве, и в данном случае коррекция результата не обязательна. Подобным образом можно оценить и другие возможные помехи и скорректировать в случае необходимости полученные результаты.

При определении ЭПГ в почвах и других природных объектах нужно проводить параллельное определение интерферирующих элементов (благо метод ИСП-МС это легко позволяет). Если содержание в анализируемых пробах Hf, Cu, Zn, Mo, Y, Rb, Sr и Pb велико, то проведение математической коррекции результатов определений обязательно. В общем случае для этого могут быть использованы два подхода (Moldovan et al., 1999).

Первый подход включает в себя математическую коррекцию, основанную на измерении аналитического сигнала от интерферирующего элемента в растворе измеряемой пробы и использовании предварительно полученных при настройке прибора данных об уровне оксидов или двухзарядных ионов:

$$S_A = S_{A,s} - (S_{I,s} R_{IO}) \quad (1),$$

где S_A – скорректированный аналитический сигнал аналита;

$S_{A,s}$ – исходный аналитический сигнал аналита в анализируемой пробе;

$S_{I,s}$ – аналитический сигнал интерферирующего элемента в анализируемой пробе;

R_{IO} (или $R_{I^{2+}}$) – предварительно определенное оксидное отношение IO^+/I^+ или отношение двухзарядных ионов I^{2+}/I^+ .

Условием применимости уравнения (1) является линейная зависимость аналитического сигнала IO^+ от концентрации I^+ . Как показали исследования (Moldovan et al., 1999), эта зависимость действительно является линейной в очень широком диапазоне концентраций.

Второй подход к математической коррекции интерференционных помех основан на модельных экспериментах по добавкам к анализируемым растворам известного количества интерферирующих элементов. По разности между аналитическими сигналами аналитов, полученных при анализе исходных растворов и растворов со стандартными добавками интерферирующих элементов может быть рассчитана поправка на интерференцию. После определения количественного содержания интерферирующих эле-

ментов вклад частиц IO^+ в искомый сигнал аналита может быть учтён в соответствии с уравнением (2) (Moldovan et al., 1999):

$$S_A = S_{A,s} - \frac{C_{I,s}(S_{A+I,s} - S_{A,s})}{C_{I,a}} \quad (2),$$

где S_A – скорректированный аналитический сигнал аналита;

$S_{A,s}$ – исходный аналитический сигнал аналита в анализируемой пробе;

$S_{A+I,s}$ – аналитический сигнал аналита в пробе с добавкой интерферирующего элемента;

$C_{I,s}$ – концентрация интерферирующего элемента в пробе;

$C_{I,a}$ – концентрация интерферирующего элемента, добавленного к пробе.

Как было показано (Moldovan et al., 1999), использование обоих рассмотренных подходов не приводит к получению существенно различающихся результатов. Так как первый подход к математической коррекции интерференций легче в осуществлении, предпочтение следует отдать ему. В соответствии с уравнением (1) при определении в почвах платины, палладия и родия можно использовать следующие интерференционные уравнения (3-5):

$$S_{Pt} = S_{Pt,s} - (S_{Hf,s} R_{HfO}) \quad (3),$$

$$S_{Pd} = S_{Pd,s} - (S_{Y,s} R_{YO} + S_{Cu,s} R_{CuO}) \quad (4),$$

$$S_{Rh} = S_{Rh,s} - (S_{Cu,s} R_{CuO} + S_{Rb,s} R_{RbO} + S_{Sr,s} R_{SrO} + S_{Pb,s} R_{Pb^{2+}}) \quad (5).$$

Для снижения аргоновых интерференций, не учитываемых в уравнении (5), определение родия можно проводить в охлажденной плазме, в отличие от платины и палладия, имеющих более высокие первые потенциалы ионизации.

Кардинальным способом борьбы с интерференционными помехами является использование масс-спектрометров с реакционными ячейками, в которых происходит устранение влияния полиатомных частиц (но не двухзарядных ионов!) в автоматическом режиме. При этом, за счёт увеличения отношения сигнала к шуму, может быть повышена чувствительность определения.

Ещё одной причиной получения завышенных результатов определения ЭПГ методом ИСП-МС может быть использование интерфейсных конусов, изготовленных из платины. Стандартный материал интерфейсных конусов, используемых в ИСП-МС для перевода ионов из зоны плазмы в вакуумную зону масс-спектрометра – никель. При полном кислотном разложении проб с применением фтористоводородной кислоты с царской водкой, никелевые конуса подвержены быстрой эрозии и требуют замены на более устойчивые к химическому воздействию конуса, изготавливаемые из платины. То же самое относится и к другим элементам системы ввода проб, например, к плазменной горелке и платиновому контакту для снятия электростатического заряда с раствора (если он предусмотрен конструкцией масс-спектрометра). При использовании платиновых деталей интерфейса и системы ввода проб происходит их контакт с «царской водкой», что неизбежно ведёт к незначительному на первый взгляд, но достаточному для существенного завышения аналитического сигнала поступлению платины (а также других ЭПГ, ей сопутствующих) в прибор. Вследствие этого корректное определение ЭПГ в природных объектах с использованием платиновых компонентов системы ввода проб невозможно. Для того, чтобы можно было применять не содержащие платину стандартные интерфейсные конуса и горелки, необходимо проводить неполное разложение проб без использования плавиковой кислоты.

Для минимизации помех, даже при идеальной настройке прибора, необходимо выбирать для анализа те изотопы определяемых элементов, для которых существует меньшее количество интерферирующих ионов и относительная распространенность которых по возможности самая высокая. Наибольшей опасности со стороны интерференционных помех подвержены рутений и родий (табл. 1.7). Любой из изотопов рутения, а также моноизотопный родий подвержены интерференциям со стороны элементов, содержание которых в почве обычно на несколько порядков больше. Принимая во внимание очень низкое содержание этих элементов в почвах, стано-

вятся очевидными проблемы их корректного определения и малое количество публикаций, посвященных рутению и родию в почвах. Осмий в меньшей степени подвержен помехам, однако из-за крайне низкого содержания в почве также малоизучен.

Изотопы ЭПГ, наименее подверженные помехам и использованные нам в данной работе, приведены в таблице 1.8.

Таблица 1.8.

Изотопы ЭПГ, рекомендованные для определения методом ИСП-МС

Элемент	Определяемый изотоп, M/Z	Относительная распространённость, %	Предел обнаружения, мкг/кг
Pt	195	33,8	0,11
Pd	105	22,3	0,17
Rh	103	100,0	0,03
Ru	101	17,0	0,22
Ir	193	62,7	0,07
Os	189	16,1	0,27

Обычно метод ИСП-МС позволяет проводить определение ЭПГ непосредственно в продуктах разложения почв с приемлемой чувствительностью и с низким уровнем помех. Но возможно и использование химических методов концентрирования аналитов и отделения матрицы.

На практике трудно создать условия, при которых концентрирование и отделение матрицы будут одинаково эффективны для всех ЭПГ (Dubiella-Jackowska et al., 2007; Nuclear Analytical..., 2005). Это сводит на нет превосходные полиэлементные возможности метода ИСП-МС и вынуждает либо искусственно ограничивать набор изучаемых элементов, либо существенно усложнять анализ и увеличивать время его проведения. Поэтому, несмотря на большое число публикаций, посвященных взаимодействию ЭПГ с ионообменными смолами, в последние годы всё большее число исследований ЭПГ в почвах выполняется с помощью прямого определения элементов в продуктах кислотного разложения почв методом ИСП-МС (Lesniewska, 2006; Dubiella-Jackowska et al., 2007).

Глава 2. Объекты исследования

Задачи, поставленные в работе, потребовали изучения аттестованных стандартных образцов почв, почв различных территорий, не подверженных локальному техногенному загрязнению и подверженных аэротехногенному воздействию в окрестностях металлургического предприятия и в условиях мегаполиса.

2.1. Изучение способов разложения почв для дальнейшего определения содержания ТМ методом ИСП-МС

Для оценки эффективности различных вариантов кислотного разложения почв использовали аттестованные стандартные образцы (СО) почв, выпущенные в 1975 году Почвенным институтом им. В. В. Докучаева РАСХН: СП-1 (чернозем), СП-2 (дерново-подзолистая почва) и СП-3 (светло-каштановая почва).

2.2. Изучению влияния формы поступления ТМ на фракционный состав Ni, Cu, Zn и Pb в почвах

Влияние формы поступления ТМ на фракционный состав Ni, Cu, Zn и Pb в почвах изучали в условиях модельного эксперимента на примере почв двух типов, существенно различающихся по своим свойствам, определяющим их взаимодействие с ТМ.

Почвы, использованные в модельном эксперименте. В модельном эксперименте были использованы пробы, отобранные из горизонтов А дерново-среднеподзолистой легкосуглинистой почвы (Тверская область, Нелидовский р-н) и чернозёма выщелоченного среднесуглинистого (Тульская область, Богородицкий р-н).

1. Дерново-среднеподзолистая легкосуглинистая почва. Тверская обл., Нелидовский р-н, пос. Заповедный, 600 м. на юг от здания администрации ЦЛГБПЗ. Разнотравно-злаковый луг.

- О (0-5 см): полуразложившийся опад, густо переплетенный корнями.
- А (5-20 см): светло-серый, пластинчато-комковато-порошистый, влажноватый, пылевато-легкосуглинистый, рыхлый. Переход ясный по цвету.
- Е (20-33 см): белесый с охристыми разводами, влажноватый, пластинчатый, легкосуглинистый, уплотненный. В нижней части встречаются орштейны. Переход ясный по цвету.
- В₁ (33-58 см): бурый, плитчато-ореховатый, влажный, плотный, видны сизые пятна оглеения, железисто-марганцевые примазки. Переход постепенный.
- В₂ (58-82 см): желтовато-бурый, плитчатый, сырой, легкосуглинистый, примазки, затеки глины, плотный. Переход по цвету и механическому составу.
- В₃ (82-105 см): красновато-бурый, призмовидный, сырой, суглинистый, плотный, марганцевые примазки и глинистые пленки на поверхности агрегатов.
- С (107-125 см): красновато-бурый, плитчато-творожистый, сырой, опесчаненный средний суглинок, плотный, вязкий.

2. Чернозём выщелоченный среднесуглинистый. Тульская обл., Богородицкий р-н, 1200 м на север от пос. Александринский, 500 м на запад от автодороги М-4. Неводелываемый участок земли между полем и лесополосой. Разнотравно-злаковая растительность.

- А (0-40 см): серовато-черный, среднесуглинистый, зернистый, рыхлый, влажноватый. Переход постепенный по изменению окраски.
- АВ (40-64 см): серо-бурый, среднесуглинистый, комковато-зернистый, уплотнённый, влажноватый, с серо-коричневыми пятнами. Переход постепенный по окраске и структуре.

V_t (64-89 см): бурый, среднесуглинистый, призмовидный, влажноватый, уплотненный, глинистые пленки на поверхности агрегатов, гумусовые затеки. Переход чёткий по вскипанию от HCl и появлению карбонатных новообразований.

V_{ca} (89-132 см): палево-бурый, призмовидный, влажноватый, уплотненный, белоглазка, вскипает от HCl по всей глубине.

Некоторые химические свойства этих почв приведены в табл. 2.1. В таблице 2.2 приведено валовое содержание ТМ в почвах.

Таблица 2.1.

Некоторые химические свойства почв модельного эксперимента

Почва	С орг., %	pH_{H_2O}	$EKO_{\text{станд.}}$ ммоль(экв)/100 г	Fe по Тамму, %
Дерново-подзолистая	1,71	5,42	9,17	1,25
Чернозём выщелоченный	5,48	5,82	38,50	2,74

Таблица 2.2.

**Исходное валовое содержание Zn, Pb, Ni и Cu
в почвах модельного эксперимента, мг/кг**

Дерново-среднеподзолистая легкосуглинистая почва				
Элемент	Ni	Cu	Zn	Pb
Содержание	7,62	12,40	68,82	16,84
Чернозём выщелоченный среднесуглинистый				
Элемент	Ni	Cu	Zn	Pb
Содержание	25,16	24,65	70,19	13,15

Проведение модельного эксперимента. Дерново-подзолистая почва и чернозём выщелоченный были загрязнены ТМ в модельном эксперименте в различных вариантах:

- загрязняющие почву элементы: Ni, Cu, Zn, Pb;
- внесение ТМ в почву в виде оксидов или нитратов;
- внесённые количества элементов: 0,04 г/кг; 0,4 г/кг и 4 г/кг.

В эксперименте моделировали все возможные варианты сочетаний перечисленных выше факторов. Каждый из вариантов в модельном эксперименте готовили в одной повторности.

Непосредственно перед исследованием образцы почв были высушены и измельчены до размера частиц менее 1 мм, корни и крупные включения были удалены. Навески почвы массой по 250 г помещали в пластиковые контейнеры. Затем в почву вносили соединения ТМ. Соли были предварительно растворены и вносились в виде растворов, оксиды вносили в сухом виде и затем к почве приливали по 150 мл дистиллированной воды. Оксиды меди, цинка и никеля представлены частицами размером менее 0,005 мм, а оксид свинца – частицами размером 0,005-0,01 мм (по результатам микроскопического исследования). Почву тщательно перемешивали стеклянной палочкой и выдерживали при комнатной температуре. После высыхания почвы (через 10-14 дней), к ней добавляли 100-120 мл дистиллированной воды и вновь перемешивали. Увлажнение почвы с перемешиванием повторяли 6 раз с момента внесения соединений ТМ, далее дистиллированную воду вносили без перемешивания почвы. Модельный эксперимент длился 6 месяцев, после чего сухую почву снова измельчали и просеивали через сито с диаметром отверстий 1 мм. Многократное перемешивание почвы применяли для достижения равномерного распределения внесённых соединений ТМ по объёму почвы.

2.3. Почвы ЮВАО г. Москвы

ЮВАО – одна из самых экологически неблагоприятных территорий Москвы: его значительная часть занята промышленными зонами, а географи-

ческие и климатические особенности способствуют поступлению на его территорию загрязняющих веществ из других округов города.

Почвенный покров исследованной территории в основном представлен городскими почвами трех типов по классификации М. Н. Строгановой (Почва, Город, Экология, 1997):

- Урбо-дерново-подзолистые. Это почвы с горизонтом U (урбик) мощностью менее 50 см.
- Урбанозёмы. К этому типу относятся почвы, имеющие в верхней части профиля горизонт U мощностью более 50 см.
- Урботехноземы, подтип реплантоземы. Эти почвы встречаются на отдельных территориях, где были проведены мероприятия по улучшению состояния территорий и насыпаны привезенные грунты.

На территории округа в зонах различного использования (пустыри около промышленных предприятий, газоны вдоль автомобильных и железных дорог, благоустроенные скверы, дворы жилых домов) методом «конверта» отбирали смешанные пробы почв из слоя 0-10 см (36 шт.).

В таблице 2.3. указаны характер использования территории в точках отбора проб почв и типы почв по классификации М. Н. Строгановой. На рис. 2.1 приведена карта-схема расположения точек отбора проб.

Урбо-дерново-подзолистые почвы наименее изменены и приурочены к лесопарковым зонам на территории округа. В рамках типа урбанозём выделяется два подтипа: собственно урбанозёмы и индустризёмы – почвы, характеризующиеся высокими содержаниями ТМ. К типу урботехноземов, подтип реплантоземы, мы отнесли одну точку (№1) так как на данной территории не так давно был создан парк и проведена ремедиация почв, отличавшихся ранее достаточно высокими содержаниями ТМ (Ладонина и др., 1999).

Химические свойства почв ЮВАО. Некоторые химические показатели исследованных почв приведены в табл. 2.4. Исследованные почвы характеризуются лёгким гранулометрическим составом, содержание частиц крупнее 0,1 мм практически во всех пробах превышает 70% (Пляскина, 2006). Содерж-

жание органического углерода сильно варьирует, в среднем составляя 2-3%. Обычно более высоким содержанием органического углерода отличаются почвы некоторых благоустроенных газонов.

Таблица 2.3.

Характеристика точек отбора проб

№ проб	Характер использования территории	Тип почвы по М. Н. Строгановой
1	Парк, пойма р. Москвы	Реплантозём
2	Пустырь	Урбанозём
3	Парк	Урбо-дерново-подзолистая почва
4-7	Газон	Урбанозём
8	Газон во дворе	Урбанозём
9	Пустырь	Индустризём
10	Пустырь	Урбанозём
11	Придорожная полоса	Урбанозём
12	Газон	Урбанозём
13	Лесопарк	Урбо-дерново-подзолистая почва
14	Лес	Урбанозём
15	Пустырь, стройка	Урбанозём
16-17	Газон	Урбанозём
18	Газон во дворе	Урбанозём
19-20	Придорожная полоса	Урбанозём
21	Пустырь	Индустризём
22	Газон	Урбанозём
23	Пустырь	Урбанозём
24	Газон, сквер	Урбанозём
25	Пустырь	Урбанозём
26-27	Газон	Урбанозём
28	Газон во дворе	Урбанозём
29-30	Пустырь	Урбанозём
31-33	Газон	Урбанозём
34	Пустырь	Урбанозём
35	Газон	Урбанозём
36	Придорожная полоса	Урбанозём

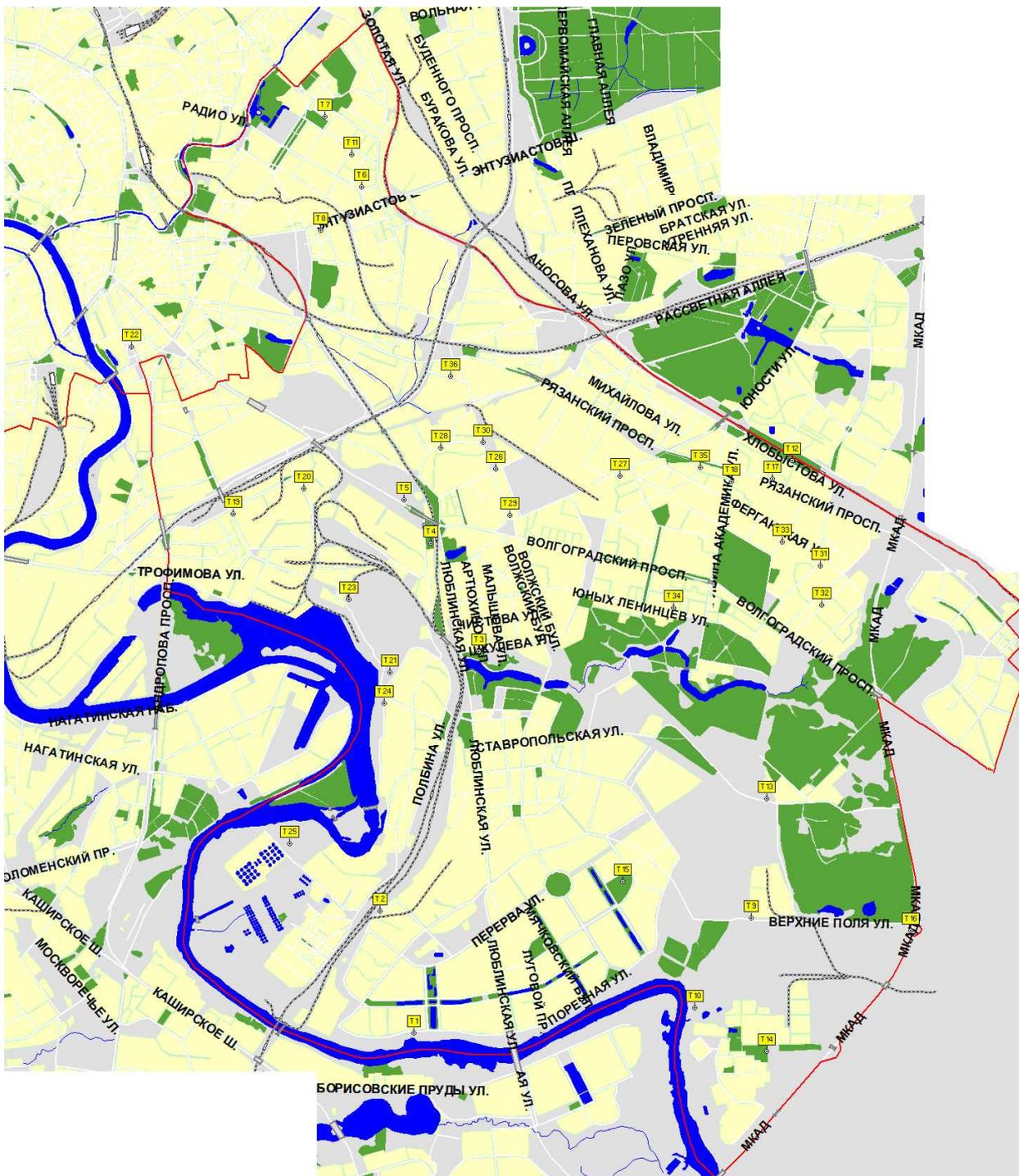


Рис. 2.1. Карта-схема расположения точек отбора проб

Многие авторы (Лепнёва, 1987; Герасимова и др., 2003) в своих работах указывали на повышенное содержание органического углерода в городских почвах по сравнению с фоновыми дерново-подзолистыми, связывая это с внесением органических удобрений. В настоящее время о внесении в город-

ские почвы органических удобрений, по всей видимости, говорить не приходится, однако, при благоустройстве территории часто используют привозные грунты с высоким содержанием органического вещества, созданные на основе торфов или различных компостов. Кроме того, поступление на поверхность почвы сажи и углеводов в составе транспортных и промышленных выбросов также имеет место.

Значительное превышение $C_{\text{общ.}}$ над $C_{\text{орг.}}$, высокое содержание кальция, переходящего в ААБ, а также вскипание проб при добавлении кислоты говорят о наличии в почвах карбонатов. Значения рН водной вытяжки в основном слабощелочные. Данные свойства городских почв сильно отличают их от почв окружающих город территорий и являются следствием пусть относительно малоинтенсивного, но очень длительного поступления на поверхность почв гидролитически щелочных оксидов металлов – продуктов сжигания твёрдого топлива.

Таблица 2.4.

Некоторые химические свойства почв ЮВАО

Показатель	Fe (по Тамму), %	рН _{Н₂О}	C _{орг.} , %	C _{общ.} , %	N _{общ.} , %	Обменные катионы, ммоль(экв)/100 г				
						Na ⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Сумма
Медиана	0,52	7,38	2,25	4,13	0,29	0,48	0,40	0,17	4,87	6,77
Среднее значение	0,61	7,37	3,05	5,07	0,34	0,46	0,44	0,21	6,04	8,01
Максимум	2,51	8,52	14,00	17,59	1,02	0,72	0,82	1,25	14,74	17,28
Минимум	0,13	6,29	0,25	0,49	0,04	0,19	0,23	0,08	2,85	4,57

Состав обменных катионов городских почв характеризуется в первую очередь относительно высоким содержанием обменного натрия (таблица 2.4). Содержание натрия в ППК достигает до 5% от суммы катионов. Содержание обменного натрия в почвах ЮВАО в 2002 году, в среднем, в 5 раз выше, чем было в 1996 (Ладонина и др., 1999), в то время как содержание обменного

калия в 3 раза ниже. Это может быть связано с применением в течение длительного времени противогололёдных средств различного состава и в разных дозах. Варьирование обменных катионов в исследованных почвах относительно равномерное.

Строгого соответствия между характером использования территории и свойствами почв установить не удалось. Так, низкое содержание $C_{орг.}$ встречается как в сильно нарушенных почвах пустырей, так и в почвах некоторых благоустроенных газонов, и в парках, характеризующихся меньшей нарушенностью почвенного покрова.

Непочвенные объекты, отобранные на территории ЮВАО. Для выявления источников загрязнения почв ЮВАО г. Москвы свинцом дополнительно были изучены следующие непочвенные объекты:

Уличная пыль. Уличная пыль состоит из несвязанных частиц и их агрегатов разного размера (от песка до мелкой пыли) почвенного происхождения, атмосферных выпадений промышленных предприятий, частиц от износа дорожного покрытия и деталей транспортных средств, строительного мусора и песка из противогололёдных смесей (Fukuzaki et al., 1986; Chutke et al., 1995; Fedotov et al., 2014). Термин «уличная пыль», широко используемый в отечественной и зарубежной научной литературе, не имеет отношения к термину «пылеватые частицы», используемому в физике почв для обозначения частиц размером от 0,05 до 0,001 мм.

36 проб уличной пыли были отобраны рядом с местами отбора почвенных проб с поверхности краевых частей автомобильных дорог и тротуаров, куда пыль переносится под действием ветра и поверхностного стока. Пробы пыли просеивали через сито с диаметром отверстий 0,1 мм, отделяя таким образом попавший туда песок и крупные включения, и анализировали тонкую фракцию, которая может переноситься ветром и выступать в роли вторичного источника загрязнения почв и атмосферы.

Некоторые химические свойства уличной пыли ЮВАО приведены в табл. 2.5.

Таблица 2.5.

Некоторые химические свойства уличной пыли ЮВАО (фр. < 0,1 мм)

Параметр	C _{орг.}	N _{общ.}	pH _{H₂O}	Fe по Тамму	Сумма обменных катионов	Обменные катионы			
						Na	Mg	K	Ca
	%			%	ммоль(+)/100 г				
Медиана	3,07	0,24	8,08	1,46	7,61	0,89	0,63	0,19	5,94
Среднее	3,24	0,29	8,07	1,45	8,38	0,84	0,75	0,23	6,57
Максимум	6,45	0,77	8,90	2,19	15,16	1,50	3,80	0,64	12,24
Минимум	1,31	0,08	7,25	0,72	4,37	0,40	0,36	0,10	3,29

Фракция пыли размером менее 0,1 мм состоит преимущественно из частиц кварца и полевых шпатов (>90%) и более мелких частиц различного состава. По сравнению с почвой, уличная пыль обогащена компонентами золы из атмосферных выпадений и карбонатами из строительной пыли, чем и обуславливаются более высокие значения pH (табл. 2.5). Содержание C_{орг.} в уличной пыли не так сильно варьирует, как в почве, и, в среднем, выше. Но, судя по пониженному, по сравнению с почвами, содержанию азота, вероятно, это связано с повышенным содержанием углерода непочвенного происхождения.

Снеговая вода и нерастворимый осадок снеговой воды. Пробы снега были отобраны в местах отбора почвенных проб в конце зимы перед началом снеготаяния на всю глубину снежного покрова (Методические рекомендации..., 1999), при этом учитывали объем отобранного образца и площадь отбора. Всего было отобрано 35 проб снега.

Для оценки вклада различных источников загрязнения в содержание свинца в почвах, нами были дополнительно выбраны в качестве опорных и исследованы следующие объекты:

Каменноугольная зола из золошлакоотвала ТЭЦ-22 (4 пробы). ТЭЦ-22 (рис. 2.2), введённая в эксплуатацию в 1960 году, является одной из крупнейших теплоэлектроцентралей в мире, работающих как на твердом топливе, так и на природном газе (ООО «Мосэнерго», официальный сайт). ТЭЦ-22 обеспечивает теплом и электроэнергией ЮВАО г. Москвы, г. Дзержинский и большую часть населенных пунктов Люберецкого района Московской области, снабжает паром Московский нефтеперерабатывающий завод и тепличные хозяйства и предприятия Люберецкого района. По данным на 2013 г., установленная электрическая мощность станции составляет 1310 МВт, установленная тепловая мощность – 3606 Гкал/ч.

В настоящее время на ТЭЦ установлены современные электрофильтры, улавливающие более 99% золы, что существенно снизило загрязнение окружающей территории. Однако, вследствие высокой мощности ТЭЦ, проблема атмосферного поступления твёрдых продуктов сгорания на окружающую территорию полностью не решена, усиливаясь в холодный период года. Таким образом, ТЭЦ-22 остаётся одним из наиболее мощных источников загрязнения территории ЮВАО г. Москвы.



Рис. 2.2. ТЭЦ-22 ОАО «Мосэнерго»

Смешанные пробы золы отбирали с поверхности золошлакоотвала (рис. 2.3) точно так же, как и пробы почвы.

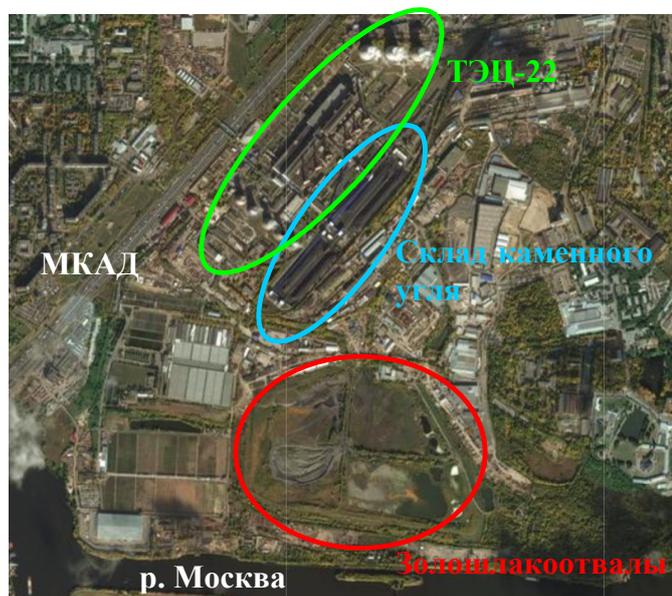


Рис. 2.3. Расположение золошлакоотвалов ТЭЦ-22.

Сажа из выхлопных труб автомобилей с карбюраторными двигателями, не оснащёнными каталитическими нейтрализаторами выхлопных газов, эксплуатировавшихся в Москве и Московской обл. не менее 20 лет (8 проб). Анализ данных проб даёт нам возможность оценить изотопный состав свинца, входившего в состав антидетонационных добавок к автомобильному бензину.

После введения запрета на производство в России этилированного бензина, получение достоверной информации об изотопном составе свинца, входившем в состав тетраэтилсвинца («бензиновый» свинец), представляет определённую сложность. Это связано с тем, что «бензиновый» свинец, попавший в почву, был смешан и разбавлен свинцом другого происхождения (как природного, так и техногенного), что повлияло на суммарный изотопный состав свинца в почве. Имеющиеся литературные данные (Фор, 1989; Bellos et al., 2005; Chen et al., 2005; Mirlean et al., 1989) либо относятся к другим странам или географическим регионам с отличающимся изотопным составом «бензинового» свинца, либо являются недостаточно достоверными, так как

были получены до появления доступных надёжных методов определения изотопного состава свинца.



Рис. 2.4. Свалка автомобилей, район Южнопортовый, ЮВАО г. Москвы, 2004 г.

Брошенные на свалках, пустырях и улицах города старые автомобили (рис. 2.4) были выбраны для исследования по следующим признакам: 1) часть их эксплуатации проходила во время, когда применялся этилированный бензин (определяется по приблизительному возрасту автомобиля); 2) эти автомобили использовали этилированный бензин (дизельные автомобили и автомобили с каталитическими нейтрализаторами выхлопных газов не рассматривали) и 3) они эксплуатировались в исследованном нами регионе. Мы исходили из предположения, что часть «бензинового» свинца оседает на стенках выхлопных труб вместе с продуктами неполного сгорания топлива, что характерно для карбюраторных двигателей, имеющих длительный срок эксплуатации.

Пробы сажи отбирали с помощью кусочков фильтровальной бумаги диаметром 25 см из концевых участков выхлопных труб.

2.4. Почвы зоны воздействия Череповецкого металлургического комбината

Нами было проведено исследование ТМ в почвах, расположенных на различном удалении от Череповецкого металлургического комбината (ЧерМК) ОАО «Северсталь». ЧерМК является одним из наиболее мощных источников аэротехногенного загрязнения окружающей среды на территории Русской равнины. Интенсивное загрязнение территории вокруг ЧерМК началось в 1955 году (Рогова, Водяницкий, 1996) и продолжается до настоящего времени.

Нами было заложено 5 разрезов в северном направлении от источника загрязнения (рис. 2.5), начиная от участка, непосредственно примыкающего к территории предприятия (разрез Ч1). 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.

Почва разреза Ч1 представлена индустрисёмом, сформированном на лёгком покровном суглинке. В поверхностном слое почвы (горизонт U) визуально наблюдается значительное количество техногенного материала (мелкие металлические частицы и частицы оксидов железа), почвенная масса прочно ими цементирована, что затрудняет отбор проб из более глубоких слоёв (отобрана одна проба из слоя 0-20 см).

Почвы остальных разрезов представлены дерново-карбонатными выщелоченными, также сформированными на подстилаемом карбонатной мореной лёгком покровном суглинке. В профилях этих почв нами были выделены гумусо-аккумулятивные горизонты А мощностью от 10 до 25 см, серого цвета, комковато-зернистой структуры, переходные горизонты В мощностью 15-30 см и карбонатные горизонты почвообразующей породы С. Из этих горизонтов были отобраны пробы для химических анализов.

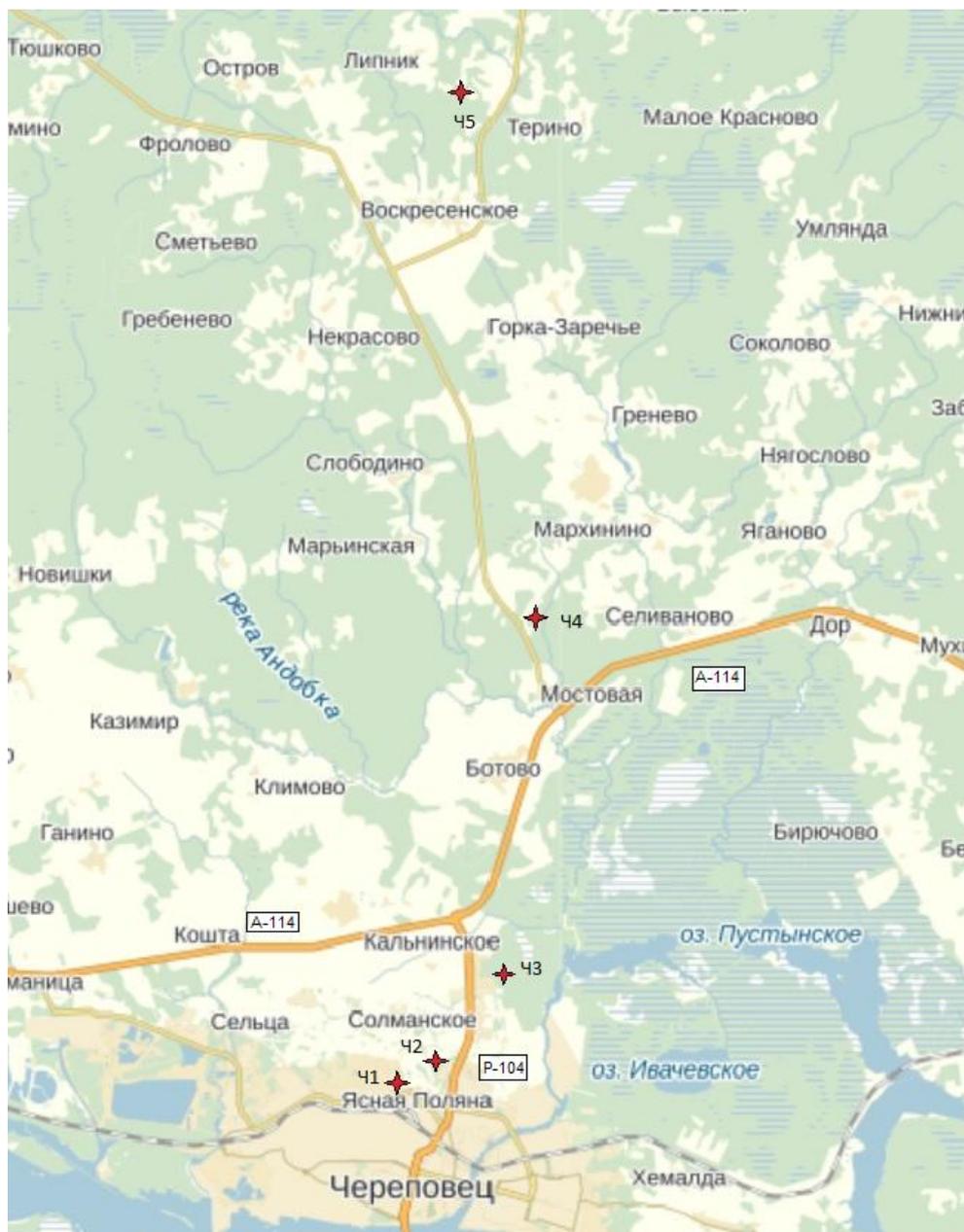


Рис. 2.5. Расположение точек отбора проб в зоне воздействия ЧерМК

Химические свойства почв зоны воздействия ЧерМК. По своим химическим свойствам (табл. 2.6) исследованные почвы являются вполне типичными представителями дерново-карбонатных выщелоченных почв.

Верхний гумусо-аккумулятивный горизонт отличается достаточно высоким содержанием гумуса и слабо кислой реакцией среды, которая вниз по профилю становится слабощелочной. Вблизи источника загрязнения из-за поступления на поверхность почвы большого количества техногенных со-

единений слабощелочная реакция наблюдается по всему профилю. Сумма обменных катионов типична для легкосуглинистых почв.

Таблица 2.6.

Некоторые химические свойства почв зоны воздействия ЧерМК

Горизонт, мощность	pH_{H_2O}	$C_{орг}, \%$	Сумма обменных катионов, ммоль(экв)/100 г
Разрез Ч1			
У, 0-20 см	7,60	не опр.	не опр.
Разрез Ч2			
А, 0-20 см	7,14	2,65	18,79
В, 20-35 см	7,05	0,68	15,05
С, 35-65 см	7,25	0,15	12,31
Разрез Ч3			
А, 0-23 см	6,89	3,17	21,10
В, 23-41 см	6,92	0,51	16,32
С, 41-70 см	7,12	0,12	13,58
Разрез Ч4			
А, 0-21 см	6,77	2,95	19,21
В, 21-38 см	6,89	0,57	14,39
С, 38-70 см	7,10	0,14	11,06
Разрез Ч5			
А, 0-23 см	6,85	2,86	20,36
В, 23-45 см	6,93	0,49	16,54
С, 45-75 см	7,14	0,17	11,88

2.5. Почвы, не подверженные локальному техногенному воздействию

Для выявления незначительного техногенного загрязнения почв территорий, удалённых от источников загрязнения ТМ на значительное расстояние, были изучены почвы ГПЗ «Кологривский лес им. М. Г. Сеницына. Для этого был использован высокочувствительный метод определения изотопного состава свинца (см. гл. 7).

В книге «Кологривский лес», вышедшей под общей редакцией академика В.Е. Соколова (Соколов, 1986), обращается внимание на то, что кологривские леса являются единственными сохранившимися коренными темнохвойными лесами в пределах южной тайги. Такие леса в конкретных лесорастительных условиях имеют практически оптимальную продуктивность, энергетическую эффективность и гармоничную структуру с оптимальным соотношением между биотой и абиотическими компонентами, что подразумевает необходимость их особой охраны.

Государственный природный заповедник «Кологривский лес» был создан в 2006 году и в 2009 году получил имя своего основателя и первого директора М. Г. Сеницына. В европейской части Российской Федерации нет другого заповедника, который бы сохранял типичные почвенно-растительные комплексы южной тайги. Главной отличительной особенностью почвенного покрова ГПЗ «Кологривский лес» является преобладание почвообразующих пород лёгкого гранулометрического состава, что, в совокупности с особенностями рельефа, приводит к формированию благоприятного водного режима почв и практически полному отсутствию заболоченных участков территории.

Объектами исследования являются почвы пяти типов, отобранные в Кологривском районе Костромской области в охранной зоне ГПЗ «Кологривский лес»: подзол иллювиально-железистый псевдофибровый (разрез К1), дерново-подзолисто-глеевая супесчаная почва на морене (разрез К2), торфянисто-подзолистая легкосуглинистая почва на морене (разрез К3), подзоли-

стая легкосуглинистая почва на морене (разрез К5) и аллювиальная лугово-болотная почва (разрез К6). Пробы почв отбирали по генетическим горизонтам. Расположение первого разреза на крутом обрывистом берегу под травянистой растительностью позволило нам выкопать очень глубокий разрез и вскрыть однородную почвообразующую породу, которая никак не затронута ни атмосферными выпадениями, ни какими-либо другими результатами человеческой деятельности. Это гарантирует определение изотопного состава свинца, содержащегося исключительно в составе почвообразующей породы. Второй разрез, заложенный в лесу под древесно-травянистой растительностью, позволил исследовать влияние биологического круговорота вещества на изотопный состав свинца в данной почве. Почвы третьего, четвертого и пятого разрезов были заложены по катене, включающей элювиальный, транзитный и аккумулятивный геохимические ландшафты (рис. 2.6).



Рис. 2.5. Расположение разрезов исследованных почв.

Описание разрезов

Разрез К1. Подзолистая иллювиально-железистая псевдофибровая почва. Костромская область, Кологривский район, левый берег реки Унжа, 800 м на север от устья реки Пеженги. Обрывистый берег, большая поляна в разреженном сосновом лесу после выборочной рубки.

Растительность: зверобой, тысячелистник, злаки, одуванчик, брусника, мхи, лишайники.

Ad (0-2 см): сухой, окраска однородная, буровато-серая, супесь, бесструктурный, обильные корни, диаметром до 4 мм. Граница волнистая (на глубине 9-12 см имеется натек в виде светлого песка). Переход ясный по обилию корней и окраске.

E (2-30 см): свежий, окраска однородная, темно-серая, мелкозернистый песок, бесструктурный, обильные включения древесного угля, корней, диаметром 2-3 мм, камней диаметром 5-7 мм. Граница языковатая, переход ясный по цвету.

B₁ (30-134 см): влажноватый, окраска однородная, желто-бурый мелко- и среднезернистый песок, бесструктурный, Fe-Mn примазки, редкие корни диаметром до 4 мм, включения камней диаметром от 7 мм до 2 см. На глубине 34-45 и 59-64 см - затеки горизонта E. Граница ровная, переход заметный по цвету и наличию прослоек темноокрашенного песка.

B_{2f} (134-226 см): влажноватый, окраска однородная, темно-бурая, среднезернистый песок, Fe-Mn примазки, включения камней диаметром около 2 мм. На глубине 134-142 см и 168-174 см наблюдаются прослойки охристо-бурого песка, сцементированного гидроксидами железа – псевдофибры.

В нижней части склона на глубине более 5-и метров от вершины разреза была отобрана проба юрской глины.

Разрез К2. Дерново-подзолисто-глеевая супесчаная почва на морене. Костромская область, Кологривский район, 930 м к юго-западу от деревни Бурдово, опушка соснового леса.

Растительность: сосна, береза, ель, ольха, рябина, папоротник, костер, незабудка, кислица, фиалка, марьянник, хвощ.

- Ad (0-3 см): свежий, окраска однородная, светло-серая, супесь, бесструктурный, обильные корни диаметром до 2 мм. Граница ровная, переход ясный по обилию корней.
- A (3-12 см): свежий, окраска однородная, буровато-серая, супесь, бесструктурный, кремнеземистая присыпка, корни диаметром до 1 мм. Граница волнистая, переход ясный по цвету и обилию корней.
- E (12-26 см): свежий, окраска однородная, палевая, супесь, охристые пятна ожелезнения, включения угля, Fe-Mn примазки в небольшом количестве, включения корней диаметром 1мм, граница волнистая, переход по цвету, гранулометрическому составу, плотности.
- Bg,f (26-59 см): влажноватый, окраска неоднородная, на желто-рыжем фоне встречаются сизые пятна оглеения (площадь оглеения около 50%), средний суглинок, Fe-Mn конкреции и примазки, включения корней, камней диаметром от 5мм до 20 см. Граница волнистая, переход ясный по цвету.
- BCg (59-83см): влажноватый, окраска неоднородная, на ярко-охристом фоне обильные сизые пятна оглеения, опесчаненный, ожелезненный средний суглинок, структура комковато-глыбистая, твердый, включения камней диаметром до 5 см, корней, Fe-Mn примазки и конкреции. Граница волнистая, переход ясный по цвету и гранулометрическому составу.
- Cg (83-101 см): влажноватый, окраска неоднородная, на темно-охристом фоне обильные пятна оглеения, опесчаненный ожелезненный легкий суглинок, структура комковато-порошистая, твердоватый, Fe-Mn примазки, конкреции, включения мелких камней.

Разрез КЗ. Торфянисто-подзолистая легкосуглинистая почва на морене. Костромская область, Кологривский район, ГПЗ «Кологривский лес», 15 м от квартального столба 80-87-88, зеленомошный ельник, плоский водораздел.

Растительность: ель, осина, береза, рябина, черемуха, клен, малина, щитовник, черника, кислица, майник двулистный, хвощ, сфагнум Гиргензона.

L (0-4см): мокрый, мох сфагнум разной степени разложенности. Обилие полуразложившихся корней и листьев. Граница волнистая. Переход ясный по обилию корней и окраске.

F (4-6см): мокрый, окраска однородная, темно-серая, ферментированный мох. Граница волнистая, переход ясный по окраске.

H (6-8см): мокрый, окраска однородная, буровато-серая, граница ровная, переход заметный по окраске и обилию корней.

AE (8-11см): влажный, окраска однородная, темно-бурая, легкий суглинок, структура комковатая, включения корней диаметром около 1 мм, граница волнистая, переход по обилию корней и окраске.

E_{gh} (11-31см): влажный, окраска неоднородная, на буром фоне охристые пятна ожелезнения, легкий суглинок, структура комковатая, включения разложившихся и полуразложившихся корней диаметром до 5 мм, редких железистых конкреций. Граница волнистая, переход ясный по окраске, обилию корней, плотности и гранулометрическому составу.

B_g (31-72см): мокрый, окраска неоднородная, на охристом фоне бурые пятна, тяжелый суглинок, структура комковатая, твердый. Признаки ожелезнения, Fe-Mn конкреции, примазки, глинистые кутаны и затеки гумуса по граням структурных отдельностей и порам.

Разрез К4. Подзолистая легкосуглинистая почва на морене. Костромская область, Кологривский район, ГПЗ «Кологривский лес», 420 м на север от разреза К3. Пологий склон.

Растительность: ель, береза, ольха, рябина, клен, щитовник, хвощ, кислица, зеленые мхи.

L (0-1 см): мокрый, окраска однородная, серая, бесструктурный, обилие еловых иголок, палок и листьев. Граница ровная.

F (1-2 см): мокрый, окраска однородная, серая, бесструктурный, разложившиеся растительные остатки. Включение корней диаметром 1 мм, живая фаза. Граница волнистая, переход ясный по окраске и по обилию корней.

H (2-4 см): мокрый, окраска однородная, серая, мажущийся. Включения корней диаметром 5-7 мм. Граница волнистая, переход по окраске и обилию корней.

AE (4-9 см): влажный, окраска однородная, бурая, опесчаненный легкий суглинок, хорошая комковатая структура, бусы по корням. Обилие корней диаметром до 5-7 мм. Граница волнистая, переход ясный по окраске.

Eh (9-24 см): влажный, окраска неоднородная, на светло-буром фоне обильные охристые пятна ожелезнения, опесчаненный легкий суглинок, плохо выраженная слоистая структура, твердый, включения корней диаметром 1 мм. Граница волнистая, переход постепенный по цвету и гранулометрическому составу.

EB (24-46 см): влажный, окраска неоднородная, на темно-буром фоне охристые пятна ожелезнения, средний суглинок, структура комковатая, твердоватый. Граница волнистая, переход заметный по окраске и гранулометрическому составу.

В (46-70 см): влажный, окраска однородная, охристая, тяжелый суглинок, структура призматическая, твердый, обильные Fe-Mn конкреции.

Разрез К5. Аллювиальная лугово-болотная почва. Костромская область, Кологривский район, ГПЗ «Кологривский лес», южный берег р. Вонюх, 50 м на север от разреза К4.

Растительность: ольха серая, таволга, вейник.

Agf (0-10 см): мокрый, окраска неоднородная, на буром фоне охристые пятна ожелезнения и обильные сизые пятна оглеения, легкосуглинистый, непрочная комковатая структура, Mn конкреции. Граница ровная, переход заметный по обилию пятен оглеения.

B1gf (10-22 см): мокрый, окраска неоднородная, на буром фоне охристые пятна ожелезнения (площадь около 10%) и обильные пятна оглеения (площадь около 40%), легкосуглинистый, бесструктурный. Граница ровная, переход заметный по количеству пятен оглеения.

B2gf (22-40 см): мокрый, окраска неоднородная, на буром фоне охристые пятна ожелезнения (площадь около 30%) и обильные пятна оглеения (площадь около 50%), легкосуглинистый, бесструктурный. Нижняя граница разреза, ограниченная уровнем грунтовых вод – 40 см.

Химические свойства почв. В таблице 2.7 приведены показатели химического состава почв, определяющие поведение в них ТМ. Для исследованных почв характерно обогащение лесной подстилки органическим веществом. Значения рН водной вытяжки являются довольно низкими в горизонтах подстилки и заметно увеличиваются вниз по профилю.

Таблица 2.7.

Некоторые химические показатели состава почв разрезов К1-К5

Почва	Горизонт	pH _{H₂O}	Потеря при прокаливании, %	C орг, %	Ca, ммоль(+)/100г	Mg, ммоль(+)/100г	Fe по Тамму, мг/кг	Валовое содержание Pb, мг/кг
Подзолистая иллювиально-железистая псевдофибровая почва, разрез К1	A _d	4,25	-	1,3	3,49	0,62	2428	3,23
	E	3,89	-	0,3	1,84	0,31	1227	3,40
	B ₁	4,16	-	0,2	2,16	0,37	2509	3,17
	B _{2f}	4,28	-	0,1	2,25	0,41	2830	3,29
	Глина	6,20	-	0,2	-	-	6255	10,79
Дерново-подзолисто-глеевая супесчаная почва на морене, разрез К2	A _d	-	-	-	-	-	-	7,66
	A	3,73	-	2,4	5,30	0,82	3754	9,33
	E	4,22	-	0,7	0,68	0,17	1538	3,45
	B _{g,f}	5,24	-	0,2	4,51	0,78	4562	3,62
	BC _g	5,45	-	0,1	5,17	0,82	4150	6,74
Торфянисто – подзолистая легкосуглинистая на морене, разрез К3	L	4,31	86,1	-	8,51	0,95	1219	8,52
	F	4,15	83,9	-	3,65	0,55	5292	17,75
	H	3,45	63,8	-	3,31	0,55	2795	22,85
	AE	4,16	-	1,6	0,71	0,14	1290	5,49
	E _{gh}	4,50	-	0,4	1,37	0,24	4131	4,51
	B _g	5,16	-	0,1	4,88	0,99	2400	4,51
Подзолистая легкосуглинистая на морене, разрез К4	L	3,77	74,3	-	11,80	0,98	2465	18,08
	F	3,96	82,3	-	6,62	0,70	5055	29,34
	H	4,46	45,3	-	6,33	0,77	5737	29,74
	AE	4,00	-	1,5	2,22	0,37	5169	6,85
	Eh	4,86	-	0,8	1,87	0,38	3194	3,68
	EB	5,12	-	0,5	3,01	0,70	2682	3,03
Аллювиальная лугово-болотная, разрез К5	A _{gf}	5,46	-	3,6	5,88	0,87	3731	1,42
	B _{1gf}	5,50	-	2,7	4,79	0,82	5986	3,16
	B _{2gf}	5,91	-	1,7	4,65	0,85	5244	2,40

Аллювиальная лугово-болотная почва разреза К5 менее кислая, что характерно для данного типа почв. Содержание железа, извлекаемого вытяжкой Тамма, достаточно велико в органогенных горизонтах, что можно объяснить возможным биологическим накоплением данного элемента. Содержание обменных кальция и магния в целом невелико, что свойственно почвам легкого гранулометрического состава, формирующимся в условиях промывного водного режима.

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

3.1. Методы определения валового содержания ТМ в почвах

Валовое содержание ТМ традиционно является одним из основных показателей химического состава, применяемых при изучении химического загрязнения почв. Валовое содержание используют при определении степени загрязнения почв как для сравнения с фоновыми уровнями или ПДК, так и для определения доли каких-либо форм соединений ТМ. Большие объёмы работ, связанные с оценкой степени загрязнения почв ТМ, а также появление и развитие в последние десятилетия новых инструментальных методов количественного определения содержания металлов привели к ситуации, когда использование классических приёмов разложения почв для дальнейшего определения валового содержания ТМ либо не обеспечивает высокой производительности аналитических работ при приемлемых трудозатратах, либо приводит к существенным аналитическим ошибкам вследствие потери элементов в ходе анализа или возникновения матричного эффекта. Почти полное отсутствие в России общепринятых и доступных для большинства аналитических лабораторий аттестованных методик, позволяющих с высокой воспроизводимостью провести эффективное разложение почвенных проб для последующего определения валового содержания большого набора ТМ, является причиной как получения результатов, не вполне соответствующих реальности.

Методы сплавления. До сих пор во многих лабораториях применяются методы сплавления почв со щелочными реагентами. Их описания традиционно приводятся почти во всех руководствах по химическому анализу почв, в том числе самых последних. Необходимость разрушения таких химически устойчивых компонентов, как кварц и алюмосиликаты, требует применения к пробам очень жесткого воздействия, связанного с термической обработкой (при этом возможны потери летучих соединений ТМ) и к добавлению в сис-

тому большого количества реагентов, способствующих разложению почвы, но делающих невозможным определение ряда элементов. Кроме того, растворы, полученные в результате сплавления или спекания, обладают огромной (по сравнению с концентрацией ТМ) суммарной концентрацией матричных компонентов, включающих в себя как перешедшие в раствор макрокомпоненты пробы (Si, Al, Fe, Ca, Mg), так и элементы, поступившие в раствор из состава добавляемых к почве реагентов (Na, K, Ca, Li, Sr). Если при последующем определении в полученных растворах макроэлементов (а именно для этого эти методы первоначально и были созданы) классическими методами анализа проблем не возникает, то при использовании инструментальных методов определения ТМ (оптических спектральных и масс-спектрометрических) неизбежно возникновение ошибок, связанных как с подавлением, так и с завышением аналитического сигнала вследствие воздействия на него матричных компонентов. Попытки снижения содержания матрицы, например, путём осаждения кремнезема, могут приводить к соосаждению или вторичному поглощению им различных элементов, что также является причиной возникновения ошибок и может свести на нет усилия, потраченные на полное разложение почвы.

Методы кислотного разложения. Описанные выше проблемы привели к развитию и использованию в почвоведении методов кислотного разложения почв. Эти методы давно известны в геологии и геохимии, где используются для быстрой оценки содержания в породах многих микроэлементов. Особое внимание стоит обратить на методы неполного кислотного разложения, не затрагивающие полностью алюмосиликатную основу почвы. Среди них можно назвать отечественный метод РД 52.18.191-89 с использованием 5 М HNO_3 и ряд зарубежных, например, EPA 3051 (HNO_3 , разбавленная водой в соотношении 1:1). Эффективность кислотного разложения повышается при использовании лабораторных микроволновых печей с автоклавами.

Для обоснования правомерности использования методов неполного кислотного разложения почв необходимо чётко понимать происходящие при

этом процессы и знать условия, при которых возможно применение этих методов. При воздействии на почвы, сформированные на осадочных породах и содержащие небольшое количество устойчивых к кислотному воздействию первичных минералов, растворов сильных кислот, проявляющих свойства окислителей (азотная кислота), либо смеси кислоты с сильным окислителем - $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$, $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$, $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ («царская водка» - ЦВ) при нагревании происходит разрушение почвенных компонентов. В осадке в основном остаётся кремний и частично алюминий в виде оксидов. Если не нужно определять их содержание, это является преимуществом метода, так как суммарная концентрация матричных компонентов в растворе оказывается во много раз меньшей, чем при разложении почвы сплавлением. Это имеет решающее значение при анализе полученных растворов методом ИСП-МС (см. гл. 1). Кроме того, при использовании азотной кислоты и перекиси водорода легко исключается загрязнение проб посторонними веществами.

При воздействии на почву сильного окислителя в кислой среде при нагревании происходит окисление органического вещества, разрушение кристаллических решеток минералов, куда входят элементы с переменной валентностью (в первую очередь, железо), а также растворение большинства труднорастворимых в обычных условиях соединений ТМ. Ионы большинства металлов переходят в раствор, где затем можно определить их концентрацию. Сильнокислая реакция среды препятствует вторичному осаждению и сорбции металлов оставшимися в системе твердофазными компонентами и позволяет хранить растворы перед анализом продолжительное время.

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 иг-

рают никакой роли при изучении подвижности и потенциальной токсичности ТМ в почве.

Таблица 3.1.

Извлечение ТМ из почв при разных способах неполного кислотного разложения, мг/кг

Элемент	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb	
Дерново-подзолистая почва	Разложение 1:1 HNO ₃ в микроволновой печи										
	Среднее	11,98	836,0	11999	6,37	7,62	8,40	38,82	1,89	0,22	14,84
	±95% доверительный интервал	0,92	67,4	859	0,43	0,44	0,60	2,60	0,12	0,01	1,24
	Разложение кипячением со смесью 3:1 HNO ₃ и HClO ₄										
	Среднее	2,35	101,0	3493	1,35	5,68	8,89	38,87	0,45	0,22	15,97
	±95% доверительный интервал	0,16	16,5	765	0,20	0,38	0,45	3,17	0,07	0,02	0,40
Чернозем выщелоченный	Разложение 1:1 HNO ₃ в микроволновой печи										
	Среднее	37,81	863,9	22803	9,57	25,16	21,65	50,19	4,47	0,12	12,15
	±95% доверительный интервал	2,97	16,5	863	0,23	0,60	0,35	1,36	0,16	0,01	0,44
	Разложение кипячением со смесью 3:1 HNO ₃ и HClO ₄										
	Среднее	5,14	73,7	4583	1,37	9,86	22,47	50,56	0,81	0,22	12,26
	±95% доверительный интервал	0,34	7,68	539	0,17	0,69	1,52	6,37	0,11	0,03	0,90
Индустризем	Разложение 1:1 HNO ₃ в микроволновой печи										
	Среднее	566,2	235,5	12780	6,48	69,76	245,0	1075	17,65	19,77	99,53
	±95% доверительный интервал	20,3	8,1	401	0,21	2,43	8,3	36	0,54	0,54	1,99
	Разложение кипячением со смесью 3:1 HNO ₃ и HClO ₄										
	Среднее	286,0	136,6	10761	5,33	67,08	254,6	1047	12,24	17,78	102,8
	±95% доверительный интервал	44,4	26,3	1557	0,72	6,23	14,3	19,74	1,73	0,77	2,0

Рассмотрим различия в извлечении ТМ из почвы при неполном кислотном разложении с использованием микроволнового разложения в автоклавах среднего давления (до 30 атм.) и при кипячении в открытой посуде. Полученные для дерново-подзолистой почвы, чернозема выщелоченного и сильно загрязненного ТМ индустризема результаты приведены в таблице 3.1. Определения выполнены в десятикратной повторности.

Большой проблемой отечественного почвоведения является недостаток метрологического обеспечения почвенно-химических исследований. Если методики выполнения измерения, разработанные для современных инструментальных методов анализа, в последние годы начали появляться (ЦВ 5.18,19.01-2005 (ФР.1.29.2006.02149), ФР 1.31.2009.06787), то обеспечение аналитических лабораторий отечественными аттестованными стандартными образцами (СО) состава почв для контроля качества выполняемых химических анализов не выдерживает никакой критики. До сих пор российские почвоведы в основном используют СО почв, выпущенные Почвенным институтом им. В. В. Докучаева ещё в 1975 году (СП-1, СП-2, СП-3) и в 1986 году (СЧТ, СДПС, СКР). Эти СО имеют большой, но далеко не полный набор химических элементов, содержание которых аттестовано. За десятилетия использования СО различными лабораториями, валовое содержание ТМ в этих СО было либо многократно подтверждено (см. табл. 3.3), в том числе и нашими исследованиями (Водяницкий и др., 2012), либо уточнено (Савичев, 2012). Однако до сих пор отсутствуют российские СО состава почв, где было бы аттестовано содержание ТМ, определённое методами неполного кислотного разложения. Исключение составляют так называемые отраслевые СО (ОСО), ранее выпускавшиеся ЦИНАО (ныне ВНИИА), в которых аттестованы массовые доли ТМ, извлекаемых кипячением в 5 М HNO_3 по методике РД 52.18.191-89. Однако их использование для контроля качества результатов химических анализов в повседневной практике представляется весьма затруднительным. Во-первых, кислотное разложение почвы в открытой посуде приводит к существенному недоизвлечению ТМ из почвы (табл. 3.1). Во-вторых, эти ОСО аттестованы лишь на небольшое количество химических элементов (Cu, Zn, Pb, Cd, Co, Ni, Mn, Hg, As), чего совершенно недостаточно для подробного изучения поведения ТМ в почвах современными многоэлементными методами.

В результате недостатка или отсутствия методической и метрологической поддержки российские почвоведы, не имеющие возможности самостоя-

тельно решить проблемы выбора метода разложения почв и контроля качества анализов, часто пребывают в неведении о применимости методов неполного кислотного разложения почв для определения тех или иных химических элементов.

В странах ЕС, США и Канаде разработаны и доступны для исследователей СО почв и донных отложений, аттестованных на валовое содержание ТМ как при полном, так и при неполном, с помощью ЦВ, кислотном разложении. В таблице 3.2 приведены данные по содержанию ТМ в СО состава трёх почв, аттестованных BCR (Community Bureau of Reference) и IRRM (EC Joint Research Centre Institute for Reference Materials and Measurements).

Данные, приведённые в таблице 3.2, хотя и не охватывают все ТМ, хорошо иллюстрируют возможность неполного кислотного разложения почв ЦВ. В целом, содержание ТМ, полученное при полном валовом анализе и при неполном кислотном разложении ЦВ, различаются слабо, либо вообще статистически незначимо. Обращают на себя следующая закономерность. В лёгкой песчаной почве мы наблюдаем наибольшую разницу в результатах между полным и неполным разложением почвы. Это логично, так как именно в незагрязнённых лёгких почвах значительная часть ТМ может быть прочно связана с наиболее устойчивыми минералами. По мере утяжеления гранулометрического состава и в случае загрязнения эта разница существенно снижается.

Приведенные выше рассуждения, где используется обобщенное понятие «тяжелые металлы», требуют уточнения применительно к конкретным химическим элементам. Как справедливо отмечал А. И. Перельман (1979), «входя в состав минералов, элемент как бы теряет свои индивидуальные свойства и его дальнейшая миграция определяется податливостью к разрушению кристаллической решётки».

Первым важнейшим условием успешного разложения почвы для определения валового содержания ТМ является именно разрушение кристаллических решёток почвенных минералов. После того, как это произойдёт, возни-

кает необходимость соблюдения следующего важнейшего условия – перевода в раствор и удержания там ионов ТМ – продуктов разрушения почвенных компонентов. Наши исследования показали, что ТМ по своей извлекаемости из почвы при кислотном разложении делятся на несколько групп в зависимости от своих химических свойств и форм нахождения в почве.

Таблица 3.2.

Содержание некоторых элементов в аттестованных стандартных образцах IRRM, среднее \pm доверительные интервалы, мг/кг

Элемент	Аттестованное содержание	Содержание после разложения ЦВ
BCR-142R (лёгкая песчаная почва)		
Cd	0,34 \pm 0,04	0,249 \pm 0,010
Pb	40,2 \pm 1,9	25,7 \pm 1,6
Mn	970 \pm 16	800 (ориентировочное значение)
Ni	64,5 \pm 2,5	61,4 \pm 2,7
Cu	69,7 \pm 1,3	69,8 (ориентировочное значение)
Co	12.1 \pm 0.7	10.2 (ориентировочное значение)
Zn	101(ориентировочное значение)	93.3 \pm 2.7
BCR-143R (почва, в которую был внесён осадок сточных вод)		
Cd	71,8 \pm 1,2	72,0 \pm 1,8
Pb	179.7 \pm 2.1	174 \pm 5
Mn	904 \pm 13	858 \pm 11
Ni	299 \pm 5	296 \pm 4
Zn	1055 \pm 14	1063 \pm 16
Co	12,3 \pm 0,3	11,8 \pm 1,0
Cu	130,6 \pm 1,5	128 \pm 7
Hg	1,10 \pm 0,07	1,10 \pm 0,06
ERM-CC141 (суглинистая почва)		
As	9,9 \pm 1,5	7,5 \pm 1,4
Cd	0,35 \pm 0,05	0,25 \pm 0,04
Co	8,5 \pm 0,5	7,9 \pm 0,9
Cr	86 \pm 8	31 \pm 4
Cu	14,4 \pm 1,4	12,4 \pm 0,9
Hg	0,083 \pm 0,017	0,080 \pm 0,008
Mn	463 \pm 18	387 \pm 17
Ni	26,4 \pm 2,4	21,9 \pm 1,6
Pb	41 \pm 4	32,2 \pm 1,4
Zn	57 \pm 4	50 \pm 4

В табл. 3.3 приведены результаты определения методом ИСП-МС содержания ТМ в аттестованных стандартных образцах почв СП-1 (чернозем), СП-2 (дерново-подзолистая почва) и СП-3 (светло-каштановая почва) после кислотного разложения 1:1 HNO_3 , 1:3 $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (ЦВ) и $\text{HF} + \text{ЦВ}$ в микроволновой печи в двадцатикратной повторности. Было проведено определение 53-х элементов. В таблице 3.3 приведены данные только по тем из них, чье содержание в стандартных образцах известно.

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

Такие элементы, как V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Pb, Hg, Th, U (а также As, Se, Cd, содержание которых в исследованных стандартных образцах почв не аттестовано), одинаково хорошо переходят в раствор при всех способах кислотного разложения. Эти элементы (за исключением V, Se, Th и U) являются наиболее хорошо изученными из ТМ. Их содержание в почве при оценке химического загрязнения контролируется наиболее часто.

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 1:1 азотной кислотой. Остальные химические элементы из группы ТМ при данном варианте неполного кислотного разложения извлекаются из почвы не полностью (например, Sr, Ba, Mo, Sb, РЗЭ), либо не извлекаются вообще (например, ЭПГ).

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

Таблица 3.3.

Содержание элементов в стандартных образцах почвы после микроволнового кислотного разложения

СП-1 (чернозем)								
Элемент	Аттестовано		1:1 HNO ₃		ЦВ		HF+ЦВ	
	Среднее	95% ДИ	Среднее	95% ДИ	Среднее	95% ДИ	Среднее	95% ДИ
Sc	12	1	8,36	0,21	9,49	0,93	10,15	0,84
Ti	4493	120	411,2	37,9	1771	104	4755	722
V	77	8	78,13	2,98	67,1	2,88	76,0	2,1
Cr	82	5	76,78	0,86	78,0	4,27	90,7	9,6
Mn	596,0	15,5	600,4	47,4	576,8	14,3	544,2	34,1
Fe	34290	450	32340	1072	33418	667	34513	646
Co	10	1	11,68	0,53	9,65	0,26	11,21	1,92
Ni	33	3	34,70	1,41	28,23	2,63	30,59	2,81
Cu	22	1	20,92	0,78	20,80	0,86	22,65	0,10
Zn	52	2	55,58	2,60	56,23	2,94	55,48	2,35
Ge*	1	-***	0,44	0,05	0,81	0,07	0,97	0,27
Sr	130	20	64,58	2,35	59,7	1,49	98,45	20,30
Y*	39	-	17,09	0,35	18,8	0,99	19,28	1,26
Zr	450	50	21,29	0,74	40,5	5,55	428,2	94,4
Mo	1	0,1	0,41	0,02	0,60	0,04	1,33	0,75
Ag*	0,4	-	0,37	0,03	0,26	0,06	0,42	0,07
Ba	430	70	253,4	9,9	190,5	5,6	377,4	96,5
La*	38	3	28,78	0,66	35,80	0,72	35,80	0,72
Ce	90(60)**	-	58,98	0,68	66,90	1,19	65,69	1,31
Nd*	40	-	27,10	0,39	30,74	0,38	30,70	0,29
Sm*	10	-	5,29	0,10	6,08	0,13	5,99	0,14
Eu*	2	-	0,88	0,02	1,68	0,13	1,71	0,20
Yb	4,0	0,9	1,12	0,05	4,71	0,54	3,79	0,51
Lu*	0,8	-	0,13	0,01	0,66	0,11	0,72	0,13
Ta**	1(5)	-	0,01	0,00	0,01	0,00	2,52	0,59
Hg*	0,1	-	0,14	0,02	0,15	0,08	0,16	0,04
Pb	16	3	18,38	0,63	14,60	0,31	17,15	0,30
Th**	10(20)	-	10,44	0,46	10,63	0,31	12,50	0,76
U*	3	-	2,64	0,06	2,37	0,58	2,94	0,09

Таблица 3.3 (продолжение).

Содержание элементов в стандартных образцах почвы после микроволнового кислотного разложения

СП-2 (дерново-подзолистая почва)								
Элемент	Атгестовано		1:1 HNO ₃		ЦВ		HF+ЦВ	
	Среднее	95% ДИ	Среднее	95% ДИ	Среднее	95% ДИ	Среднее	95% ДИ
Sc	9,4	1,4	6,38	0,54	9,35	0,71	9,64	0,85
Ti	5031	180	376,0	12,5	2037	188	5099	611
V	64	7	63,96	2,37	60,90	2,06	65,7	1,7
Cr	84	8	80,74	1,37	77,04	2,90	82,0	5,3
Mn	542	15	528,3	26,2	515,5	15,1	515,9	20,1
Fe	26820	450	28758	788	27894	553	26205	484
Co	10	1	9,37	0,38	9,22	0,31	10,31	0,40
Ni	25	2	22,34	0,68	23,51	0,46	23,45	0,42
Cu	17	1	15,84	0,74	15,86	0,33	17,73	0,70
Zn	45	6	46,35	2,46	42,54	1,29	46,96	3,93
Ge*	1	-	0,37	0,04	0,82	0,05	0,84	0,21
Sr	120	20	68,11	2,85	79,13	1,08	111,5	8,9
Y*	27	3	12,11	0,76	14,25	1,02	12,80	0,68
Zr	540	70	34,40	1,28	51,40	8,08	489,7	107,6
Mo	1	0,2	0,07	0,03	0,43	0,02	1,17	0,21
Ag*	0,5	-	0,40	0,08	0,39	0,14	0,49	0,18
Ba	530	90	95,10	21,60	119,26	5,73	391,48	97,5
La*	33	-	27,18	0,71	30,45	0,90	32,39	1,13
Ce**	90(60)	-	58,46	1,32	62,11	2,20	62,03	1,18
Nd*	30	-	24,15	0,46	26,54	0,75	26,95	0,81
Sm*	8	-	5,36	0,08	7,00	0,16	7,01	0,13
Eu*	4	-	1,61	0,02	2,78	0,25	2,81	0,16
Yb	3,1	0,1	0,80	0,09	2,91	0,11	2,95	0,16
Lu*	0,5	-	0,08	0,01	0,38	0,02	0,46	0,04
Ta	1(9)	-	0,02	0,00	0,09	0,10	2,65	0,11
Hg*	0,09	-	0,09	0,05	0,10	0,02	0,14	0,02
Pb	14	1	12,87	0,45	12,49	0,80	15,64	0,88
Th**	5(20)	-	8,32	0,36	11,54	0,33	10,12	0,49
U*	5	-	4,76	0,09	4,56	0,06	4,20	0,06

Таблица 3.3 (окончание).

Содержание элементов в стандартных образцах почвы после микроволнового кислотного разложения

СП-3 (светло-каштановая почва)								
Элемент	Атгестовано		1:1 HNO ₃		ЦВ		HF+ЦВ	
	Среднее	95% ДИ	Среднее	95% ДИ	Среднее	95% ДИ	Среднее	95% ДИ
Sc	14	2	11,92	0,51	10,91	0,63	12,46	0,54
Ti	4372,7	59,9	441,5	54,3	1795	108,2	4440	49,35
V	110	10	109,4	3,4	98,99	3,40	106,8	4,2
Cr	140	10	145,23	2,60	130,7	3,16	127,0	19,6
Mn	712	155	761,0	21,4	672,7	17,45	657,4	55,3
Fe	44190	360	43009	976	44231	768,7	44865	1950
Co	14	1	13,32	0,38	13,90	0,33	14,97	0,42
Ni	56	4	53,78	1,82	56,39	1,16	52,94	0,98
Cu	30	1	28,64	0,76	29,21	0,69	31,74	0,78
Zn	73	2	75,84	2,32	74,06	3,24	75,91	4,90
Ge*	1	-	0,39	0,02	0,92	0,60	0,91	0,12
Sr	160	30	80,20	3,13	78,06	1,87	165,2	26,2
Y	28	2	17,32	0,55	17,27	0,59	17,52	0,74
Zr	300	20	31,68	0,62	33,95	3,06	281,8	74,7
Mo	1,1	0,2	0,33	0,03	0,57	0,04	1,05	0,05
Ag*	0,5	-	0,46	0,06	0,48	0,10	0,53	0,03
Ba	470	60	185,7	13,7	203,5	8,20	354,2	68,9
La*	37	-	25,91	0,74	34,74	2,53	34,16	2,76
Ce**	90(50)	-	52,89	1,26	57,81	2,20	66,59	1,97
Nd*	30	-	24,38	0,46	26,49	0,81	27,24	0,93
Sm*	10	-	4,77	0,10	5,20	0,17	5,26	0,19
Eu*	30	-	0,92	0,02	1,10	0,04	1,10	0,05
Yb	3,2	0,4	1,09	0,05	2,61	0,26	2,71	0,19
Lu*	0,4	-	0,27	0,01	0,29	0,09	0,29	0,11
Ta**	0,7(4)		0,01	0,00	0,02	0,01	2,81	0,09
Hg*	0,07	-	0,11	0,04	0,11	0,06	0,07	0,04
Pb	16	3	15,78	0,70	15,81	0,43	16,10	0,42
Th**	9(20)	-	8,25	0,33	10,62	0,36	9,04	0,21
U*	2	-	1,83	0,08	1,84	0,05	1,87	0,08

Примечания к таблице 3.3.

- * Приведены ориентировочные значения.
- ** Приведены ориентировочные значения, полученные разными методами.
- *** Данные отсутствуют.

Жирным шрифтом выделены элементы, содержание которых соответствует аттестованному для данного стандартного образца (с учётом доверительного интервала).

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. Причины трудного извлечения из почв данных элементов различны. Такие элементы, как 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 царской водкой или азотной кислотой. Их извлечение из почвы обязательно должно проводиться с использованием фтористоводородной кислоты. Для извлечения из почвы платиноидов Ru, Rh, Pd, Ir, Pd, Pt, а также Hf, помимо полного разрушения силикатной матрицы необходимо обязательное присутствие царской водки для образования хлоридных комплексов, удерживающих эти элементы в растворе.

Таким образом, результаты определения содержания ТМ и металлоидов, полученные после различных вариантов кислотного разложения почв, не одинаковы. Нельзя однозначно выделить один универсальный метод, который был бы прост в использовании и позволял получать наиболее точные результаты для всех элементов. Полное разложение почв щелочным сплавлением не всегда гарантирует полный перевод в раствор химического элемента из-за потерь вследствие улетучивания (As) или соосаждения с кремнекислотой (Cr, Mn, Fe, Co, Ni) при удалении матрицы. Большое количество выполняемых операций и длительность анализа приводят к накоплению значительной ошибки. Всё это делает применение данного метода неэффективным и нежелательным для определения ТМ.

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

Особенности подготовки проб почв для определения ЭПГ. Низкие уровни содержания ЭПГ в почвах (десятые доли мкг/кг – десятые доли мг/кг) требуют особого подхода к подготовке проб почв для их определения и, соответственно, отдельного рассмотрения. Обычно определение ЭПГ проводят после кислотного разложения проб, в ряде случаев выполняют экстракцию аналитов с целью их концентрирования и отделения матрицы. Особенности кислотного разложения почв для определения ЭПГ направлены на обеспечение перевода в раствор этих весьма малоподвижных элементов, склонных к образованию устойчивых химических соединений. Рассмотрим эти особенности подробно.

Для кислотного разложения почв могут быть использованы кварцевые или фторопластовые ёмкости. Критическим моментом при переводе в раствор ЭПГ является «эффект памяти», то есть поглощение и повторное высвобождение в раствор элементов используемой при разложении посуды, что приводит как к занижению результатов анализа проб с высоким содержанием аналитов, так и к завышению результатов анализа последующих проб с низким их содержанием. Кварцевая посуда характеризуется значительно меньшей «памятью» по сравнению с фторопластовой (Godlewska-Żyłkiewicz, 2002). При использовании микроволновых автоклавов, а также при разложении почв в присутствии фтористоводородной кислоты возможно применение только фторопластовой посуды, поэтому разложение необходимо проводить особенно тщательно, группируя пробы с близким содержанием аналитов и проводя холостые определения.

Вследствие низкого содержания в почвах ЭПГ разложение не должно проводиться в открытой посуде. Это приводит к потере аналитов из-за разбрызгивания раствора при его кипении или испарения высоколетучих хлоридов (в первую очередь платины). По той же причине выпаривание растворов после разложения (если это необходимо) должно проводиться при температуре ниже 100 °С. Микроволновое разложение в герметически закрытых автоклавах высокого или среднего давления является предпочтительным, так как обеспечивает эффективное разложение почвенной матрицы и полный перевод аналитов в раствор. Кроме того, микроволновое кислотное разложение является универсальным способом пробоподготовки, пригодным для параллельного определения в тех же пробах других химических элементов.

Для количественного перевода ЭПГ из твёрдой фазы в раствор и надёжного их удержания там на время проведения анализа, кислотное разложение почв всегда должно проводиться в присутствии азотной и хлористоводородной кислот.

Платина и родий хорошо извлекаются из почвы и стабильны в растворе хлористоводородной кислоты, однако добавка азотной кислоты необходима для более полного окисления и разрушения почвенной матрицы. После разложения почв «царской водкой» наличие неразложившегося силикатного остатка не мешает определению ЭПГ (Nuclear Analytical..., 2005). Палладий в ряде случаев прочно связан с силикатной матрицей, что усложняет его перевод в раствор. Без полного разложения матрицы недоизвлечение этого элемента может составлять от 10 до 90%. Имеются также данные об аналогичном недоизвлечении «царской водкой» иридия из некоторых устойчивых минералов (Nogueira, Figueiredo, 1995). Потери аналитов из-за неполного разложения силикатной матрицы должны быть выявлены с помощью анализа проб известного состава с аналогичной матрицей. Метод анализа проб почв со стандартными добавками ЭПГ здесь неприемлем, так как добавленные к почве в виде солей или оксидов элементы не способны встроиться в кристаллические решётки почвенных минералов и ни чем не помогут при оценке

полноты разрушения матрицы. В этом случае необходимо проводить разложение почв «царской водкой» с добавлением фтористоводородной кислоты.

Кислотное разложение почв с использованием лабораторных микроволновых печей с автоклавами среднего (до 30 атм.) или высокого (до 100 атм.) давления применительно к определению ЭПГ является технологичным, быстрым и удобным способом пробоподготовки, обеспечивающим эффективное разрушение матрицы, низкий уровень потерь аналитов и загрязнения проб. Применение микроволнового разложения почв «царской водкой» для определения ЭПГ по своей эффективности мало уступает разложению почв в присутствии фтористоводородной кислоты в открытой посуде. При этом отпадает необходимость трудоёмкой отгонки избытка HF или использования дорогостоящих инертных систем ввода проб в приборы, которые могут являться источником загрязнения анализируемого раствора ЭПГ (см. далее). Данный способ подготовки проб наилучшим образом подходит для последующего измерения концентрации ЭПГ такими высокочувствительными методами, как ИСП-МС.

Альтернативным способом подготовки проб почв для определения ЭПГ является сплавление. Сплавление почв для определения ЭПГ нельзя проводить стандартными методами, что связано с невозможностью использования платиновых и никелевых тиглей. В тиглях, изготовленных из стеклоуглерода, сплавление проводят с помощью смеси Na_2O_2 и Na_2CO_3 , в циркониевых тиглях почву сплавляют с Na_2O_2 (Totland et al., 1995; Enzweiler, Potts, 1995). Недостатком сплавления, как пробоподготовки для определения ЭПГ, является высокая суммарная концентрация солей в получаемых растворах и возможность внесения в пробы загрязнений. Вследствие этого, после разложения почв сплавлением необходимо прибегать к удалению мешающих компонентов или к концентрированию аналитов с помощью методов соосаждения, экстракции или ионного обмена, что ещё более усложняет анализ элементов (Nuclear Analytical..., 2005). Таким образом, применительно к определению

ЭПГ в почвах сплавление является менее универсальным и более трудоёмким способом разложения проб.

Низкое или очень низкое содержание ЭПГ в почвах приводит к тому, что чувствительность многих методов измерения оказывается недостаточной для прямого их определения в продуктах разложения проб. Если нет возможности использовать высокочувствительные методы, прибегают к концентрированию аналитов, попутно отделяя их от матрицы. Это можно сделать с использованием ионообменных методов (концентрируя аналиты как в виде анионов, так и катионов), методов экстракции (жидкостной или твердофазной), а также с помощью восстановительного осаждения.

Наиболее распространены ионообменные методы концентрирования ЭПГ (Lesniewska et al., 2006; Dubiella-Jackowska et al., 2007; Палесский, 2008; Whiteley, 2005). Помимо увеличения чувствительности анализа, ионообменное концентрирование при использовании метода ИСП-МС частично решает проблему интерференционных помех и перегрузки плазмы матричными компонентами.

Ионообменное концентрирование ЭПГ и их отделение от матричных компонентов обычно проводят на ионообменных смолах, помещаемых в хроматографические колонки. Такое концентрирование основано на отличительной особенности ЭПГ, которые образуют в солянокислой среде высокоустойчивые анионные хлоридные комплексы, тогда как большинство остальных металлов в этих условиях образуют либо гораздо более слабые анионные, либо устойчивые катионные комплексы (Dubiella-Jackowska et al., 2007).

Использование ионообменных смол позволяет добиться полного отделения аналитов от матрицы только в том случае, если контролируются все параметры, влияющие на ионообменные реакции (Nischwitz et al., 2003; Nachtigall et al., 1997; Iglesias et al., 1999; Kim, Nakano, 2005). Прежде всего речь идёт об уровне кислотности системы, присутствии и концентрации в растворе комплексообразующих анионов (в первую очередь – хлорид-ионов) и особенностях ионообменных смол.

ЭПГ легко подвержены гидролизу. В кислых растворах, полученных после разложения почв, образуется несколько ионных форм ЭПГ, в том числе различающиеся по знаку и величине заряда (Nachtigall et al., 1997; Iglesias et al., 1999; Kim, Nakano, 2005). В зависимости от величины pH и концентрации комплексообразующих анионов соотношения между этими формами существенно изменяются, что требует тщательного учёта особенностей ионообменного концентрирования каждого из элементов.

Общими недостатками ионообменного концентрирования ЭПГ являются (Nuclear Analytical Methods for Platinum Group Elements, 2005):

1. Для поглощения матричных компонентов необходимо применять большой объём ионообменных смол, что затрудняет их промывку и регенерацию, а также расходовать много кислот для их промывки.

2. Для количественного элюирования ЭПГ с ионообменной смолы необходим большой объём элюента, что увеличивает риск конкурентного элюирования металлов, которые не образуют прочных катионных комплексов.

3. Трудности при элюировании ЭПГ небольшим количеством элюента для предотвращения конкурентного элюирования других металлов.

4. Малая эффективность отделения ЭПГ от гафния и циркония, которые могут быть источниками помех при определении ЭПГ методом ИСП-МС. Эти элементы тоже способны образовывать устойчивые анионные комплексы, что особенно заметно при разложении проб почв в присутствии фтористоводородной кислоты.

Таким образом, сложности, возникающие при ионообменном концентрировании ЭПГ, затрудняют его использование при изучении загрязнения почв и требуют применения надёжных высокочувствительных методов измерения, каким является метод ИСП-МС (Lesniewska et al., 2006; Dubiella-Jackowska et al., 2007).

Методика микроволнового кислотного разложения почв для определения ТМ. Данная методика опробована нами для разложения проб минеральных почв разбавленной 1:1 азотной кислотой, «царской водкой» или «царской водкой» с добавкой фтористоводородной кислоты (Ладонин и др., 2009). Разложение проводили в микроволновой печи Ethos One фирмы Milestone с сегментированным автоклавным ротором среднего давления MPR 600/12.

Навески проб массой 0,1-0,5 г, взятые с точностью до 0,0001 г, помещают во фторопластовые стаканы микроволнового автоклава и приливают 10 см³ разбавленной водой в соотношении 1:1 (по объёму) азотной кислоты, или раствора свежеприготовленной «царской водки» (смесь 3:1 концентрированных соляной и азотной кислот), либо 10 см³ свежеприготовленной «царской водки» и 5 см³ концентрированной фтористоводородной кислоты, после чего стаканы герметично закрывают и устанавливают в микроволновую печь. Обработку проб проводят по программе, приведенной в таблице 3.4.

Таблица 3.4.

Программа для микроволнового кислотного разложения проб почв

№ этапа	Время, мин	Мощность, Вт	Температура внутри автоклава, не более, °С
1	2	250	180
2	2	0	180
3	6	250	200
4	5	400	200
5	5	700	220
Вентиляция	20	-	-

После завершения разложения и охлаждения автоклавов их содержимое количественно переносят в мерные колбы вместимостью 100 или 50 см³, доводят до метки деионизированной водой, перемешивают и дают отстояться в течение суток. Отстоявшийся раствор осторожно переливают в пластмассовые пробирки автосэмплера и определяют содержание элементов в полученных растворах методом ИСП-МС.

«Холостую пробу» готовят параллельно с каждой отдельной партией анализируемых проб, проходя через все стадии пробоподготовки, за исключением взятия навески.

3.2. Методы определения форм соединений ТМ в почвах

Усиление техногенного воздействия на окружающую среду требует детальных исследований поведения загрязняющих веществ в компонентах биосферы. Большую важность представляет изучение поведения в почвах соединений ТМ техногенного происхождения.

В работах Н. Г. Зырина с сотрудниками (1985), Д. Л. Пинского (1988, 1997), Г. В. Мотузовой (1999, 2009), А. И. Обухова и И. О. Плехановой (1991), 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. Подобные исследования могут отражать лишь направление некоторых процессов, например, миграции ТМ. Это возможно тогда, когда изменения валового содержания элементов в исследуемом объекте можно достоверно выявить, что в случае ТМ зачастую проблематично. Делать выводы о возможных механизмах трансформации техногенных форм ТМ в почве и об их дальнейшей судьбе в данном случае затруднительно. Наличие разных форм нахождения ТМ, отличающихся как по подвижности и биологической доступности, так и по механизмам их закрепления в почве, определяют степень их экологической опасности и требует детального изучения.

В настоящее время, несмотря на накопление большого количества данных, отсутствуют не только общепринятые методы разделения почвенных ТМ на фракции, но единое представление о том, как следует называть результаты этого разделения. В научной литературе можно встретить такие термины, как «соединения ТМ», «формы соединений ТМ», «формы нахождения ТМ», «фракции ТМ», без указаний на то, чем один термин отличается от других. Широко используются многочисленные методы их выделения из

почвы, некоторые из которых претендуют на роль стандартных. Более того, в последние годы в мировой науке наблюдается чёткая тенденция к использованию формально-химических методов выделения из почв форм соединений ТМ, не позволяющих пролить свет на природу реально присутствующих в почве химических соединений, включающих в свой состав ионы ТМ.

Сложность выделения из почвы индивидуальных химических соединений ТМ обусловлена сложным многокомпонентным составом почвы. Вследствие этого определение вещественного состава почв ограничено элементами, присутствующими в почве в макроколичествах и способными образовывать легко идентифицируемые собственные фазы (С, Р, Fe, Si, Al и т. д.). Методы вещественного анализа ТМ в почвах пока не получили развития. В настоящее время основными методами, позволяющими подробно изучать поведение ТМ в почвах, являются методы определения группового (фракционного) состава их соединений.

Вопросы терминологии. Для возможности дальнейшего обсуждения поведения ТМ в почвах и методов, используемых для этого, необходимо чётко разделить понятия «формы соединений ТМ» и «соединения ТМ» применительно к почвам.

С помощью химических методов определения группового (фракционного) состава получают информацию о содержании в почве тех или иных «форм соединений химических элементов» или «форм нахождения химических элементов» в почвах (Зонн, 1972; Зырин и др., 1979). Эти термины широко применяли в геохимии (Виноградов, 1957), откуда они и были заимствованы почвоведом.

Строго говоря, химическое соединение - *“химически индивидуальное вещество, в котором атом одного или нескольких элементов соединены между собой тем или иным видом химической связи. Они, как правило, подчиняются закону постоянства состава и кратных отношений...”* (Химическая энциклопедия, 1972). Определение справедливо, когда речь идет о природных месторождениях ТМ. Рассматриваемые химические элементы находятся там,

как правило, либо в составе собственных минералов, либо в виде изоморфных примесей в других минералах *известного состава*.

Нахождение ТМ в почвах коренным образом отличается от нахождения ТМ в природных месторождениях. Хотя почвы и наследуют содержание элементов от почвообразующих пород, дальнейшая их судьба существенно меняется. Происходит перераспределение ТМ между теми почвенными компонентами, которые обладают большим сродством к ионам металлов. При загрязнении почвы к унаследованным ТМ добавляются элементы техногенного происхождения в составе других, отличных от почвенных, соединений, которые также вовлекаются в процесс перераспределения вещества. В этом случае нельзя говорить ни о химической индивидуальности, ни о постоянстве состава образованных "соединений" типа ТМ - почвенный компонент. Это связано в первую очередь с тем, что основные почвенные компоненты, влияющие на поведение ТМ в почвах (органическое вещество, глинистые минералы, оксиды/гидроксиды Fe, Mn) часто сами имеют непостоянный состав, меняющийся в зависимости от условий почвообразования.

Многокомпонентный состав почвы и энергетическая неоднородность ППК мешают точному определению химическими методами количества ионов ТМ, связанных с конкретными почвенными компонентами из-за возможного наличия в почве реакционных центров, близких по своей энергии, но относящихся к разным почвенным компонентам (Кокотов, Пасечник, 1970; Мамлеев, Золотарев, Гладышев, 1989; Пинский, 1997).

Если состав соединения ТМ с каким-либо почвенным компонентом можно точно идентифицировать, например, методами синхротронного рентгеновского анализа, то остаётся проблема его количественного выделения из почвы. Любой химический метод выделения из почвы форм соединений ТМ не обладает абсолютной селективностью. Например, для определения содержания ТМ, связанных с органическим веществом, часто применяют обработку почв H_2O_2 при pH 2 (Tessier et al., 1979). Полученные результаты могут быть завышенными, так как этот экстрагирующий раствор способен оказы-

вать сильное воздействие и на минеральные почвенные компоненты, переводя в раствор дополнительное количество ионов ТМ.

Очень часто в почвоведении и агрохимии используют методы, основанные на извлечении из почвы ТМ, обладающих определенной степенью подвижности или биологической доступности. Наиболее характерный пример - определение содержания так называемых *подвижных форм соединений* ТМ в вытяжках с использованием забуференного раствора $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ с рН 4,8 (ААБ) (Обухов, Плеханова, 1991). В данном случае трудно сказать, какие именно соединения послужили источником содержания ТМ в вытяжках, так как этот экстрагирующий раствор обладает достаточно сильной реакционной способностью по отношению к большинству почвенных компонентов и способен извлекать из почвы ионы ТМ, связанные с ней разными типами связей.

Таким образом, необходимо четко различать два понятия:

1. Соединения ТМ с точки зрения классической химии. В данном случае речь идет об индивидуальных веществах известного состава (см. определение выше).

2. Определяемые различными химическими методами «формы соединений ТМ в почвах». Как правило, методы химического фракционирования не позволяют ни четко разделить, ни четко идентифицировать индивидуальные соединения, включающие в свой состав ионы ТМ. Особенно это касается соединений, не растворяющихся в экстрагирующих растворах целиком, а только отдающих в раствор катионы ТМ в результате ионного обмена, гидролиза и других реакций. Широко используемые в практике почвоведения термины «водорастворимые формы соединений ТМ», «подвижные формы соединений ТМ» и другие «формы соединений ТМ» часто не отражают химической природы и форм связи ТМ с почвенными компонентами. Выражение «форма соединений» как раз подчеркивает тот факт, что речь не идет об индивидуальных химических соединениях, а о некоем их множестве, которое отличается от других множеств по каким-либо признакам.

Предлагаем следующее определение. *Формой соединений, формой нахождения или фракцией ТМ в почве далее будем называть совокупность атомов или ионов химических элементов, переведенных из твердой фазы в раствор при помощи того или иного экстрагирующего раствора. Они обладают близкой степенью подвижности в почве, зависящей от применяемого экстрагирующего раствора, и/или связаны в почве с определенным типом реакционных центров почвенных компонентов.*

Факторы, влияющие на фракционный состав ТМ в почвах. Имеется несколько факторов, влияющих на включение ТМ техногенного происхождения в естественный круговорот вещества и определяющие фракционный состав ТМ в загрязнённых почвах.

1. Многокомпонентное и многофазное строение почвы. Этот фактор становится решающим, когда речь идет о выборе метода выделения из почвы тех или иных соединений ТМ. В зависимости от поставленной задачи, для выделения из почвы форм соединений ТМ должен быть подобран такой экстрагирующий раствор, который либо оказывает преимущественное воздействие на какой-либо определенный почвенный компонент, либо способен переводить в раствор ионы ТМ, связанные с различными почвенными компонентами, но обладающие близкой степенью подвижности в почве. В каждом конкретном случае, если это возможно, важно выделить наиболее характерный механизм связывания ТМ почвой или те почвенные компоненты, которые оказывают наибольшее влияние на поведение ТМ в почве. В соответствии с этими принципами и должна строиться схема фракционирования почвенных ТМ. Например, в карбонатных почвах, где одним из механизмов связывания ТМ является образование труднорастворимых соединений, имеет смысл определение форм соединений ТМ, представленных их карбонатами. Для растворения карбонатов можно воспользоваться экстрагирующими растворами, имеющими слабокислую реакцию - например, разбавленным рас-

твором CH_3COOH или буферным раствором CH_3COONa и CH_3COOH при pH от 3,5 до 5 (Filgueiras et al., 2002).

К сожалению, данные экстрагирующие растворы оказывают влияние и на другие почвенные компоненты. В частности, возможен выход ионов ТМ из ППК, а также частичная их десорбция с поверхности различных почвенных компонентов. Все это приводит к тому, что ТМ, определенные в таких вытяжках, можно назвать «связанными с карбонатами» лишь с определенной долей условности.

2. Наличие в почве тех же самых химических элементов и соединений, которые могут входить в состав техногенных выбросов. Для выявления техногенного загрязнения почв ТМ и установления его степени не всегда возможным является сравнение содержания ТМ в загрязненной почве и в ее фоновом аналоге. Для решения проблемы необходимо подобрать такие методы выделения форм соединений ТМ, которые позволили бы оценить вклад техногенных элементов в общее содержание ТМ в почве, то есть выделить природную и техногенную составляющие ТМ в почве. Это является чрезвычайно важным условием оценки степени техногенного загрязнения почв и правильного выделения зон загрязнения при проведении почвенно-экологического мониторинга.

Например, для экспрессной оценки уровня техногенного загрязнения почв ТМ часто используют 1 н. HNO_3 или HCl вытяжки (Методические рекомендации..., 1981). Данные экстрагирующие растворы интенсивно взаимодействуют практически со всеми почвенными компонентами, переводя в раствор ионы большинства ТМ. Кроме того, растворы кислот растворяют оксиды и сульфиды ТМ, которые могут поступать в почву при техногенном загрязнении (Цаплина, 1994). Для оценки вклада техногенной составляющей в общее содержание ТМ в почве используют *экстракционный критерий*, представляющий собой отношение содержания ТМ в кислотных вытяжках к их валовому содержанию, выраженное в процентах. В зависимости от физико-химических свойств и гранулометрического состава, для фоновых почв это

отношение составляет 5-20%, а для техногенно-загрязненных – более 50% (Водяницкий, Большаков, 1998).

3. Возможность одновременного протекания различных реакций с участием разных почвенных компонентов и компонентов техногенных выбросов. При выборе методов изучения почвенных соединений ТМ необходимо учитывать как свойства почв, подверженных техногенному воздействию, так и свойства загрязняющих почву веществ. Например, загрязнение карбонатной почвы цинком не приведет к существенному увеличению его подвижности в почве из-за образования труднорастворимых соединений, так как в почве будет накапливаться цинк, связанный с карбонатами. Ещё один пример. Если малогумусная почва с легким гранулометрическим составом загрязняется ТМ совместно с оксидами серы и азота, то при кислой реакции среды в почве будут накапливаться легкоподвижные формы ТМ, в том числе переходящие в водную вытяжку. Количество ТМ, прочно связанных с твердофазными почвенными компонентами, будет в этом случае невелико, так как данная почва обладает незначительной способностью к прочному связыванию ионов ТМ.

4. Непостоянство воздействия, изменение интенсивности и вещественного состава техногенных выбросов во времени, а также изменения пространственного распределения загрязняющих веществ. В составе газопылевых выбросов промышленных предприятий ТМ представлены различными соединениями. В зависимости от расстояния до источника загрязнения в почву могут поступать формы соединений ТМ, различающиеся по степени подвижности в почве. Например, вблизи предприятий цветной металлургии из атмосферы выпадают в первую очередь наиболее крупные частицы вещества выбросов, представляющие собой малоизмененные кусочки породы, в которых ТМ находятся в основном в малоподвижном состоянии. По мере удаления от источника, на поверхность почвы начинают поступать более мелкие частицы, имеющие низкую скорость оседания. Эти частицы представляют собой продукты глубокой переработки исходной породы, и

ТМ, в них присутствующие, часто имеют высокую степень подвижности в почве. Изменение метеорологической обстановки в зоне воздействия источника загрязнения (скорость и направление ветра) может привести к изменению соотношения между различными соединениями ТМ в почвах.

Структура промышленного производства со временем меняется. Это связано как с изменением технологического процесса, так и с закрытием старых и открытием новых производств. Следствием этого будет варьирование состава и свойств вещества выбросов, а также их количества. Однако при сильном загрязнении почва способна в течение длительного времени нести на себе отпечаток процессов, имевших место в прошлом, что отражается и на формах нахождения ТМ.

Приведем два примера. В течение длительного времени почвы, находящиеся вблизи автодорог, испытывали сильное загрязнение свинцом. В настоящее время, после прекращения производства и использования в большинстве развитых стран этилированного бензина, поступление свинца в придорожные почвы существенно сократилось. Однако, из-за того, что свинец очень прочно связывается почвенными компонентами, почвы остаются загрязненными этим элементом и их самоочищение за счет выноса свинца практически не происходит (Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989).

Другой пример. В результате долговременного внесения в почвы осадков сточных вод, загрязненных ТМ, содержание ряда элементов в почвах существенно увеличилось. В некоторых случаях это привело к запрету на использование осадков сточных вод в сельском хозяйстве. Не смотря на ликвидацию источника загрязнения, почвы продолжают оставаться загрязненными ТМ. Свидетельством «прошлого» загрязнения почв является высокое содержание относительно прочно связанных с твердофазными почвенными компонентами форм соединений ТМ при одновременном низком содержании легкоподвижных форм соединений ТМ.

Таким образом, из-за способности почвы с разной силой поглощать и удерживать ионы ТМ, повышенное содержание ТМ и наличие соединений

ТМ, не характерных для незагрязненных почв, может свидетельствовать не только о современных процессах загрязнения, но и о процессах, имевших место в прошлом.

Методы последовательного фракционирования ТМ в почвах. Методы последовательного фракционирования соединений ТМ в почвах, часто называемые также методами последовательных селективных вытяжек, обеспечивают получение весьма полной картины распределения ТМ по формам соединений или фракциям. Используемые при фракционировании экстрагирующие растворы, как считается, оказывают преимущественное влияние либо на отдельные почвенные компоненты, либо на определённый способ закрепления (тип связи) ионов металлов с твёрдофазными почвенными компонентами. В результате обработки почвы этими растворами в них переходят ионы и соединения ТМ, которые, как предполагается, можно объединить в одну совокупность, называемую фракцией или группой соединений ТМ.

Данные, полученные в ходе фракционирования, позволяют:

1. Оценить и разделить техногенную 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 дополнительное количество ТМ в условиях возрастающей антропогенной нагрузки.

Обычно ТМ фракционируют путем последовательной обработки одной навески почвы различными экстрагирующими растворами, отделяя жидкую фазу от осадка почвы центрифугированием. При этом начинают с наиболее «слабого» экстрагирующего раствора и заканчивают наиболее «сильным».

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. В каждую из вытяжек неизбежно переходит часть соединений ТМ из состава других почвенных компонентов. Вообще, выбор способа химического фракционирования ТМ в почвах – это поиск компромисса между более сильным (но менее селективным) и менее сильным (но более селективным) воздействием на почву и её отдельные компоненты.

Современная история развития методов (или схем) фракционирования ТМ в почвах насчитывает более 40 лет. Одними из первых были предложены схемы фракционирования McLaren, Crawford (1973) и Tessier et al. (1979) (табл. 3.5). Первая из этих схем, первоначально оптимизированная для изучения форм соединений меди в почвах Англии, была создана с учётом особенностей взаимодействия ТМ с почвенными компонентами. Именно изначальная ориентация этой схемы на почвы позволила в дальнейшем успешно использовать её для изучения и других ТМ (Ладонин, 1995, 2002; Ладонин, Пляскина, 2003, 2009; Ладонин, Карпухин, 2011).

Схема Тессьера с соавторами, разработанная для карбонатных осадков сточных вод, позднее без всяких изменений была перенесена на почвы, что поначалу вылилось в неверную трактовку результатов фракционирования. Оригинальные названия фракций, определяемых по этой схеме, либо не всегда соответствуют составу исследуемых почв («ТМ, связанные с карбонатами»), либо являются формально-химическими и не отражающими связь ТМ с реальными почвенными компонентами («окисляемая» и «восстанавливаемая» фракции).

Впоследствии, для возможности работы по этой схеме на некарбонатных кислых почвах, «карбонатная» фракция была переименована в «кислоторастворимую», что создаёт определённую путаницу с кислоторастворимыми формами соединений ТМ, извлекаемых из почвы 1 н. азотной кислотой.

Таблица 3.5.

**Некоторые схемы фракционирования соединений ТМ в почвах
(Filgueiras et al., 2002)**

Авторы	Фракции ¹						
	A	B	C	D	E	F	G
McLaren, Crawford, 1973	CaCl ₂	HAc	-	K ₄ P ₂ O ₇	NH ₄ Ox/HOx ⁴	-	DCB
Gibbs, 1977	MgCl ₂	-	-	NaOCl/DCB ³	-	-	DCB
Engler et al., 1977	NH ₄ Ac ²	-	NH ₂ OH·HCl	-	-	H ₂ O ₂ /NH ₄ Ac	DCB
Tessier et al., 1979	MgCl ₂	HAc	-	-	NH ₂ OH·HCl/ HAc	H ₂ O ₂ /NH ₄ Ac	-
Meguellati et al., 1983	BaCl ₂	NaAc	-	-	NH ₂ OH·HCl/ HAc	H ₂ O ₂ /NH ₄ Ac	-
Shuman, 1983	Mg(NO ₃) ₂		NH ₂ OH·HCl	NaOCl	NH ₄ Ox/HOx	-	-
Salomons, Förstner, 1984	NH ₄ Ac	NaAc	NH ₂ OH·HCl	-	NH ₄ Ox/HOx	H ₂ O ₂ /NH ₄ Ac	NH ₄ Ox/ HOx
Miller et al., 1986	Ca(NO ₃) ₂ / Pb(NO ₃) ₂	HAc/ Ca(NO ₃) ₂	NH ₂ OH·HCl	K ₄ P ₂ O ₇	NH ₄ Ox/HOx	-	-
Elliot et al., 1990	MgCl ₂	HAc	-	Na ₄ P ₂ O ₇	NH ₄ Ox/HOx	-	-
Ure et al., 1993 (BCR)	-	HAc	NH ₂ OH·HCl	-	-	H ₂ O ₂ /NH ₄ Ac	-
Krishnamurti et al., 1995	Mg(NO ₃) ₂	NaAc	NH ₂ OH·HCl	Na ₄ P ₂ O ₇	NH ₄ Ox	H ₂ O ₂ / Mg(NO ₃) ₂	NH ₄ Ox/ HOx
Campanella et al., 1995	-	NH ₄ Ac	NH ₂ OH·HCl/ HAc	-	-	HCl/NaOH/ HNO ₃	-
Sahuquito et al., 1994 (Modified BCR)	-	HAc	NH ₂ OH·HCl ⁵	-	-	H ₂ O ₂ /NH ₄ Ac	-

Названия фракций: А – обменная;

В – специфически сорбированная или кислоторастворимая;

С – легко восстанавливаемая (связанная с оксидами Mn);

Д – легко окисляемая или связанная с органическим веществом;

Е – средне восстанавливаемая (связанная с плохо окристаллизованными железистыми минералами);

Ф – окисляемая;

Г – трудно восстанавливаемая (связанная с хорошо окристаллизованными железистыми минералами).

Примечания:

1. Остаточная фракция, присутствующая во всех схемах фракционирования, в таблице не указана.

2. Ацетат-ион.

3. Реактив Мера-Джексона (дитионит-цитрат-бикарбонат).

4. Оксалат-ион.

5. Отличия от оригинальной схемы BCR – снижение концентрации NH₂OH·HCl с 1 М до 0,5 М и уменьшение рН раствора с 2 до 1,5.

Схемы Макларена и Тессьера, несмотря на принципиальные различия в используемых экстрагирующих растворах, имеют оптимальный набор фракций, позволяющий успешно решать многие задачи по изучению состояния ТМ в почвах. В последующие после их появления годы было предпринято несколько попыток увеличения количества выделяемых из почв фракций ТМ за счёт селективного воздействия на оксиды марганца и железистые минералы разной степени окристаллизованности (табл. 3.5). Большого распространения эти схемы не нашли, так как объём получаемой дополнительной информации не соответствует трудозатратам, затраченным на её получение.

В настоящее время предпочтение большинства учёных отдаётся методике фракционирования, разработанной в Бюро эталонов Европейского Союза (схема BCR) (Ure et al., 1993). Эта схема, имеющая минимальный набор фракций, получила распространение благодаря тому, что доказана хорошая воспроизводимость получаемых с её помощью результатов. Это позволило аттестовать стандартные образцы двух озёрных отложений (CRM BCR 601 и CRM BCR 701) на фракционный состав ТМ и проводить с их помощью межлабораторные сравнительные испытания.

Помимо указанных выше, существует большое количество других методов фракционирования, обычно представляющих собой варианты и комбинации методов Макларена и Тессьера (Filgueiras et al., 2002; Gleyzes et al., 2002) (табл. 3.5).

Все существующие методы фракционирования основаны на предположении, что в почвах присутствуют следующие группы соединений или фракции ТМ:

- 1) водорастворимые соединения ТМ;
- 2) обменные катионы или анионы (для анионогенных элементов) ТМ;
- 3) катионы ТМ, специфически сорбированные различными почвенными компонентами;
- 4) ТМ, связанные с органическими соединениями;
- 5) ТМ, связанные с оксидами/гидроксидами железа и марганца;

б) ТМ, прочно связанные в кристаллических решётках устойчивых минералов (остаточная фракция).

При перемещении по этому списку сверху вниз происходит а) увеличение прочности связи фракции ТМ с почвой и б) уменьшение подвижности и биологической доступности элементов, входящих в состав этих фракций.

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.

Необходимо обратить внимание, что в приведенном выше перечне фракций ТМ отсутствуют такие группы соединений, как индивидуальные минералы ТМ, которые могут быть унаследованы от почвообразующих пород (например, карбонаты), а также соединения техногенного происхождения (например, оксиды). Отсутствие отдельной фракции или фракций, куда попали бы при фракционировании соединения ТМ техногенного происхождения, является важным недостатком всех существующих химических методов фракционирования. Это снижает информативность и усложняет интерпретацию результатов анализа загрязненных ТМ почв. Однако этот недостаток не является критическим. Отсутствие отдельных фракций техногенных соединений ТМ обусловлено, с одной стороны, объективными методическими трудностями. С другой стороны, их отсутствие позволяет отойти от обсуждения особенностей различных видов загрязнения почв (аэротехногенного, гидрогенного, агрогенного и т. д.) и сосредоточить внимание на изучении ре-

зультатов трансформации техногенных соединений, проявляющихся во взаимодействия ТМ с различными почвенными компонентами.

Экстрагирующие растворы, используемые в основных методах фракционирования и порядок извлечения фракций ТМ приведены в таблице 3.6.

Рассмотрим последовательно особенности извлечения из почв фракций ТМ, обращая особое внимание на возможные источники ошибок как при проведении анализа, так и при интерпретации получаемых результатов.

Таблица 3.6.

Экстрагирующие растворы, используемые при последовательном фракционировании

№	Название фракции	Метод McLaren & Crawford (1973) с изменениями (Ладонин, 2006)	Метод Tessier et al. (1979)	Метод BCR (Ure et al., 1993)
1	Водорастворимая	H ₂ O	Не выделяется	Не выделяется
2	Обменная	0,05 М Ca(NO ₃) ₂	1 М MgCl ₂	0,11 М CH ₃ COOH, pH 3
3	Специфически сорбированная	2,5% CH ₃ COOH	1 М CH ₃ COONa + CH ₃ COOH, pH 5	
4	Связанная с органическим веществом	K ₄ P ₂ O ₇ , pH 11	30% H ₂ O ₂ + 0,02 М HNO ₃ , pH 2, затем 3,2 М CH ₃ COONH ₄	27% H ₂ O ₂ + 1М CH ₃ COONH ₄
5	Связанная с (гидр)оксидами Fe и Mn	Реактив Тамма при облучении ультрафиолетом, pH 3,3	0,04 М NH ₂ OH-HCl в 25% CH ₃ COOH, pH 2	0,1 М NH ₂ OH-HCl в 25% CH ₃ COOH, pH 2
6	Остаточная	Кислотное разложение остатка		

Порядок выделения фракций:

Метод McLaren & Crawford: 1 → 2 → 3 → 4 → 5 → 6;

Метод Tessier: 2 → 3 → 5 → 4 → 6;

Метод BCR: (2+3) → 5 → 4 → 6.

Водорастворимая фракция ТМ

Выделение данной фракции является целесообразным только в почвах, испытывающих очень сильное техногенное воздействие. Во фракцию входят

три основные группы соединений: 1) легкорастворимые соединения ТМ (легкорастворимые соли); 2) растворимые в воде комплексные соединения ТМ с различными органическими и неорганическими лигандами; 3) труднорастворимые соединения ТМ, растворяющиеся в воде в соответствии со своими произведениями растворимости (труднорастворимые соли, оксиды и гидроксиды).

После извлечения из почвы первых групп соединений концентрация ТМ в последующих водных вытяжках быстро снижается, но не падает до нуля, что связано с существованием равновесия между ТМ в растворе и в составе твёрдых фракций (рис. 3.1). Выделение ТМ, переходящих в водную вытяжку, путём многократной последовательной обработки почвы водой может приводить вследствие этого к получению завышенных результатов, не связанных с содержанием в почве собственно легкорастворимых соединений.

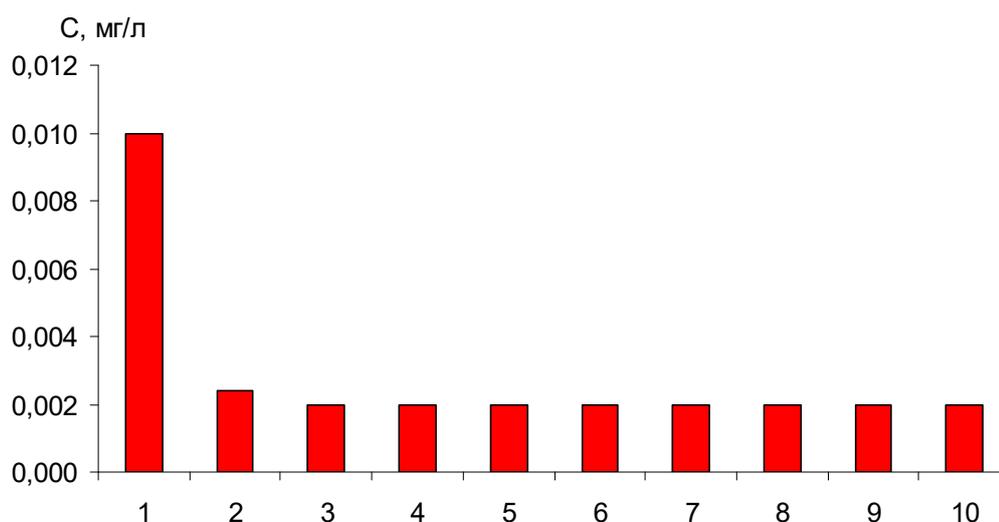


Рис. 3.1. Концентрация меди в последовательных водных вытяжках из гор. А загрязненной дерново-подзолистой почвы, мг/л

Фракция обменных катионов ТМ

Обменными называются катионы, удерживаемые почвой за счет электростатических сил, которые могут быть замещены эквивалентным количеством катионов из растворов нейтральных солей. Обычно содержание металлов этой фракции составляет менее 2% от суммы всех фракций (Filgueiras, Lavilla, Bendichio, 2002). Определение обменных катионов ТМ в почве требу-

ет правильного подбора экстрагирующего раствора. Катион вытесняющей соли должен отвечать следующим требованиям: а) иметь высокую энергию вытеснения; б) не взаимодействовать специфически с почвенными компонентами, не образовывать с ними осадки или/и комплексные соединения; в) его ионный радиус должен быть близок к радиусу вытесняемого катиона; г) не создавать помех при последующем количественном определении обменных катионов (Горбатов, Зырин, 1987).

Условия (б) и (г) относятся и к аниону вытесняющей соли. Строгое выполнение указанных выше условий затруднительно. Поэтому на практике в разных методиках применяются различные экстрагенты ($MgCl_2$, $CaCl_2$, $NaNO_3$, $Mg(NO_3)_2$, $BaCl_2$, KNO_3 , $Ca(NO_3)_2$, NH_4Ac , $Sr(NO_3)_2$ и т. д.), что мешает сопоставлению результатов исследований (Filgueiras et al., 2002). Соли нитратов более благоприятны для использования при анализе обменной фракции, т.к. не образуют, в отличие от хлорид- и ацетат-ионов устойчивых комплексных соединений с катионами ТМ, и поэтому ионный обмен является единственным механизмом при взаимодействии нитратов с почвой. В случае использования хлоридов и ацетатов происходит не только смещение ионообменного равновесия в сторону вытеснения ионов ТМ в раствор, но и извлечение из почвы дополнительного количества ТМ за счёт комплексообразующей способности этих анионов.

Использование хлоридов (особенно $MgCl_2$) приводит к их отложению на элементах систем ввода пробы приборов, используемых для измерения концентрации ТМ в полученных вытяжках. Это происходит вне зависимости от используемого метода (ААС, ИСП-ОЭС или ИСП-МС). В случае анализа растворов, имеющих высокую концентрацию хлорид-ионов, изменение аналитического сигнала в ходе анализа может являться причиной аналитических ошибок.

Концентрация раствора соли для извлечения обменных ионов ТМ должна быть подобрана так, чтобы она оказалась достаточной для вытеснения ионов ТМ из ППК, но не избыточной, т.к. ионная сила раствора способна ока-

зывать влияние не только на обменные катионы ТМ, но и другие соединения ТМ в почвах (Ладонин, 1995). Поскольку количество обменных катионов ТМ в почве во много раз меньше количества обменных катионов макроэлементов, нет необходимости использовать для их вытеснения высокие концентрации солей. Большинство исследователей рекомендуют растворы с концентрацией солей от 0,05 до 1 М.

На наш взгляд, для выделения обменных катионов ТМ с последующим их определением методом ИСП-МС наиболее обоснованным выбором является 0,05 М раствор $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, так как более высокие концентрации вытесняющей соли приводят к возникновению помех.

Как правило, для достижения полного извлечения ионов ТМ из ППК используют многократные последовательные обработки одной навески почвы. При этом в каждой последующей вытяжке происходит постепенное снижение концентрации вытесняемых ТМ (рис. 3.2). В случае использования однократной соляной вытяжки возможно получение заниженного содержания фракции обменных катионов ТМ, особенно в сильно загрязненных почвах. Количество последовательных солевых вытяжек, необходимых для правильного извлечения из почв обменных катионов ТМ, определяют экспериментально. В большинстве случаев достаточно двух-трех вытяжек, так как концентрация ТМ в последующих вытяжках обычно оказывается ниже чувствительности методов измерения.

Увеличить степень извлечения непрочно связанных фракций ТМ можно, применяя метод динамического центрифугирования с вращающимися спиральными колонками (Федотов, 2006). Непрерывное вытеснение ТМ из почвы с постоянным обновлением экстрагирующего раствора позволяет также сократить время выполнения последовательного фракционирования (Fedotov et al., 2007).

Постепенное извлечение обменных катионов ТМ является следствием существования в почве равновесия между катионами ТМ в составе ППК и в составе других почвенных компонентов.

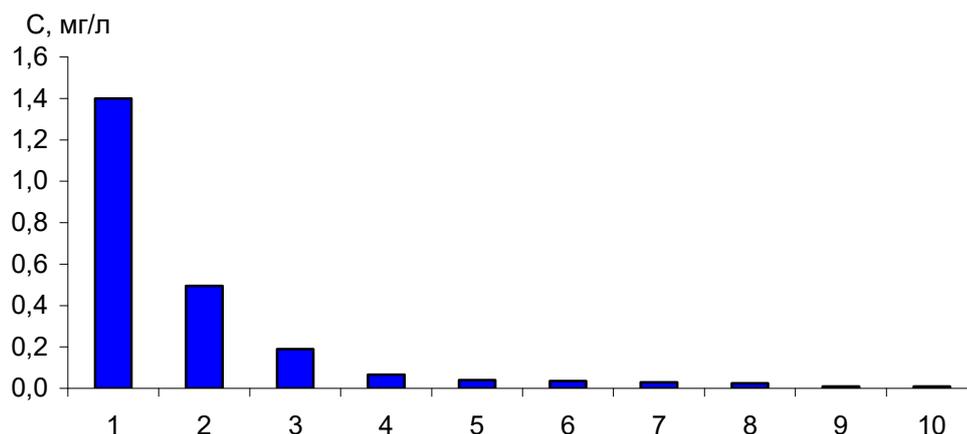


Рис. 3.2. Концентрация цинка в последовательных $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – вытяжках из горизонта А загрязненной дерново-подзолистой почвы, мг/л

Фракция специфически сорбированных катионов ТМ

Под специфически сорбированными ионами ТМ, входящими в состав различных твердофазных соединений, нужно понимать всю их совокупность, удерживаемую почвенными компонентами за счет связей, отличных от ионной (то есть необменно). Это ионы ТМ, входящие в состав поверхностных комплексов, поверхностных осадков, закрепленные на дефектах кристаллических решеток и так далее. На практике под специфически сорбированными обычно понимают некоторую наименее прочно связанную с почвой часть таких ионов, которая может быть извлечена в раствор при последовательном фракционировании после вытеснения обменных катионов (Ладонин, 2002).

Для извлечения специфически сорбированных ионов ТМ применяют экстрагирующие растворы разного состава. Чаще всего используют слабокислые буферные растворы или растворы слабых органических кислот (например, ацетатно-аммонийный буферный раствор или раствор уксусной кислоты). Обработка почвы такими растворами приводит к частичной десорбции ионов ТМ с наиболее слабых сорбционных центров и к разрушению наименее устойчивых комплексов ТМ из-за комплексообразующей способности ацетат-иона.

В карбонатных почвах применение подобных экстрагирующих растворов приводит к попутному растворению карбонатов и к переводу в раствор

ТМ, связанных с карбонатами, и некоторых малорастворимых соединений ТМ. Вследствие этого некоторые исследователи вместо фракции специфически сорбированных ионов ТМ выделяют с помощью тех же самых растворов фракцию, связанную с карбонатами (Tessier et al., 1979; Filgueiras, Lavilla, Bendichio, 2002). Это не совсем верно, особенно при переносе методов, разработанных для карбонатных почв, на бескарбонатные почвы.

При проведении последовательного фракционирования предпочтение следует отдавать использованию раствора уксусной кислоты. ААБ обладает большей реакционной способностью и, вследствие этого, менее селективен по отношению к собственно непрочно закреплённым почвой специфически сорбированным ионам ТМ.

Фракция ТМ, связанных с органическим веществом

Соединения ТМ с почвенным органическим веществом можно разделить на несколько групп, различающихся по методам их выделения и определения. ТМ, связанные с низкомолекулярными органическими веществами в растворимые комплексы, переходят в водную вытяжку. Катионы ТМ, удерживаемые гумусом с помощью ионных связей, определяются вместе с остальными обменными катионами ТМ. Часть ТМ, удерживаемых органическим веществом наименее прочно, определяется в составе специфически сорбированной фракции. Наибольший интерес для химии почв представляют прочные комплексные соединения ионов ТМ с гумусовыми веществами, так как их образование является одним из важнейших механизмов закрепления в почве ТМ техногенного происхождения. Методы определения ТМ, связанных в нерастворимые комплексные соединения с высокомолекулярными органическими соединениями, предполагают либо перевод гуминовых кислот в раствор, либо их минерализацию.

В первом случае используют обработку почвы щелочными растворами (растворы NaOH или пирофосфата калия или натрия) (табл. 3.5). Величина рН экстрагирующих растворов обычно составляет 10-11. При обработке поч-

вы щелочным экстрагирующим раствором органические соединения растворяются, и ТМ, связанные с ними, переходят в раствор.

Использование пирофосфатов имеет преимущество перед гидроксидом натрия. Оно связано с образованием устойчивых пирофосфатных комплексов ТМ (табл. 3.7), что увеличивает переход ТМ в раствор и препятствует их осаждению или вторичному поглощению минеральными почвенными компонентами.

Таблица 3.7.

**Устойчивость комплексных соединений ТМ
(Лурье, 1971; Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989)**

Катион	pK CH ₃ COO ⁻	pK P ₂ O ₇ ⁴⁻	pK (COO) ₂ ²⁻	pK ГК, pH 5	pK ФК, pH 5
Cu ²⁺	2,24	5,20	6,7	8,7 – 12,6	4,0 – 8,7
Zn ²⁺	1,57	8,7	5,0	7,2	2,3 – 3,6
Pb ²⁺	2,52	11,24	4,9	8,3	4,0 – 6,2
Ni ²⁺	1,12	5,82	5,3	7,6	4,1

У щелочных экстрагирующих растворов есть несколько недостатков. Первый из них связан с тем, что эти реагенты могут затрагивать также и минеральные почвенные компоненты (в первую очередь железистые минералы, которые частично растворяются в сильнощелочной среде). Это может привести к завышению результатов определения рассматриваемой фракции ТМ в почвах, содержащих мало гумуса, но много несиликатных соединений железа (например, в почвах подзолистого ряда). Считается, однако, что K₄P₂O₇, в отличие от Na₄P₂O₇, меньше растворяет несиликатные соединения железа и тем самым меньше завышает результаты (Зонн, 1982). По нашим данным, при использовании K₄P₂O₇ для фракционирования ТМ, количество железа, переходящего в пирофосфатные вытяжки, невелико по сравнению с количеством железа, извлекаемого из почвы реактивом Тамма при определении

фракции ТМ, связанной с оксидами/гидроксидами Fe и Mn (табл. 3.8). Учитывая достаточно большое сродство железа к почвенному органическому веществу, можно считать, что существенная часть железа, извлекаемого пирофосфатной вытяжкой, входила в состав не железистых минералов, а именно железо-гумусовых комплексов.

Таблица 3.8.

Содержание железа в последовательных вытяжках из почв, ммоль/л

Почва	Вытяжка $K_4P_2O_7$	Вытяжка Гамма
Дерново-подзолистая	4,5	34,1
Чернозём выщелоченный	3,1	22,3

Для того, чтобы перевести в раствор большую часть гуминовых кислот, однократной обработки почвы пирофосфатом недостаточно. Доказано, что значительную часть (до 30-60%) органического углерода извлечь из почвы щелочной экстракцией невозможно (Орлов, 1985). Рассмотрим на примере цинка процесс извлечения в раствор фракции ТМ, связанной с органическим веществом.

На рис. 3.3 показано извлечение в раствор цинка и органического углерода при многократной последовательной обработке загрязнённой дерново-подзолистой почвы раствором пирофосфата калия. Видно, что падение концентрации цинка в растворе более выражено, чем падение концентрации органического углерода. Можно предположить, что ТМ, поступившие в почву при загрязнении, в первую очередь взаимодействуют с наиболее легко извлекаемыми соединениями почвенного гумуса, либо с периферическими частями молекул гуминовых кислот. Это предположение подтверждается большим содержанием в них функциональных групп, способных реагировать с ионами ТМ. Поэтому, несмотря на недоизвлечение из почвы органических соединений, пирофосфатные вытяжки в целом справляются извлечением из почвы фракции ТМ, связанной с органическим веществом.

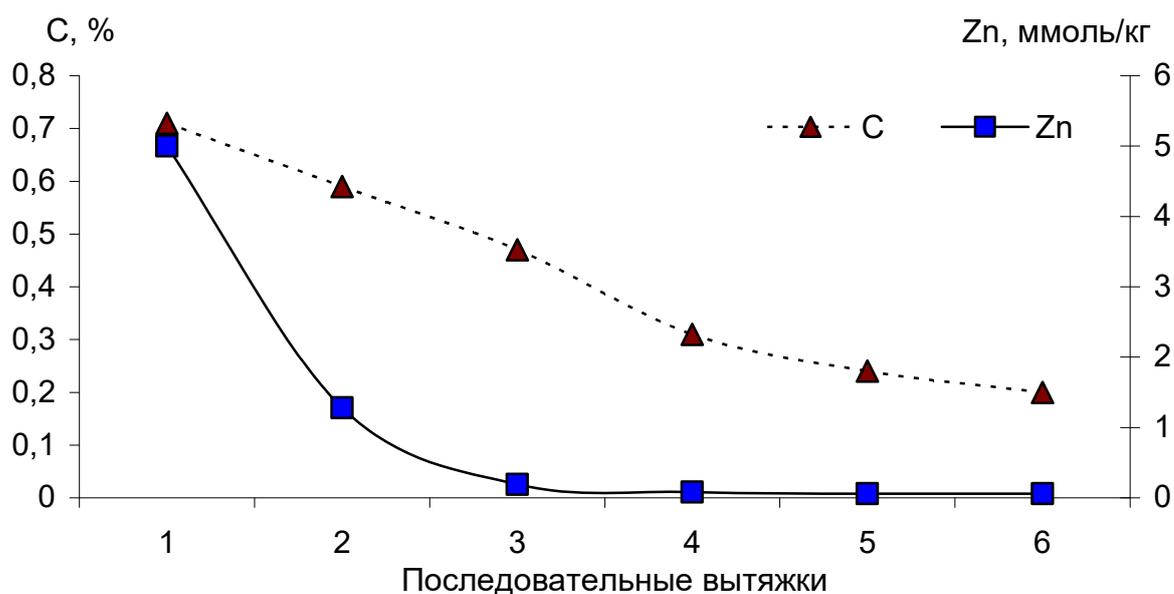


Рис. 3.3. Выделение в раствор углерода и цинка при многократной обработке горизонта А загрязнённой дерново-подзолистой почвы раствором $K_4P_2O_7$

Как и в случае специфически сорбированной фракции ТМ, количество вытяжек для извлечения фракции, связанной с органическим веществом должно определяться экспериментально, так как оно зависит как от содержания и свойств гумуса исследуемых почв, так и от содержания определяемых в них ТМ. В большинстве случаев достаточно трёхкратной последовательной обработки почвы раствором $K_4P_2O_7$.

Другим недостатком применения щелочных экстрагирующих растворов является то, что интенсивно окрашенные щелочные вытяжки из почв трудно анализировать на содержание ТМ большинством современных методов измерения. Это связано с возможными спектральными помехами, трудностями с получением адекватной градуировочной характеристики из-за другой вязкости этих растворов по сравнению с градуировочными стандартами, обычно приготавливаемыми на основе раствора азотной кислоты. Из-за высокой суммарной концентрации матричных компонентов возможно проявление матричного эффекта. Для устранения этих проблем необходимо или тщательно подбирать условия выполнения измерения, или проводить дополнительную пробоподготовку пирофосфатных растворов. Обычно она заключается в до-

бавлении к пирофосфатным вытяжкам пероксида водорода и азотной кислоты, окислении органических соединений при выпаривании досуха и в последующем растворении остатка разбавленной азотной кислотой.

Другая группа методов определения ТМ, связанных с органическим веществом, основана на его полном окислении. Для этого чаще всего применяют раствор пероксида водорода в кислой среде, либо хлорокись натрия. Обработку почвы ведут при нагревании. При этом ТМ, которые были связаны с органическими соединениями, переходят в раствор вследствие разрушения органического вещества перекисью водорода. Так же, как при использовании щелочных экстрагирующих растворов, окисление пероксидом водорода не позволяет полностью селективно извлечь из почвы ТМ, связанные с органическим веществом. В отличие от щелочных растворов, это обусловлено другими причинами. Резкая смена окислительно-восстановительных и кислотно-основных условий приводит к изменениям в кристаллических решетках некоторых алюмосиликатов, особенно содержащих двухвалентное железо, что, в свою очередь, ведет к их частичному разрушению и дополнительному переводу в раствор ТМ, не связанных с органическим веществом.

На практике чаще наблюдается обратная картина – количество металлов, извлекаемых из почвы после обработки пероксидом водорода, оказывается меньшим, чем после обработки почвы пирофосфатом калия. Причиной этого является вторичное поглощение металлов, перешедших в раствор после разрушения комплексов с органическим веществом, остающимися в системе минеральными почвенными компонентами – железистыми и глинистыми минералами. Снятие гумусовых плёнок с поверхности минеральных почвенных частиц открывает ранее не задействованные реакционные центры на их поверхности и делает возможным поглощение из раствора большого количества ТМ, которых от этого поглощения нечем удержать. В отличие от пирофосфатных вытяжек, изначально содержащих препятствующий вторичному поглощению сильный комплексообразующий агент – ионы $P_2O_7^{4-}$ (табл. 3.7), добавление эффективного комплексообразующего агента в систему, содер-

жащую кислый раствор пероксида водорода, невозможно из-за высокой вероятности его окисления, протонирования и потери своих свойств. Добавка ацетата аммония, производимая уже после завершения окисления органического вещества, предусмотренная методами Tessier et al. и BCR, не эффективна, так как устойчивость ацетатных комплексов ТМ невелика (табл. 3.7), а добавка производится лишь после того, как вторичное поглощение уже произошло. Для минимизации вторичного поглощения ТМ в методах Tessier et al. и BCR, сначала выделяют фракцию ТМ, связанных с оксидами/гидроксидами Fe и Mn, а затем - фракцию ТМ, связанную с органическим веществом. Это теоретически должно уменьшить количество сорбционных центров, доступных для вторичного поглощения ТМ, но не в состоянии коренным образом решить проблему занижения результатов определения содержания фракции ТМ, связанной с органическим веществом.

Обработка почвы пероксидом водорода требует количественного переноса почвы из центрифужных стаканчиков в чашки для выпаривания перед окислением и переноса её обратно после его завершения. Эта операция, выполняемая вручную, не способствует получению высоко воспроизводимых результатов, так как существует риск потери части вещества пробы либо её загрязнения. Здесь многое зависит от аккуратности выполняющего фракционирование аналитика.

Таким образом, сравнительное изучение процессов, происходящих при извлечении фракции ТМ, связанной с органическим веществом, приводит нас к выводу о преимуществе использования щелочных экстракций раствором пиррофосфата калия по сравнению с окислением органического вещества пероксидом водорода.

Фракция ТМ, связанных с оксидами и гидроксидами железа и марганца

В данную фракцию попадают ТМ, адсорбированные гидратированными оксидами железа и марганца. Для этого применяют те же методы, что и при изучении состояния в почве железа и марганца: ТМ переводят в раствор, раз-

рушая минералы растворами сильных восстановителей. Данную фракцию можно разбить на три подфракции: связанные с оксидами марганца; связанные с плохо окристаллизованными гидратированными оксидами железа и с хорошо окристаллизованными оксидами железа. Подобное разделение применяется в ряде методик фракционирования (табл. 3.5) (Filgueiras et al., 2002). В последнее время многие исследователи в большинстве случаев ограничиваются выделением только одной (суммарной) фракции, без деления на подфракции, так как дополнительная информация, полученная при этом, часто не оправдывает затрат труда на проведение столь подробного фракционирования.

Чаще всего для выделения фракции ТМ, связанной с оксидами/гидроксидами Fe и Mn, используют обработку почвы слабокислым буферным раствором на основе щавелевой кислоты и щавелевокислого аммония по Тамму, либо раствором солянокислого гидроксиламина с различными уровнями кислотности. Оба эти метода не лишены недостатков, связанных с тем, что применяемые экстрагирующие растворы могут затрагивать и другие почвенные компоненты.

Использование более эффективной по отношению к железистым минералам обработки почв по Мера-Джексону для изучения ТМ неэффективно, так как, во-первых, высокая концентрация сернокислых солей в получаемом растворе является сильным источником помех при инструментальном измерении концентрации ТМ, и, во-вторых, из-за того, что сульфаты некоторых ТМ (в первую очередь, свинца) являются труднорастворимыми соединениями. Несмотря на очевидные недостатки, примеры использования этой обработки описаны в литературе (табл. 3.5).

Извлечение из почвы фракции ТМ, связанной с оксидами/гидроксидами Fe и Mn, с помощью реактива Тамма основано на восстановлении и последующем растворении соединений, содержащих Fe(III) и Mn(IV), удержании катионов металлов в растворе за счёт образования устойчивых оксалатных комплексов (табл. 3.7). Для более полного растворения несиликатных соеди-

нений железа обработку почвы реактивом Тамма ведут при облучении почвы ультрафиолетовым светом (УФО) (De Endredy, 1963). Швертман (Schwertman, 1964, цит. по Водяницкий, Добровольский, 1998), исследуя механизм растворения соединений железа, выделил фотохимическую стадию, в ходе которой происходит восстановление Fe^{3+} до Fe^{2+} , что способствует растворению в реактиве Тамма не только слабоокристаллизованных и аморфных, но и хорошо окристаллизованных соединений железа.

Действие солянокислого гидроксиламина основано на его сильной восстановительной способности. Для отдельного определения ТМ, связанных с оксидами марганца, можно использовать обработку почвы раствором солянокислого гидроксиламина при pH 6 (Chao, 1972). При сильнокислой реакции среды ($pH > 2$) происходит растворение и железистых минералов.

На примере дерново-подзолистой почвы нами показано, что по извлечению из почвы железа и марганца реактив Тамма без УФО уступает кислому раствору солянокислого гидроксиламина. Воздействие УФО приводит к превышению извлечения железа и марганца реактивом Тамма по сравнению с гидроксиламином (рис. 3.4). Извлечение ТМ указанными экстрагирующими растворами подчиняется той же закономерности (рис. 3.5).

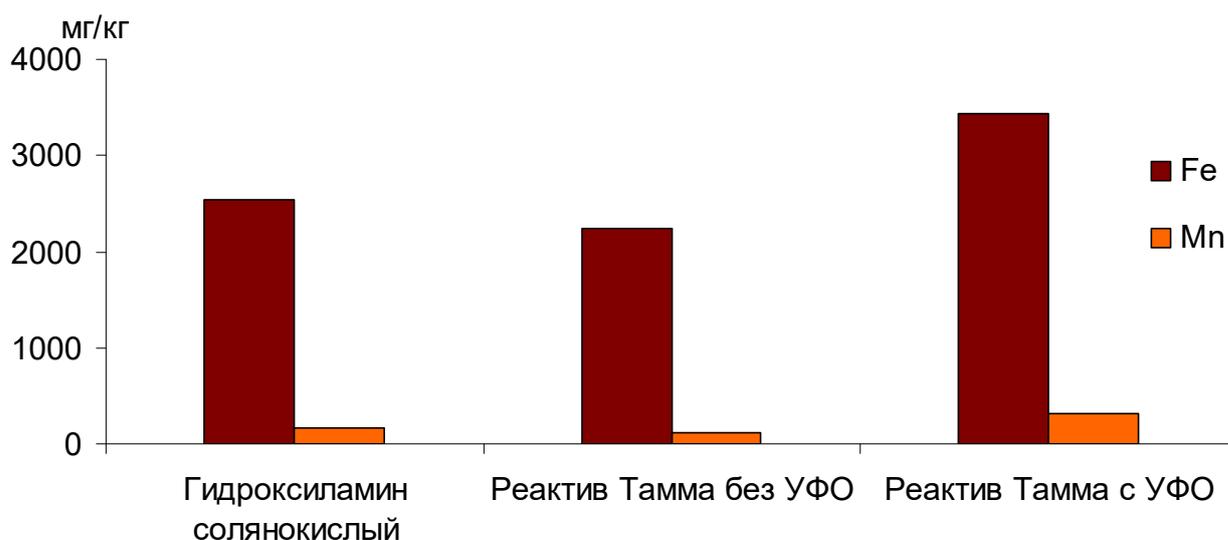


Рис. 3.4. Извлечение железа и марганца из гор. А дерново-подзолистой почвы различными экстрагирующими растворами после извлечения фракции, связанной с органическим веществом

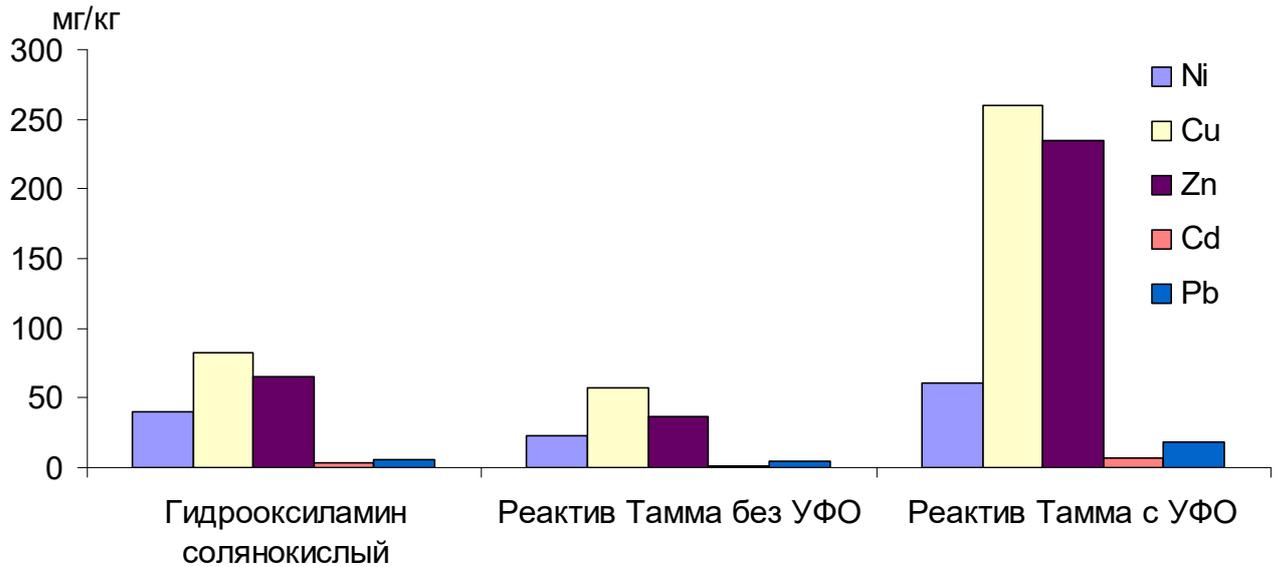


Рис. 3.5. Извлечение ТМ из гор. А дерново-подзолистой почвы различными экстрагирующими растворами после извлечения фракции, связанной с органическим веществом

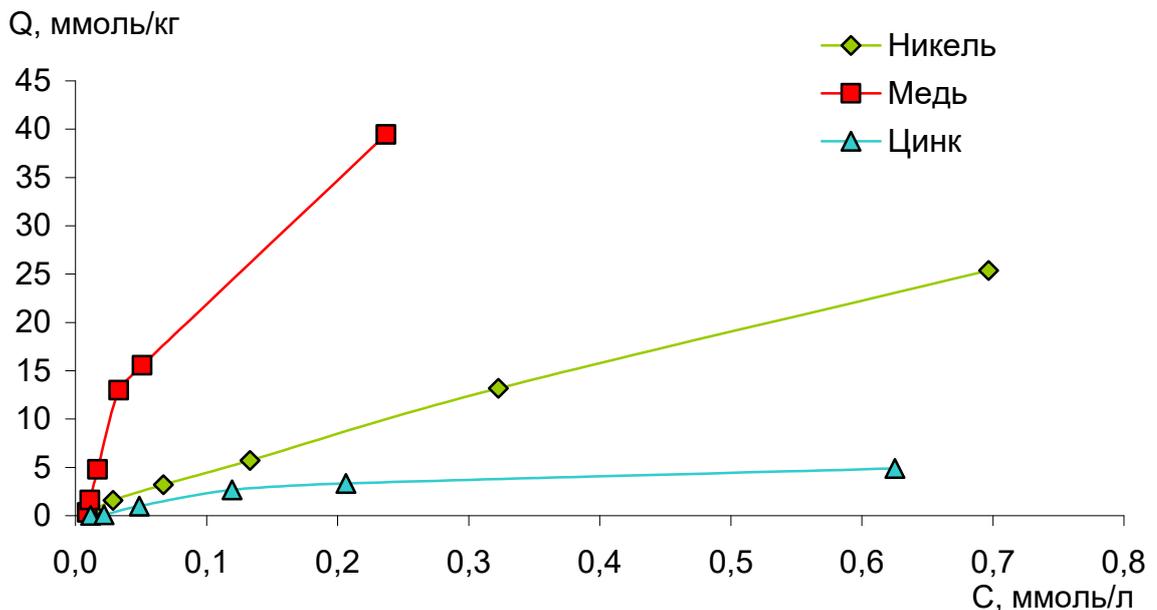


Рис. 3.6. Изотермы адсорбции ТМ из гидроксиламинового раствора горизонтом В подзолистой почвы

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 достаточно устойчивых оксалатных комплексов ТМ (табл. 3.7), в этом случае эффективные комплексообразующие агенты в системе отсутствуют.

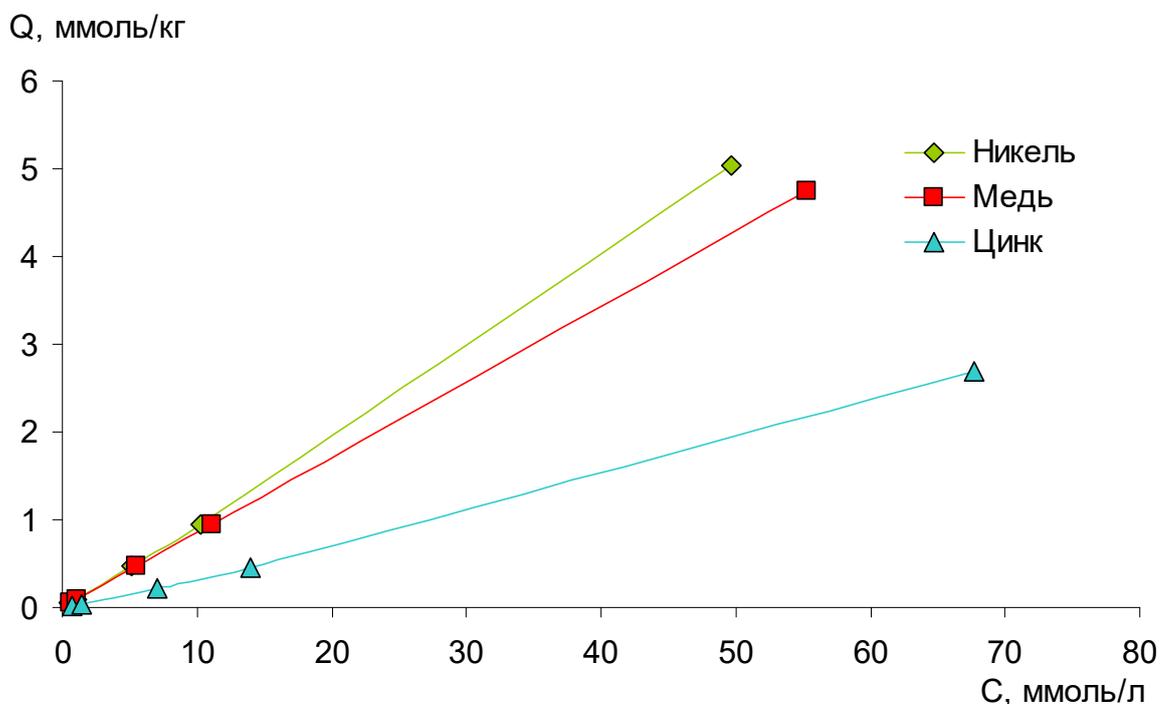


Рис. 3.7. Изотермы адсорбции ТМ из раствора Тамма горизонтом В подзолистой почвы

На рис. 3.6 и 3.7 видно, что вторичное поглощение ТМ почвой из гидроксиламиновых растворов значительно превышает таковое из оксалатных растворов.

Если выделение фракции ТМ, связанной с органическим веществом, проводят с помощью пероксида водорода, то для достижения максимальной селективности фракционирования предварительно должно быть проведено выделение фракции ТМ, связанных с оксидами/гидроксидами Fe и Mn. Если для извлечения ТМ, связанных с органическим веществом, используется пирофосфатная вытяжка, то выделение ТМ, связанных с оксидами/гидроксидами Fe и Mn, должно производиться после неё (Miller, Martens, Zelazny, 1986). При такой последовательности извлечения фракций влияние вторичного поглощения будет сведено к минимуму.

Остаточная фракция ТМ

После химических обработок в почве остаётся некоторое количество ТМ. Они представлены ионами металлов, прочно закрепленных в кристаллических решетках алюмосиликатов, и имеют, как правило, унаследованное от материнской породы происхождение. Кроме того, в остаточную фракцию переходят ТМ, оставшиеся в почве от неполного извлечения предыдущих фракций, в том числе в результате вторичного поглощения. В почвах, загрязненных ТМ, в состав остаточной фракции может входить часть наиболее устойчивых и трудноизвлекаемых соединений ТМ техногенного происхождения. Для определения остаточной фракции ТМ остаток почвы после фракционирования обычно подвергают разложению одним из принятых методов (кислотное разложение, сплавление).

Суммируя вышеизложенное, можно схематически представить, из состава каких почвенных компонентов ТМ переходят во фракции при последовательном фракционировании (рис. 3.8)

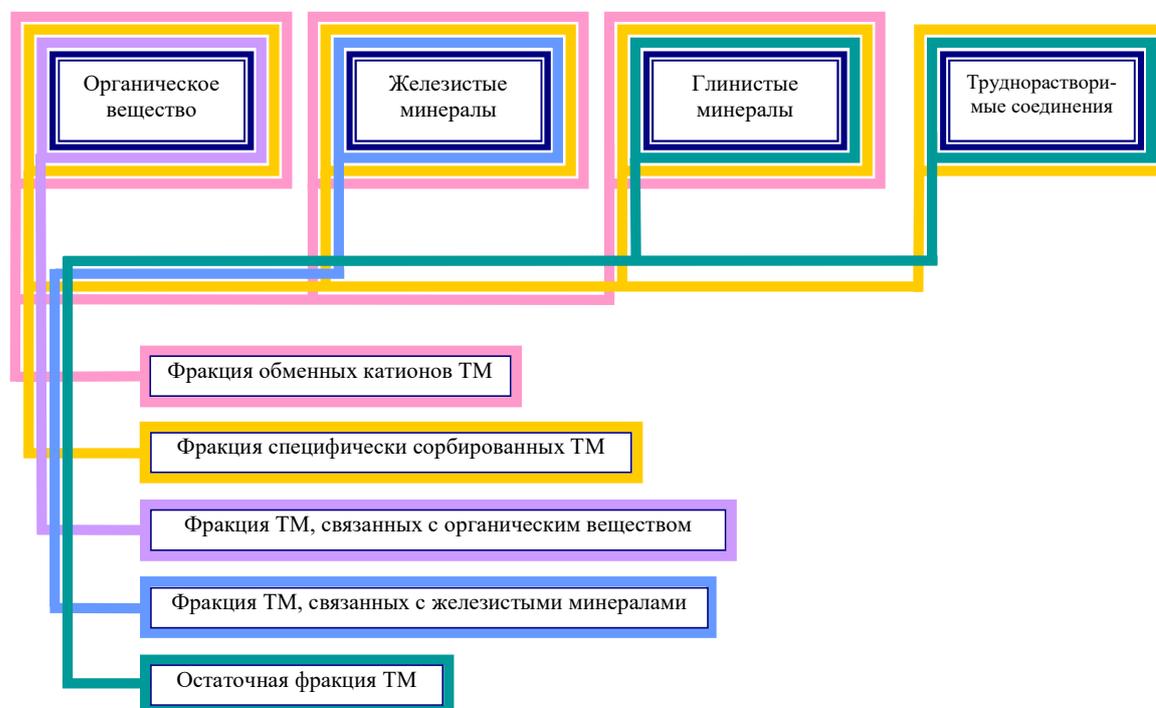


Рис. 3.8. Основные почвенные компоненты и фракции ТМ

Проблема выделения фракции техногенных соединений ТМ

При использовании методов последовательного фракционирования для изучения загрязнения почв ТМ необходимо помнить, что эти методы изначально не предназначались для выделения собственно техногенных соединений ТМ. Действительно, ни один из методов последовательного фракционирования не предполагает извлечения какой-либо отдельной «техногенной» фракции ТМ. Это связано как с многообразием форм поступления техногенных соединений ТМ в почву, так и с их трансформацией. При определении фракционного состава соединений ТМ в загрязненных почвах техногенные соединения «размазываются» по всем фракциям в соответствии с их растворимостью в применяемых экстрагирующих растворах. Продукты их трансформации также определяются в составе всех выделяемых фракций ТМ.

В связи с этим, об особенностях загрязнения почв ТМ часто судят не по содержанию какой-либо одной фракции, а по соотношению всех фракций между собой. Такой подход позволяет не только выявить закономерности трансформации техногенных соединений ТМ, но и оценить вклад различных почвенных компонентов в этот процесс, а также проследить за изменением потенциальной подвижности соединений ТМ в почве при загрязнении, что является одной из важнейших задач при изучении загрязнения почв ТМ.

Во многих случаях, при аэротехногенном загрязнении почв, особенно в районах воздействия выбросов заводов цветной металлургии, ТЭЦ и других предприятий, сжигающих твердое топливо, в почву попадают соединения ТМ, термодинамически менее устойчивые, чем соединения ТМ, унаследованные от почвообразующих пород. Это приводит к тому, что, благодаря своей достаточно высокой реакционной способности, они легко переходят в экстрагирующие растворы. То же самое касается и продуктов их трансформации. Ионы ТМ, адсорбированные на поверхности почвенных компонентов, можно извлечь в раствор гораздо легче, чем ТМ, прочно связанные в кристаллических решетках алюмосиликатов. Отсюда вытекает общее правило: при техногенном загрязнении почв ТМ обычно происходит увеличение доли

непрочно связанных с почвой фракций ТМ при одновременном снижении доли прочно связанных фракций. Рис. 3.9, где показано изменение фракционного состава цинка в дерново-подзолистой почве по мере увеличения техногенной нагрузки, иллюстрирует это правило.

Дерново-подзолистую легкосуглинистую почву в модельном эксперименте подвергали загрязнению, внося в неё материал, отобранный на выходе из дымовой трубы металлургического завода. Количество поступающих в почву ТМ соответствует реальному поступлению загрязняющих веществ на поверхность почвы с газопылевыми выбросами данного предприятия за десятилетний период на различном расстоянии от источника загрязнения.

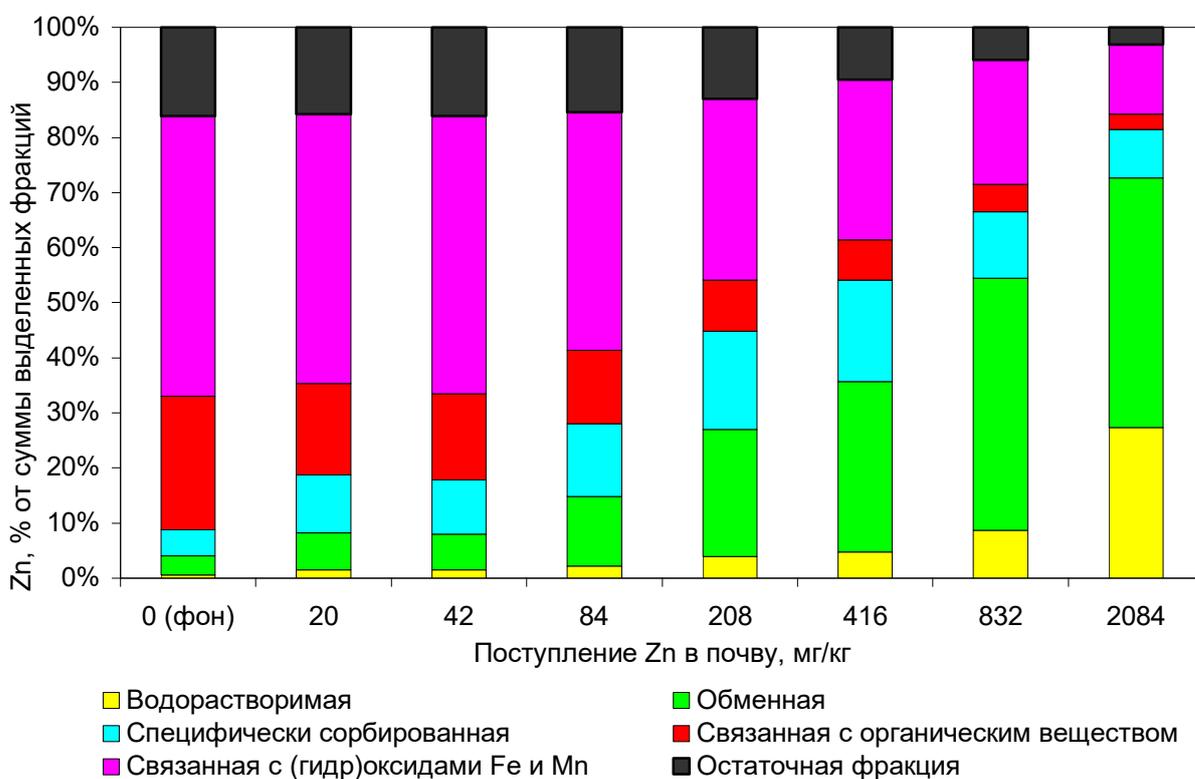


Рис. 3.9. Фракционный состав соединений Zn в гор. А дерново-подзолистой почвы при разных уровнях поступления в Zn почву при техногенном загрязнении

При отсутствии загрязнения фракционный состав цинка обусловлен исключительно природными факторами – содержанием его в материнских породах и участием элемента в почвообразовании и биологическом круговоро-

те вещества. В данном случае мы видим, что основной вклад в закрепление цинка вносят оксиды и гидроксиды железа и марганца, затем – органическое вещество и алюмосиликаты в составе остаточной фракции. В сумме доля трёх соответствующих фракций, обеспечивающих прочное закрепление цинка, достигает 90% от общего содержания элемента.

Даже при низком уровне техногенного загрязнения мы наблюдаем увеличение доли наиболее подвижных и наименее прочно связанных с почвой фракций цинка – водорастворимой и обменной. Тем не менее, резкого их увеличения пока не происходит, так как любая почва обладает определенной, но ограниченной способностью к поглощению и прочному закреплению в ней ТМ. Это видно по лишь незначительному снижению долей трёх фракций: остаточной, связанной с оксидами и гидроксидами железа и марганца, и с органическим веществом. Начиная со среднего уровня загрязнения (вариант с внесением 84 мг/кг), способность почвы к прочному закреплению цинка почти исчерпывается, что отражается в существенном снижении доли соответствующих фракций, обеспечивающих это закрепление. Однако, некоторое увеличение доли специфически сорбированной фракции растёт вследствие того, что почва остаётся способной к менее прочному удержанию дополнительных количеств цинка. Наконец, в варианте с максимальным уровнем техногенной нагрузки почва теряет способность поглощать такое большое количество ТМ, что выражается в резком увеличении доли водорастворимой фракции, то есть значительная часть цинка в этом варианте эксперимента осталась вообще не поглощенной.

Существуют ситуации, когда описанные выше закономерности изменения фракционного состава соединений ТМ в зависимости от степени техногенного загрязнения не наблюдаются. Это может происходить, например, в зоне воздействия предприятий черной металлургии. Вблизи таких источников загрязнения выпадают крупные частицы, представляющие собой либо неизмененные частицы руды, либо промежуточные продукты её переработки. В этом случае ТМ в их составе могут быть представлены вполне устойчи-

выми соединениями, трансформация которых в почве может происходить крайне медленно.

Частицы выбросов, имеющих малые размеры, выпадают на значительном расстоянии от источника загрязнения. ТМ в этих частицах представляют собой продукты глубокой переработки исходных металлических руд и обычно действительно быстро взаимодействуют с почвенными компонентами, приводя к описанным выше изменениям фракционного состава ТМ.

Как уже отмечалось, ни одна из существующих методик фракционирования ТМ не позволяет извлечь из почв отдельной фракции техногенных соединений, поэтому в случае наличия в почве большого количества труднорастворимых оксидов ТМ они, скорее всего, попадут при фракционировании в остаточную фракцию, и снижения доли остаточной фракции в зависимости от степени техногенного воздействия происходить не будет.

В соответствии с вышесказанным, необходимо обозначить границы применимости методов последовательного фракционирования. В этих методах используются экстрагирующие растворы, направленные на извлечение металлов из таких почвенных компонентов, как органическое вещество и железистые минералы. В случае незагрязненных почв селективность их воздействия на почву зависит от содержания, свойств и соотношения между этими компонентами. В некоторых случаях возможно либо недоизвлечение ТМ при выделении какой-либо фракции, либо снижение селективности фракционирования за счёт побочных реакций.

Методы фракционирования, разработанные и опробованные на почвах с минеральной алюмосиликатной основой и гумифицированным органическим веществом, не должны использоваться для изучения органогенных почв и горизонтов, горизонтов с преобладанием карбоната кальция и т. д. без изменения принципов интерпретации полученных результатов. Например, при обработке лесной подстилки любым соевым или слабокислым раствором, в него будут в большом количестве переходить комплексы ТМ с низкомолекулярным органическим веществом, не имеющие никакого отношения к об-

менным катионам. В данном случае вклад побочных реакций в извлечение металла затрудняет определение содержания собственно обменных катионов.

При изучении почв, загрязненных ТМ, необходимо помнить, что последовательное фракционирование не всегда может обеспечить полное выделение из почвы техногенных соединений ТМ. В случае загрязнения почв техногенными оксидами ТМ, как будет показано далее, дополнительная информация может быть получена при совместном использовании методов последовательного фракционирования и традиционных экстрагирующих растворов, таких, как 1 н. HNO_3 и ацетатно-аммонийный буферный раствор с рН 4,8 (ААБ).

Из всего многообразия методов последовательного фракционирования, существующих на сегодняшний день, предпочтение следует отдавать методам, обеспечивающим наименьшее перераспределение ТМ по фракциям в ходе проведения анализа и наименьшее вторичное поглощение. Это достигается обоснованным подбором экстрагирующих растворов и условий выделения фракций ТМ. Таким методом может служить модифицированный метод McLaren & Crawford (McLaren, Crawford, 1973; Ладонин, 2006).

Методика определения фракционного состава соединений тяжелых металлов методом последовательных селективных вытяжек

1. Выделение водорастворимой фракции ТМ (рис. 3.10). Навески почвы массой 2,00 г помещают в центрифужные стаканы вместимостью 50 мл и приливают туда мерным цилиндром или дозатором 20 мл бидистиллированной воды. Стаканы взбалтывают 1 час. Затем проводят центрифугирование в течение 10 мин при скорости вращения ротора 8000 об/мин. Надосадочную жидкость сливают в пластмассовые флаконы вместимостью 25 мл. При анализе загрязненных ТМ почв выделение водорастворимых соединений повторяют. Для этого отмеряют мерным цилиндром 20 мл бидистиллированной воды, приливают небольшое количество воды из цилиндра (5-10 мл) в центрифужный стакан. С помощью стеклянной палочки тщательно переме-

шывают почву в стакане. Оставшимся в мерном цилиндре количеством воды смывают со стеклянной палочки и стенок стакана частицы почвы. После этого повторяют все операции, как указано выше.

2. Выделение фракции обменных катионов ТМ. Остаток почвы после предыдущих обработок заливают 20 мл 0,05 М раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$: отмеряют мерным цилиндром 20 мл раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, приливают небольшое количество раствора из цилиндра (5-10 мл) в центрифужный стакан. С помощью стеклянной палочки тщательно перемешивают почву в стакане. Оставшимся в мерном цилиндре раствором смывают со стеклянной палочки и стенок стакана частицы почвы. Стаканы с почвой взбалтывают 1 час, затем центрифугируют 10 мин. при скорости вращения ротора 8000 об/мин. Надосадочную жидкость сливают в пластмассовые флаконы вместимостью 25 мл. Обработку почвы раствором $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ проводят один – три раза (в зависимости от количества данной фракции), повторяя все описанные выше операции.

После последней обработки (перед сменой экстрагирующего раствора) проводят промывку почвы бидистиллированной водой точно так же, как и при выделении водорастворимых соединений ТМ. Промывную воду сливают в пластмассовые флаконы вместимостью 25 мл для последующего определения в ней ТМ. Таким же образом производят промывку почвы бидистиллированной водой и далее перед всеми последующими сменами экстрагирующих растворов.

3. Выделение фракции специфически сорбированных ионов ТМ. Остаток почвы после предыдущих обработок заливают 20 мл 2,5% раствором CH_3COOH : отмеряют мерным цилиндром 20 мл раствора CH_3COOH , приливают небольшое количество раствора из цилиндра (5-10 мл) в центрифужный стакан. С помощью стеклянной палочки тщательно перемешивают почву в стакане. Оставшимся в мерном цилиндре раствором смывают со стеклянной палочки и стенок стакана частицы почвы. Стаканы с почвой взбалтывают 1 час, затем центрифугируют 10 мин. при скорости вращения ротора 8000 об/мин. Надосадочную жидкость сливают в пластмассовые флаконы вмести-

мостью 25 мл. Обработку почвы раствором CH_3COOH проводят один – три раза, повторяя все описанные выше операции.

После последней обработки почвы уксусной кислотой промывают почву бидистиллированной водой, как указано выше.

4. Выделение фракции ТМ, связанных с органическим веществом.

Остаток почвы после предыдущих обработок заливают 20 мл 0,1 М раствора $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ с рН 11: отмеряют мерным цилиндром 20 мл раствора $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, приливают небольшое количество раствора из цилиндра (5-10 мл) в центрифужный стакан. С помощью стеклянной палочки тщательно перемешивают почву в стакане. Оставшимся в мерном цилиндре раствором смывают со стеклянной палочки и стенок стакана частицы почвы. Стаканы с почвой взбалтывают 1 час, затем центрифугируют 20 мин. при скорости вращения ротора 8000 об/мин. Надосадочную жидкость сливают в пластмассовые флаконы вместимостью 25 мл. Обработку почвы раствором $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ проводят два-четыре раза, повторяя все описанные выше операции.

После последней обработки почвы раствором пиродифосфата калия один или два раза промывают почву бидистиллированной водой, как указано выше.

5. Выделение фракции ТМ, связанных с железистыми минералами.

Остаток почвы после предыдущих обработок заливают 20 мл реактива Тамма: отмеряют мерным цилиндром 20 мл реактива Тамма, приливают небольшое количество реактива из цилиндра (5-10 мл) в центрифужный стакан. С помощью стеклянной палочки тщательно перемешивают почву в стакане. Оставшимся в мерном цилиндре реактивом Тамма смывают со стеклянной палочки и стенок стакана частицы почвы. Стаканы с почвой ставят под ультрафиолетовую лампу и взбалтывают 1 час при облучении, затем центрифугируют 10 мин. при скорости вращения ротора 8000 об/мин. Надосадочную жидкость сливают в пластмассовые флаконы вместимостью 25 мл. Обработку почвы реактивом Тамма проводят один – три раза, повторяя все описанные выше операции.

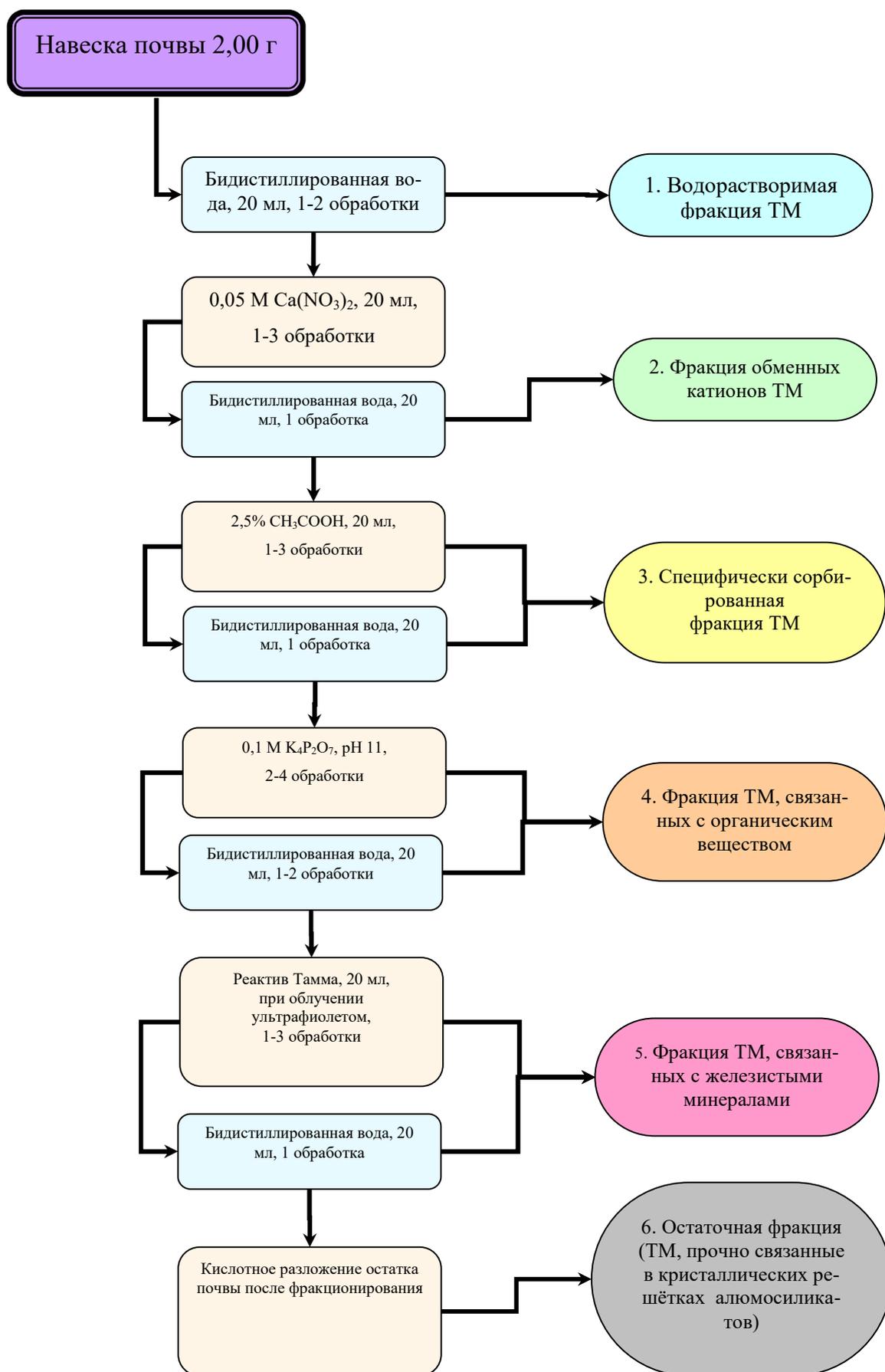


Рис. 3.10. Схема проведения последовательного фракционирования соединений ТМ в почвах (Ладонин, 2006)

После последней обработки почвы реактивом Тамма проводят промывку почвы бидистиллированной водой, как указано выше.

5. Выделение фракции ТМ, прочно связанных с глинистыми минералами (остаточная фракция). Остаток почвы после предыдущих обработок высушивают и разлагают точно так же, как и для определения валового содержания ТМ в почвах (см. выше).

6. Количественное определение ТМ в полученных вытяжках. После завершения выделения фракций ТМ приступают к их количественному анализу. В полученных вытяжках можно проводить определение ТМ методами пламенной и электротермической ААС, ИСП-ОЭС или ИСП-МС.

Анализ проводят в соответствии с руководствами по эксплуатации приборов и соответствующими МВИ. Для получения достоверных результатов градуировку приборов необходимо производить по стандартным растворам, приготовленным на основе экстрагирующих растворов, применяемых при фракционировании, если доказано существование матричного эффекта. После получения результатов проводят суммирование количеств ТМ, содержащихся в последовательных вытяжках с использованием одного и того же экстрагирующего раствора и в промывных водах. Результаты выражают в массовых долях или миллимолях фракции химического элемента на килограмм почвы, а также в процентах фракции от общего содержания элемента в почве.

ТМ в традиционных вытяжках из почв

Кислоторастворимые формы ТМ в почвах. 1 н. HNO_3 - вытяжка была первоначально рекомендована Я. В. Пейве и Г. Я. Ринькисом для извлечения из некарбонатных и малокарбонатных почв Нечерноземной зоны России «подвижных» форм соединений кобальта, а 1 н. HCl – подвижных форм меди (Практикум по агрохимии, 1987). Дальнейшие исследования показали, что обе вытяжки не только практически равноценны по степени извлечения из почвы кобальта и меди, но и подходят для извлечения из почв большого набора элементов (Методические рекомендации..., 1983). Использование азот-

ной кислоты предпочтительнее при спектральных и особенно масс-спектрометрических методах измерения концентрации ТМ в полученных вытяжках, так как в этом случае возникает гораздо меньше помех и мешающих влияний.

1 н. раствор азотной кислоты является экстрагирующим раствором комбинированного действия. Он интенсивно реагирует с почвой, переводя и удерживая в растворе ионы металлов, которые входили в почвенный поглощающий комплекс в виде обменных катионов, были сорбированы минеральными почвенными компонентами, входили в состав комплексных соединений с почвенным органическим веществом. Кроме этого, кислота, изменяя кислотнo-основную обстановку, способствует растворению карбонатов и других малорастворимых соединений ТМ.

В условиях техногенного загрязнения азотная кислота растворяет оксиды и сульфиды ТМ, являющиеся основными компонентами техногенных выбросов. По этой причине 1 н. HNO_3 часто применяют для диагностики степени загрязнения почв ТМ.

Результаты нашего исследования почв, отобранных в зоне воздействия ЧерМК (см. гл. 6) показали, что в 1 н. азотнокислой вытяжке стабильно ведут себя (то есть не склонны к выпадению в осадок и к адсорбции на стенках посуды) V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Ag, Cd, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hg, Tl, Pb. Такой большой набор элементов позволяет во многих случаях обходиться азотнокислой вытяжкой без проведения дополнительных исследований. Однако, опыт определения различных элементов методом ИСП-МС показывает (ICP-MS DATA BASE, 2004), что в ряде случаев для стабилизации (удержания в растворе) ТМ необходимо присутствие соляной кислоты. Это относится к таким элементам, как Ru, Rh, Sn, Sb, Te, Hf, Ir, Pt, Au, Hf, которые склонны к образованию устойчивых хлоридных комплексов. Для надёжного определения кислоторастворимых форм соединений этих элементов в почвах зоны воздействия выбросов ЧерМК (см. гл. 6) мы использовали 1 н. HCl . Приготовление солянокислых вытяжек про-

водили таким же образом, как и азотнокислых. Обращаем внимание на то, что из-за риска возникновения хлоридных интерференций и образования термически устойчивых хлоридных отложений на элементах вакуумного интерфейса масс-спектрометра, использование только солянокислых вытяжек для определения всех элементов крайне нежелательно.

Такие элементы, как Zr, Nb, Mo, Ta, W, Re, требуют для стабилизации в растворе наличия соляной и плавиковой кислот (ICP-MS DATA BASE, 2004). Так как добавление плавиковой кислоты к почве приводит к разрушению алюмосиликатной основы почвы и существенно увеличивает выход унаследованных от почвообразующей породы ТМ в раствор, определение кислоторастворимых форм этих элементов вызывает определённые трудности. Как будет показано ниже (см. гл. 6), переход этих элементов в кислотную вытяжку крайне незначителен. Поскольку мы не можем создать условия для устойчивого удержания в растворе кислоторастворимых форм соединений этих элементов, использование кислотных вытяжек для оценки техногенной составляющей Zr, Nb, Mo, Ta, W и Re в почвах неэффективно.

На рис. 3.11 и 3.12 показано извлечение меди из гор. А и Е дерново-подзолистых почв разной степени загрязнения, расположенных в зоне воздействия газо-пылевых выбросов медеплавильного завода. Видно, что 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 это превышение исчезает. В горизонте Е подобной картины не наблюдается.

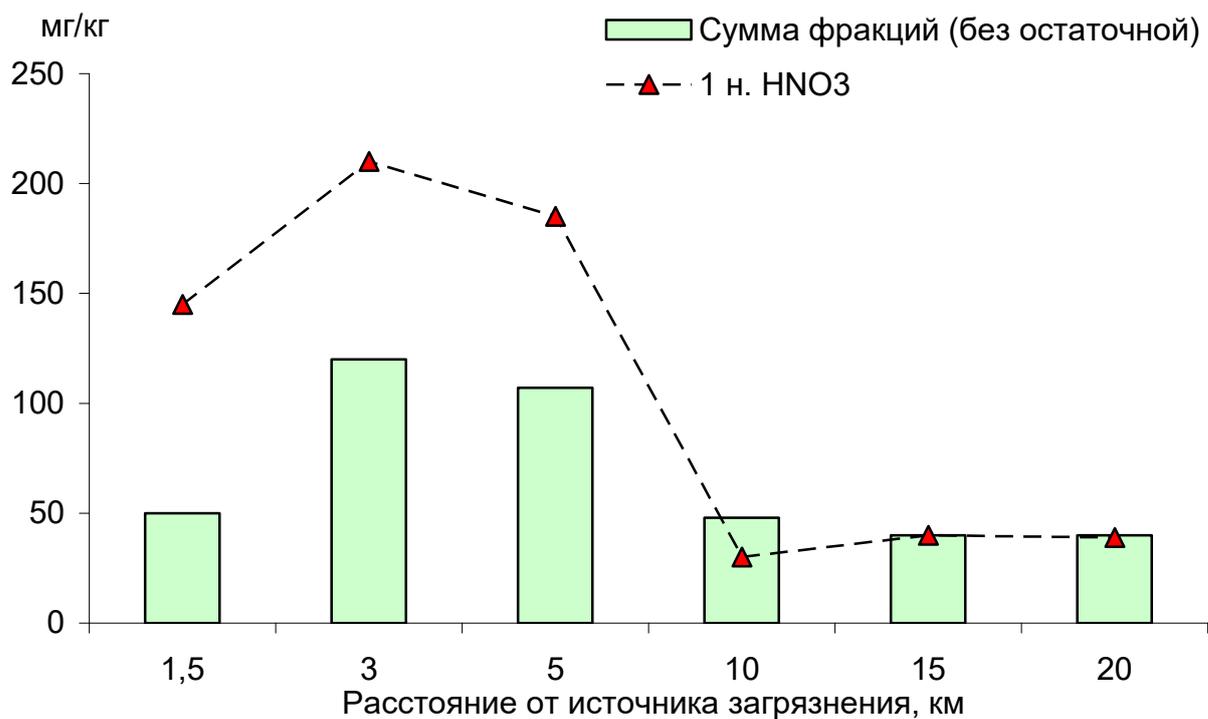


Рис. 3.11. Содержание меди, извлекаемой из горизонта А дерново-подзолистой почвы при последовательном фракционировании и с помощью 1 н. HNO₃ в зависимости от удаления от источника загрязнения

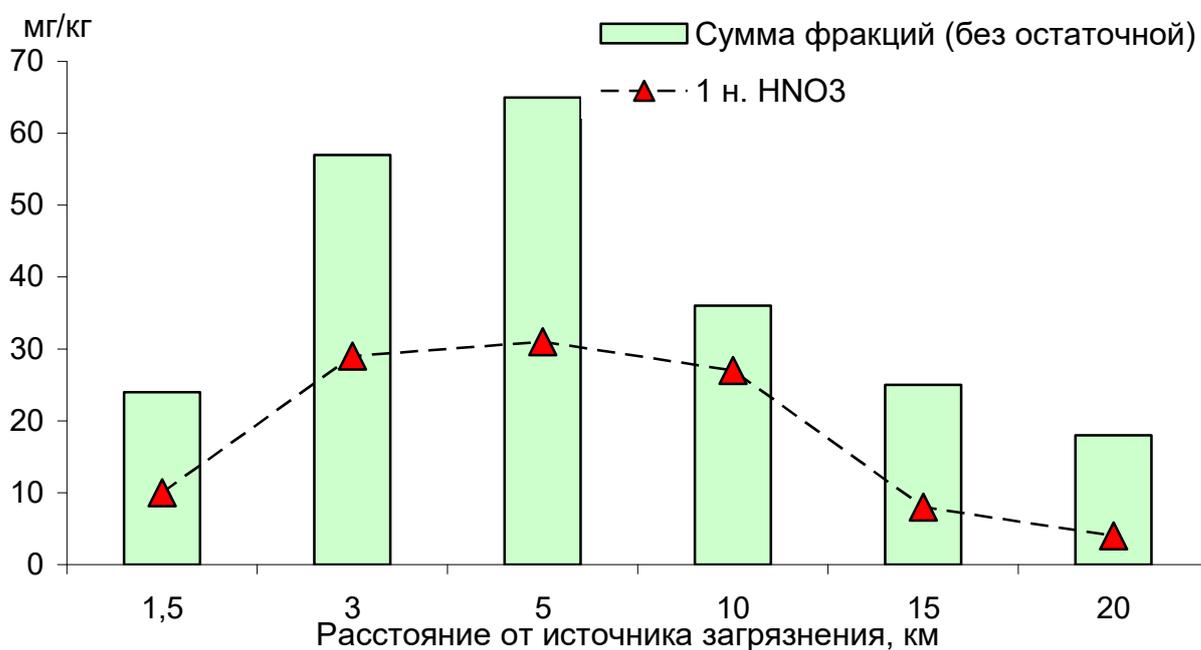


Рис. 3.12. Содержание меди, извлекаемой из горизонта Е дерново-подзолистой почвы при последовательном фракционировании и с помощью 1 н. HNO₃ в зависимости от удаления от источника загрязнения

В поверхностном горизонте А почв, находящихся вблизи источника загрязнения, могут содержаться поступившие туда с техногенными выбросами медеплавильного завода частицы растворимых в азотной кислоте оксидов и сульфидов ТМ. В почвах, расположенных на большем расстоянии от источника загрязнения, эти частицы отсутствуют вследствие высокой скорости гравитационного осаждения. 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 с механическим переносом затруднено, поэтому в этом горизонте нет превышения количества кислоторастворимой меди над суммой фракций, извлекаемых при последовательном фракционировании.

Следовательно, при техногенном загрязнении почв ТМ использование сильноокислого экстрагирующего раствора, отсутствующего в методах последовательного фракционирования, позволяет извлекать из почв либо непосредственно техногенные соединения, либо трудноизвлекаемые из почвы продукты их трансформации, чего невозможно достичь только лишь методами последовательного фракционирования.

На рис. 3.13 приведены медианные значения превышения количества металлов, извлекаемых 1 н. азотной кислотой, над суммой фракций (без остаточной) при последовательном фракционировании для 36-и проб почв ЮВАО г. Москвы. Это превышение для Cu, Zn, Pb, Cd, Cr, Ni наблюдается во всех пробах и свидетельствует о загрязнении почв Москвы кислоторастворимыми соединениями ТМ техногенного происхождения.

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.

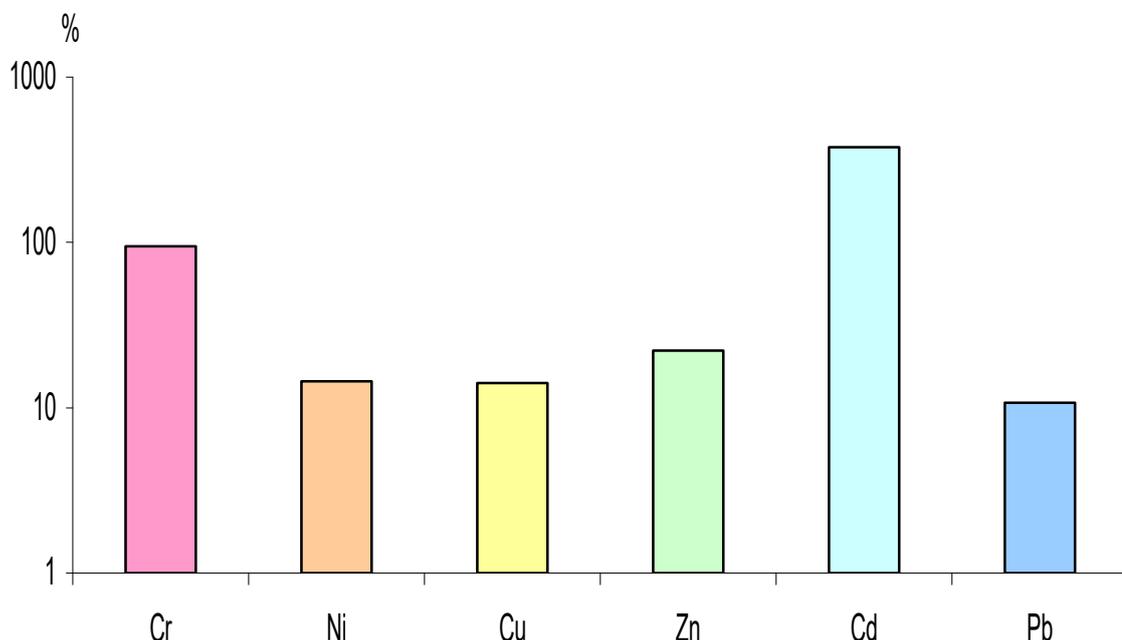


Рис. 3.13. Превышение содержания ТМ в 1 н. вытяжке над суммой фракций (без остаточной фракции), % (медианные значения по 36-и почвам ЮВАО г. Москвы)

На рис. 3.14 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.

Полученные данные показывают, что ванадий, кобальт и никель в гораздо большей степени переходят в азотнокислую вытяжку из состава минеральных почвенных компонентов, чем из органических. Для этих элементов наблюдается тесная связь между содержанием в 1 н. вытяжке и содержанием фракции, связанной с железистыми минералами ($R^2=0,71$ для ванадия, $0,87$ для кобальта и $0,96$ для никеля).

Хотя хром имеет большее сродство к органическому веществу, чем ванадий, никель и кобальт, оно не является таким ярко выраженным, как, например, у меди (см. рис 5.4 и 5.5). Поэтому для хрома не выявлено зависимо-

сти между содержанием в 1 н. азотнокислой вытяжке и во фракции, связанной с органическим веществом, но также, как и для никеля, установлена зависимость между содержанием хрома в 1 н. азотнокислой вытяжке и во фракции, связанной с железистыми минералами.

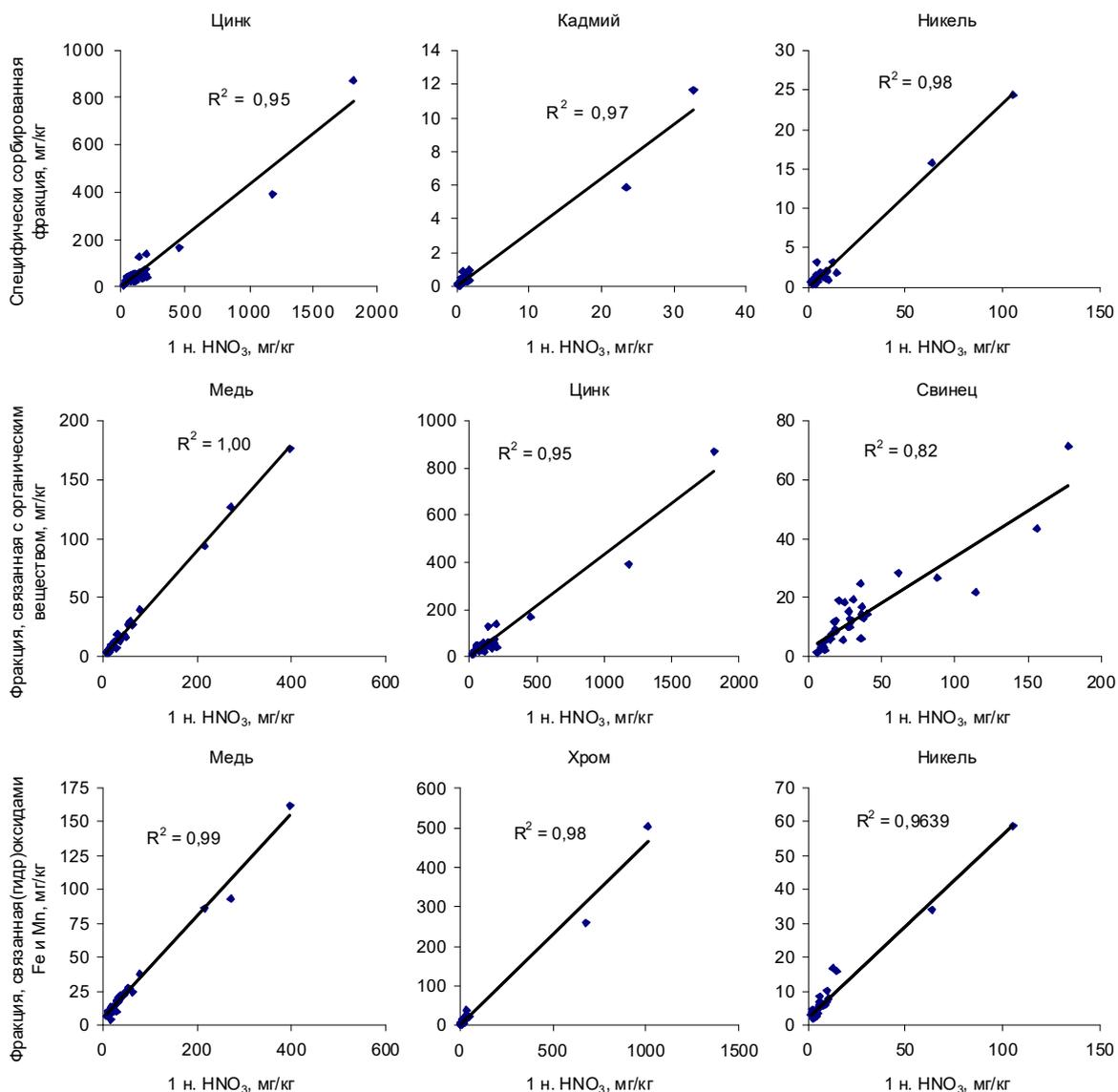


Рис. 3.14. Зависимость между содержанием ТМ в 1 н. азотнокислой вытяжке и в различных фракциях ТМ в почвах ЮВАО г. Москвы

Медь образует устойчивые соединения как с органической, так и с минеральной частью почвы, что выражается в высокой процентной доле фракций, связанных с органическим веществом и (гидр)оксидами Fe и Mn (см. рис. 5.5). При увеличении содержания кислоторастворимой меди в почвах

увеличивается содержание этого элемента во фракциях, связанных с органическим веществом и с железистыми минералами.

Цинк и кадмий отличаются от остальных исследованных металлов ярко выраженным дуализмом своего поведения в почвах. С одной стороны, доля непрочно связанных с почвой обменной и специфически сорбированных фракций Zn и Cd в почвах ЮВАО очень велика (см. рис. 5.5). С другой стороны, для этих элементов (особенно для кадмия) также характерна и высокая доля кислоторастворимых форм от валового содержания (табл. 5.8). Можно предположить, что кислоторастворимые соединения ТМ при их трансформации в почве являются источником элементов, переходящих в непрочно связанные с почвой фракции. Именно поэтому зависимости содержания специфически связанных фракций цинка и кадмия (а также и никеля) от содержания их кислоторастворимых форм хорошо выражены (рис. 3.14).

Кроме того, для цинка проявляется связь между содержанием в кислотной вытяжке и во фракциях, связанной с органическим веществом и, в меньшей степени, связанной с железистыми минералами. Это позволяет сделать вывод о многообразии путей закрепления цинка, поступившего в почву при загрязнении, с различными почвенными компонентами.

Хотя свинец активно взаимодействует с органическим веществом почвы, связи между содержанием свинца в кислотной вытяжке и во фракции, связанной с органическим веществом не выявлено. С увеличением концентрации свинца увеличивается его содержание во фракции, связанной с железистыми минералами ($R^2=0,67$). Вероятно, это связано с тем, что кислотная вытяжка не в состоянии разрушить прочные комплексы свинца с почвенным гумусом, тогда как железистые минералы менее устойчивы к кислотному воздействию и легче отдают в раствор ионы свинца, сорбированные на их поверхности.

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод, что 1 н. HNO_3 оказывает воздействие на все почвенные компоненты, определяющие состояние ТМ в почве. 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. Это затрудняет сравнение между собой поведения различных элементов в почве по их содержанию в 1 н. HNO_3 – вытяжке.

Подвижные формы ТМ в почвах

ААБ является экстрагирующим раствором комбинированного действия, способным к различным видам воздействия на почву. Ионы аммония и водорода вытесняют ионы ТМ из ППК, кислая реакция среды способствует растворению некоторых труднорастворимых соединений и десорбции катионов ТМ с поверхности минеральных почвенных компонентов. Переходу металлов в раствор и их удержанию в нём способствует образование устойчивых ацетатных комплексов металлов.

По количеству подвижных соединений металлов в ацетатно-аммонийных вытяжках традиционно 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 почву, определяющее извлечение ТМ, существенно различается для разных элементов, 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 тем самым отдельно обменное и комплексообразующее воздействие компонентов ААБ на почву.

Результаты приведены на рис. 3.15, где показаны средние доли ТМ, извлеченных 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 выше, чем ионообменных, и максимален для Co и Zn.

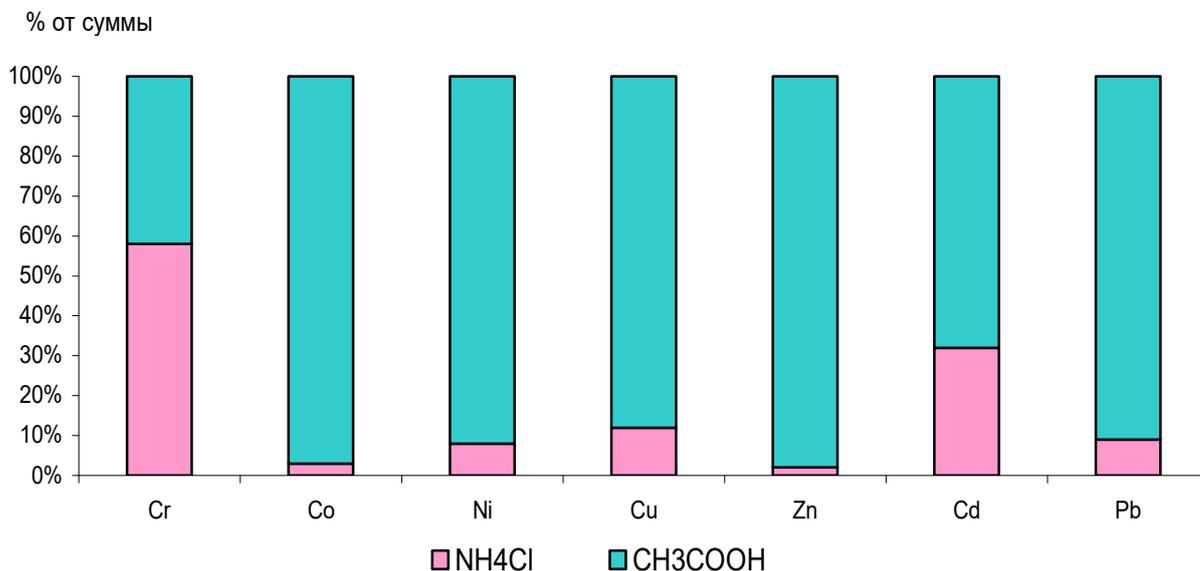


Рис. 3.15. Среднее извлечение ТМ 1 М NH₄Cl и CH₃COOH из почв ЮВАО г. Москвы

Однако приведенные выше данные нельзя рассматривать без учёта степени диссоциации ацетат-ионов. По сравнению с раствором уксусной кислоты, в забуференном растворе ацетата аммония с рН 4,8 степень диссоциации ацетат-ионов значительно выше. Это облегчает образование ацетатных комплексов ТМ и способствует большей степени извлечения ионов ТМ из почвы раствором ААБ по сравнению с суммарным последовательным воздействием на почву раствора соли и уксусной кислоты. Особенно ярко это проявляется для металлов, образующих наиболее устойчивые ацетатные комплексы.

В таблице 3.9 приведены сравнительные данные о превышении количества ТМ, извлекаемых ААБ, над суммой обменной и специфически сорбированной фракций ТМ при фракционировании по McLaren & Crawford, а также рК ацетатных комплексов ТМ. Чем более устойчивые ацетатные комплексы образует металл, тем больше вклад комплексообразования в его извлечение из почвы ААБ. Данная особенность может приводить к тому, что при обра-

ботке ААБ из почвы будут извлекаться не только подвижные (в общепринятом смысле) соединения ТМ, но и достаточно прочно закрепленные.

Таблица 3.9.

Влияние комплексообразования на извлечение ТМ 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 количества элемента, извлекаемого ААБ, по сравнению с суммой обменной и специфически сорбированной фракций				
рК ацетатных комплексов (Лурье, 1971)	1,12	1,57	2,24	2,52
Увеличение устойчивости ацетатных комплексов металлов				

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». Использовать данные по содержанию в почве ТМ, извлекаемых ААБ, для оценки собственно подвижности соединений ТМ в почвах нужно с осторожностью.

Различный характер извлечения из почвы ТМ можно наблюдать, обрабатывая почву растворами ААБ возрастающей концентрации. На рис. 3.16 приведены данные по извлечению из загрязненной дерново-подзолистой почвы ТМ растворами ААБ с концентрацией (по уксусной кислоте) 0.1; 0.5; 1.0 и 1.5 М. Для меди и свинца, образующих наиболее прочные ацетатные комплексы, наблюдается линейная зависимость между их извлечением и концентрацией ААБ. Для цинка и никеля, образующих менее прочные ком-

плексы, на графиках заметен перегиб, свидетельствующий о смене преимущественного механизма их извлечения из почвы.

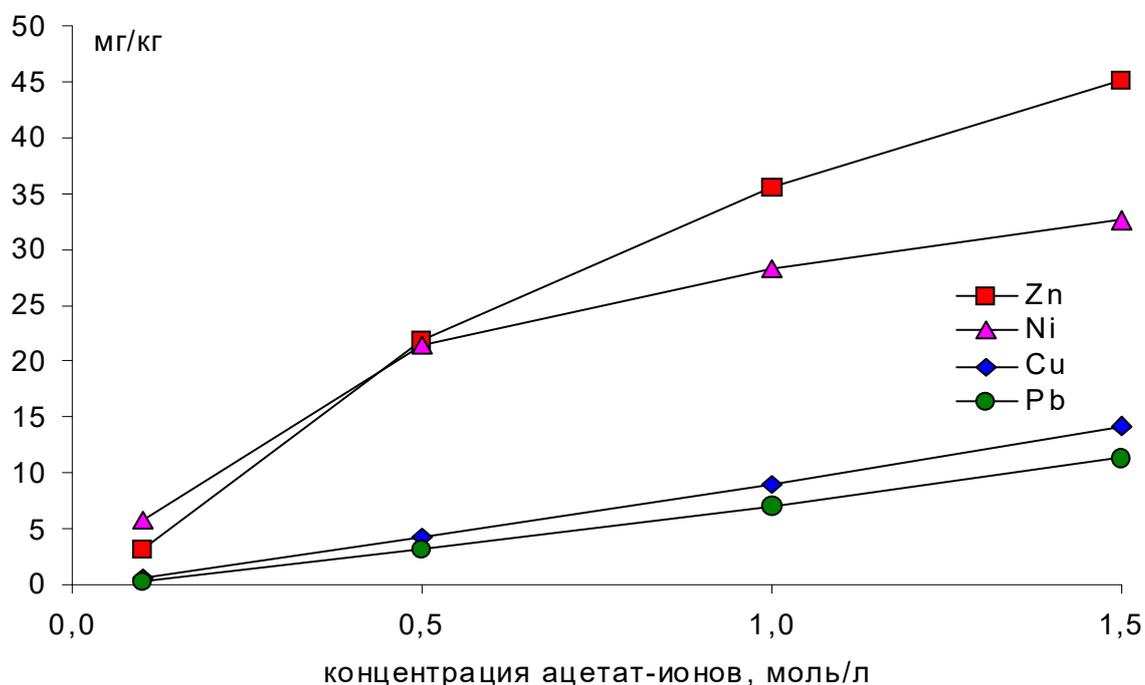


Рис. 3.16. Извлечение ТМ из загрязненной дерново-подзолистой почвы растворами ААБ разной концентрации

Таким образом, различные механизмы извлечения ТМ из почв ААБ затрудняют сравнение результатов, полученных для разных химических элементов, между собой и требуют проведения дополнительных исследований, в том числе – определения фракционного состава соединений ТМ методами последовательного фракционирования. ТМ, извлекаемые из почвы ААБ, не вполне соответствуют понятию «подвижные соединения», так как этот экстрагирующий раствор затрагивает и достаточно прочно связанные с почвой соединения.

Соотношение валового содержания с кислоторастворимыми и подвижными формами ТМ

Изучение соотношения валового содержания ТМ с содержанием кислоторастворимых и подвижных форм ТМ, извлекаемых из загрязнённых почв,

изучали на примере загрязнённых почв ЮВАО г. Москвы. На рис. 3.17 показана зависимость количества подвижных форм соединений никеля, меди, цинка и свинца в 10-и пробах почв ЮВАО г. Москвы, от валового содержания этих элементов. Анализ каждой из почв выполнен в десятикратной повторности.

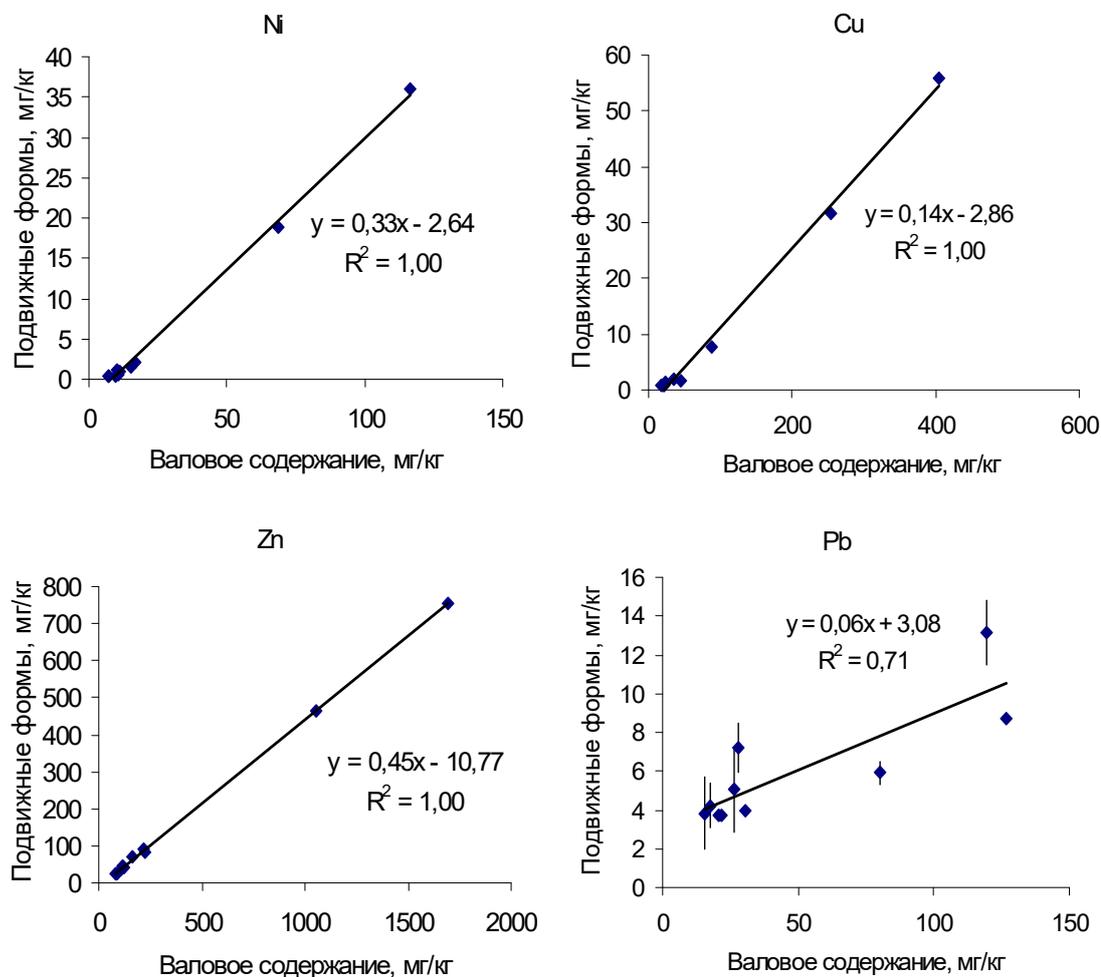


Рис. 3.17. Зависимость содержания подвижных форм ТМ от их валового содержания в почвах ЮВАО г. Москвы

Увеличение валового содержания ТМ, связанное с техногенным загрязнением, приводит к увеличению количества ТМ, извлекаемых из почв ААБ. Полученные зависимости имеют линейную форму, причём для Ni, Cu и Zn наблюдается весьма тесная связь между двумя показателями (планки погрешностей не видны в выбранном масштабе).

Большой разброс содержания подвижных форм свинца и менее тесная связь с валовым содержанием связаны с особенностями загрязнения почв

ЮВАО этим элементом. Невысокая степень загрязнения свинцом большинства исследованных почв ЮВАО (см. рис. 7.19) и прочное закрепление свинца в почвах (см. рис. 5.5) приводит к низкой степени извлечения свинца ААБ. Вследствие низкой концентрации свинца в ААБ-вытяжках существенно возрастает погрешность его определения.

На рис. 3.18 показана зависимость содержания кислоторастворимых форм соединений Cu, Zn и Pb от содержания их подвижных форм для 36-и почв ЮВАО г. Москвы. Видно, что для всех трёх элементов (а также для других исследованных нами ТМ) отсутствуют какие-либо чёткие зависимости между этими двумя показателями. Другими словами, возможны ситуации, когда почва может содержать много подвижных соединений ТМ, но мало кислоторастворимых, и наоборот. Подобные результаты получены нами и для других ТМ, которые мы изучали в почвах ЮВАО (см. далее гл. 5). Отсутствие зависимостей говорит нам о том, что подвижные и кислоторастворимые соединения ТМ соответствуют различным формам нахождения ТМ в почве. Возвращаясь к фракционному составу ТМ в почвах ЮВАО г. Москвы, можно увидеть, что существует достаточно тесная связь между содержанием кислоторастворимых форм и содержанием некоторых фракций ТМ, прежде всего прочно связанных с почвой (рис. 3.14).

Анализируя данные, представленные на рис. 3.14, 3.17 и 3.18, мы приходим к выводу, что извлечение ТМ из почвы 1 н. HNO_3 в основном определяется способностью азотной кислоты оказывать воздействие на твёрдофазные почвенные компоненты и переводить в раствор ионы ТМ, которые были с ними связаны. При этом сродство ТМ к различным почвенным компонентам определяет, содержание каких фракций ТМ будет лучше коррелировать с содержанием кислоторастворимых форм соединений.

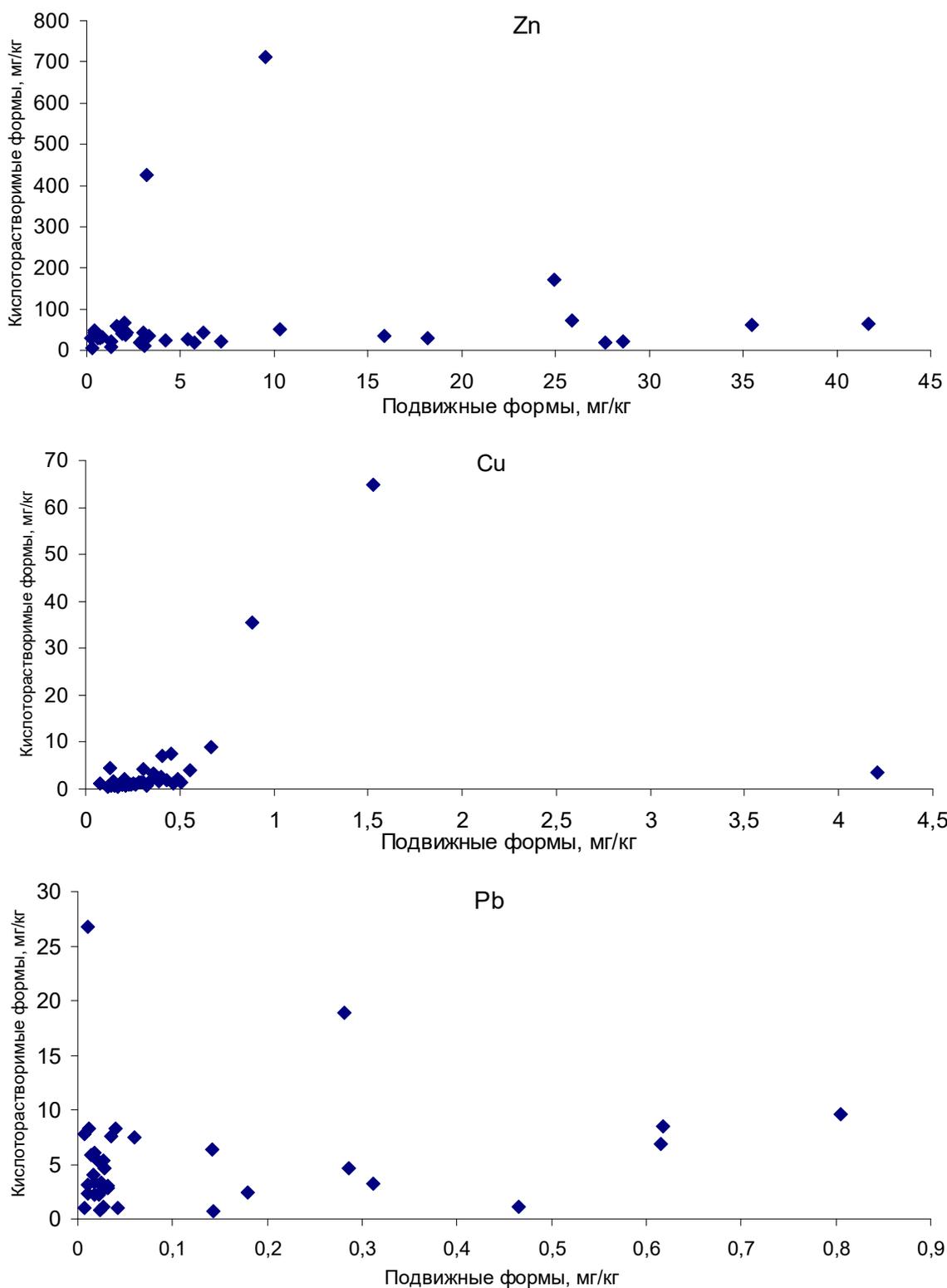


Рис. 3.18. Зависимость содержания кислоторастворимых форм ТМ от содержания их подвижных форм в почвах ЮВАО г. Москвы

На рис. 3.19 схематично показано извлечение ТМ 1 н. HNO_3 и ААБ, а также возможные пути извлечения ТМ из почвы в эти вытяжки и соотноше-

ние между кислоторастворимыми и подвижными формами соединений ТМ и фракционным составом ТМ при последовательном фракционировании.

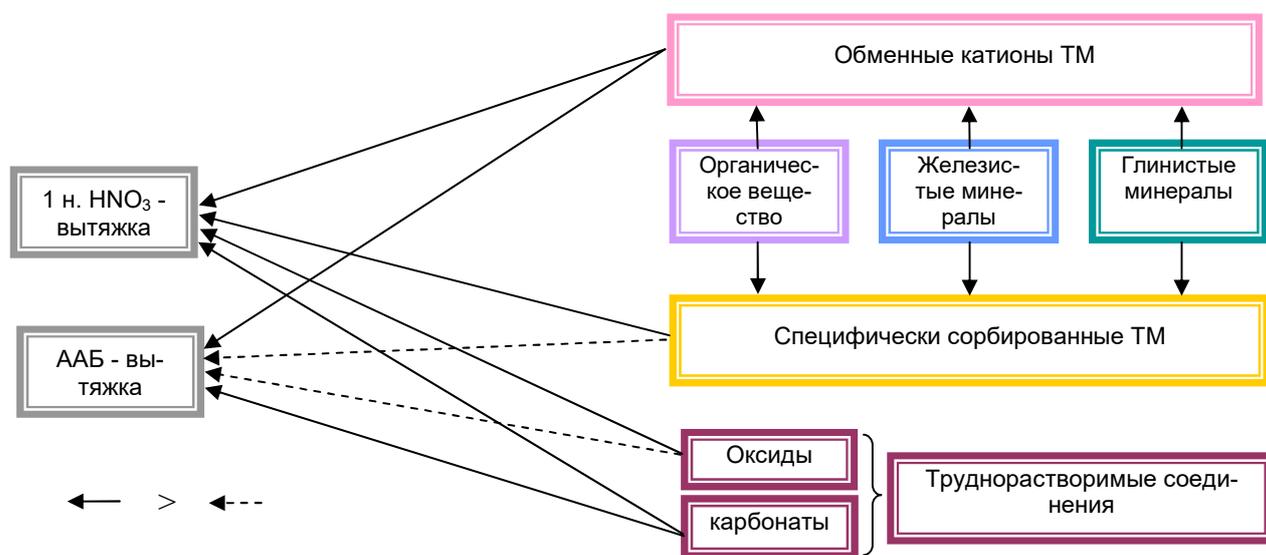


Рис. 3.19. Извлечение ТМ из почвы 1 н. HNO_3 и ААБ

Переход ТМ в ацетатно-аммонийную вытяжку мало зависит от характера распределения элемента между твёрдофазными почвенными компонентами, так как данный экстрагирующий раствор не оказывает влияние на ТМ, прочно связанные с почвенными компонентами. ААБ извлекает металлы из почвы за счёт реакций ионного обмена, комплексообразования и частичного растворения труднорастворимых соединений ТМ. При этом, чем выше устойчивость образующихся в растворе ацетатных комплексов металла, тем большее его количество извлекает ААБ из почвы за счёт смещения равновесия реакций в сторону извлечения ТМ в раствор.

Следовательно, степень извлечения ТМ из почвы с помощью ААБ определяется не столько прочностью связи ТМ с почвенными компонентами, сколько устойчивостью образующихся соединений ТМ с компонентами экстрагирующего раствора.

Глава 4. Фракционный состав ТМ в почвах, загрязненных оксидами и легкорастворимыми солями в модельном эксперименте

4.1. Особенности загрязнения почв соединениями ТМ разной степени растворимости

Техногенное загрязнение почв ТМ сопровождается поступлением в них различных по своим свойствам соединений. Среди них можно выделить две группы, отличающиеся по своей растворимости – это легкорастворимые соединения, представленные, прежде всего, солями минеральных кислот, и труднорастворимые соединения, в основном представленные оксидами. Состав техногенных соединений ТМ, попадающих в почву, в первую очередь, зависит от источника загрязнения. Легкорастворимые соединения ТМ являются основными компонентами выбросов предприятий цветной металлургии, перерабатывающих преимущественно сульфидные руды. Источников загрязнения почв оксидами ТМ значительно больше – помимо металлургических предприятий, это тепловые электростанции и другие виды производств, сжигающие твёрдое и жидкое топливо, содержащее ТМ в виде микропримесей, транспорт, мусоросжигающие заводы.

По данным В. С. Горбатова (1988), доля оксидов ТМ от общего количества металлов в веществе, отобранном с фильтров тонкой очистки свинцового завода, достигает 70-80% и более. По данным М. С. Панина (2002), седиментационная пыль, отобранная на рабочей площадке свинцово-цинкового комбината, содержит 50,4% и 13,5% оксидов свинца и цинка, 2,3% и 2,2%, элементов в металлической форме, 0,4% и 0,4% сульфатов и 1,2% и 2,2% сульфидов.

В научной литературе имеется много информации по поведению ТМ в почве после их внесения в нее в виде легкорастворимых соединений. Работ, посвященных моделированию загрязнения почв оксидами ТМ, гораздо меньше. Это, вероятно, связано как с методическими трудностями по внесению в почву малых навесок оксидов, так и с недостаточным пониманием влияния формы поступления элемента в почву на последствия её загрязнения.

Оксиды и легкорастворимые соли ТМ, попавшие в почву, представляют различную потенциальную опасность для окружающей среды и живых организмов. Можно предположить, что при загрязнении оксидами доля подвижных соединений ТМ в почве будет меньше, чем при поступлении ТМ в форме легкорастворимых солей. А значит, оксиды ТМ, попадающие в почву, должны нести меньшую экологическую опасность в расчете на единицу массы металла. В этом случае выводы об опасности загрязнения окружающей среды ТМ, сделанные на основе модельных экспериментов с внесением в почву легкорастворимых солей ТМ, будут преувеличенными без учета поправки на форму поступления ТМ в почву.

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. По данным Цаплиной (1994) и Voegelin (2005), время полного растворения внесенных в почву оксидов ТМ в количествах, соответствующих реально существующим уровням загрязнения, может составлять от полугода до десятков лет.

Оксиды ТМ являются малорастворимыми твердофазными соединениями. Большинство быстрых реакций в почвах происходит в почвенном растворе, т.е. первым этапом трансформации оксидов ТМ будет их взаимодействие с водой, приводящее к растворению. Растворению оксидов ТМ способствует наличие в растворе ионов H^+ :



Отрицательные значения энергии Гиббса реакций свидетельствует о большей устойчивости продуктов реакций (TM^{2+}), чем исходных веществ (оксидов). Таким образом, оксиды ТМ не устойчивы в контакте с жидкой фа-

зой и будут растворяться до установления равновесной концентрации ионов металлов в растворе.

Показателями состояния химических элементов в почвах служат содержание и соотношение их соединений. Исследования состава соединений ТМ в почвах и механизмов их трансформации имеют более чем полувековую историю, но актуальность их растет в связи с необходимостью получения адекватной оценки состояния загрязненных почв, прогноза их изменения, поиска путей их улучшения (Минкина, 2008).

Использование методов последовательного фракционирования соединений ТМ в почвах с помощью селективных экстрагирующих растворов в настоящее время является наиболее быстрым и доступным способом оценки состояния ТМ в почвах. К сожалению, все методы последовательного фракционирования рассчитаны на извлечение из почв фракций ТМ, связанных с какими-либо почвенными компонентами, то есть представляющих собой конечные продукты трансформации их техногенных соединений.

Ни один из общепринятых методов последовательного фракционирования по объективным причинам не включает в себя процедуру выделения фракции собственно техногенных соединений, что может приводить к неверной интерпретации результатов определения фракционного состава соединений ТМ, особенно в случае загрязнения почв труднорастворимыми оксидами ТМ. Представляется интересным и чрезвычайно важным выяснить, каким образом форма поступления ТМ в почву повлияют на фракционный состав их соединений

Цель данного исследования - выявить различия во фракционном составе ТМ, связанные с формой поступления ТМ в дерново-подзолистую почву и чернозём выщелоченный при загрязнении в условиях модельного эксперимента. Задачи исследования: 1. Изучить формы соединений ТМ в почвах модельного эксперимента (см. гл. 2) двумя различными методами последовательного фракционирования, а также кислоторастворимые формы ТМ. 2. Выявить различия в фракционном составе ТМ, связанные с формой поступления техногенных соединений ТМ в почву и со свойствами почв. 3. Выявить раз-

личия в интерпретации полученных результатах, связанные с особенностями применяемых методов последовательного фракционирования.

4.2. Результаты и их обсуждение

Результаты определения фракционного состава соединений ТМ в исходных незагрязненных почвах приведены в табл. 4.3 и 4.4, а фракционный состав соединений ТМ во всех вариантах модельного эксперимента приведен на рисунках 4.1 – 4.8, где показаны процентные доли выделенных фракций ТМ от их суммы. Такая форма представления результатов позволяет лучше оценить схожесть и различия фракционного состава элементов в вариантах опыта по сравнению с представлением информации в виде абсолютных величин массовых долей выделенных фракций.

Таблица 4.3.

Фракционный состав ТМ (по методу McLaren & Crawford) в исходных незагрязнённых почвах модельного эксперимента, средние \pm 95% доверительный интервал, мг/кг

Фракция ТМ	Zn	Cu	Ni	Pb
Дерново-подзолистая почва				
Обменная	0,75 \pm 0,10	0,22 \pm 0,02	0,34 \pm 0,04	0
Специфически сорбированная	3,11 \pm 0,44	0,31 \pm 0,04	0,19 \pm 0,09	0,11 \pm 0,02
Связанная с орг. веществом	7,50 \pm 0,47	2,76 \pm 0,58	0,35 \pm 0,11	3,51 \pm 0,11
Связанная с (гидр) оксидами Fe и Mn	3,51 \pm 0,11	2,64 \pm 0,18	1,01 \pm 0,07	4,85 \pm 0,35
Остаточная	52,3 \pm 1,65	6,00 \pm 0,23	5,72 \pm 0,77	4,91 \pm 0,32
Чернозём выщелоченный				
Обменная	1,34 \pm 0,04	0,23 \pm 0,02	0,84 \pm 0,23	0
Специфически сорбированная	2,28 \pm 0,11	0,11 \pm 0,02	0,85 \pm 0,02	0
Связанная с орг. веществом	13,11 \pm 0,21	9,05 \pm 0,54	2,61 \pm 2,61	2,68 \pm 0,20
Связанная с (гидр) оксидами Fe и Mn	4,91 \pm 0,13	3,49 \pm 0,25	2,39 \pm 2,39	3,99 \pm 0,12
Остаточная	48,19 \pm 1,78	7,98 \pm 2,08	18,47 \pm 1,06	6,94 \pm 1,16

Таблица 4.4.

Фракционный состав ТМ (по методу BCR) в исходных незагрязнённых почвах модельного эксперимента, средние \pm 95% доверительные интервалы, мг/кг

Фракция ТМ	Zn	Cu	Ni	Pb
Дерново-подзолистая почва				
Кислоторастворимая	0,78 \pm 0,23	0,12 \pm 0,05	0	0
Восстанавливаемая	6,74 \pm 0,44	0,65 \pm 0,04	0,83 \pm 0,07	3,56 \pm 1,26
Окисляемая	1,02 \pm 0,15	1,13 \pm 0,42	0,91 \pm 0,16	0,24 \pm 0,07
Остаточная	38,71 \pm 0,12	10,30 \pm 1,17	5,26 \pm 0,15	14,37 \pm 0,87
Чернозём выщелоченный				
Кислоторастворимая	1,92 \pm 0,32	0,09 \pm 0,03	0,14 \pm 0,03	0
Восстанавливаемая	10,85 \pm 1,27	0,26 \pm 0,02	2,05 \pm 0,45	1,12 \pm 0,07
Окисляемая	1,58 \pm 0,15	2,89 \pm 0,11	2,33 \pm 0,21	1,05 \pm 0,19
Остаточная	41,19 \pm 5,16	25,15 \pm 2,93	20,06 \pm 2,80	8,77 \pm 0,43

Фракционный состав ТМ в исходных незагрязнённых почвах

Валовое содержание ТМ в исходных почвах невелико (табл. 2.2). Главной особенностью фракционного состава Ni, Cu, Zn и Pb в исходных почвах, вне зависимости от использованного метода фракционирования, является значительное преобладание остаточной фракции над остальными.

Фракционная картина распределения ТМ в незагрязненных почвах является результатом сочетания природных факторов (состава почвообразующих пород и особенностей почвообразовательных процессов) и химических свойств элементов, определяющих их сродство к различным почвенным компонентам. Преобладание остаточной фракции при одновременном низком содержании фракций, наименее прочно связанных с почвой, подтверждает отсутствие в исходных почвах существенного количества ТМ техногенного происхождения.

Сравнение фракционного состава ТМ по McLaren & Crawford и BCR

Приведенные выше результаты определения фракционного состава ТМ исходных почв, где металлы представлены в основном устойчивыми соединениями, унаследованными от материнских пород, мало отличаются друг от

друга в зависимости от использованного метода фракционирования. При анализе техногенно-загрязненных почв, где велика доля менее прочно связанных с почвой фракций, большое значение приобретает выбор метода фракционирования.

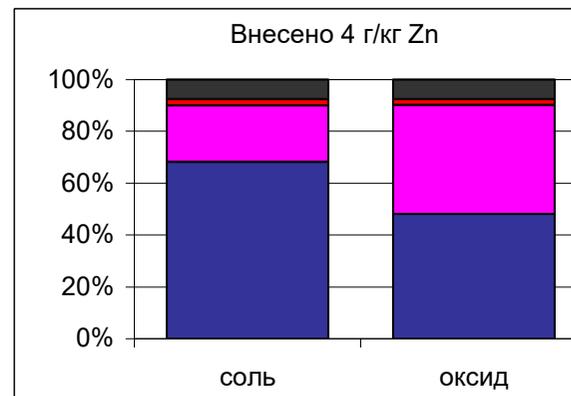
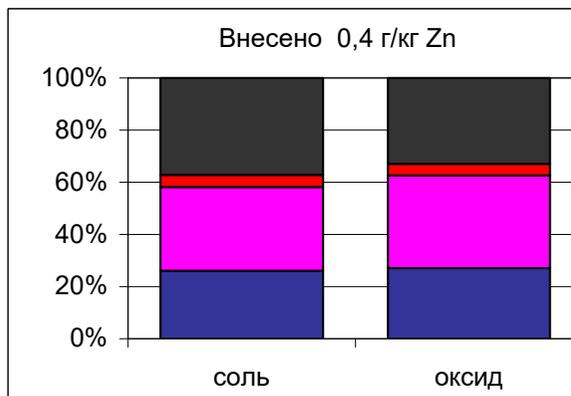
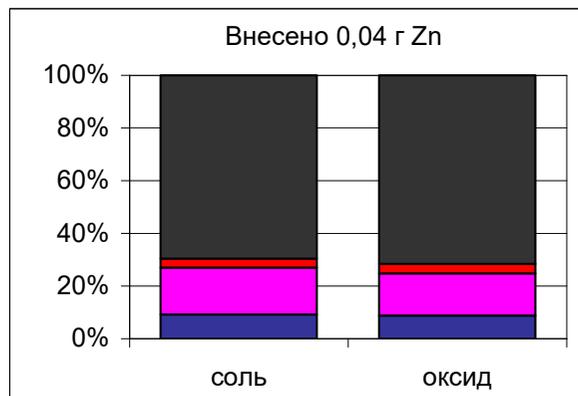
Сравним результаты определения фракционного состава соединений ТМ, полученные методами McLaren & Crawford и BCR (рис. 4.1-4.8).

При использовании метода BCR в большинстве вариантов модельного эксперимента характерным является преобладание остаточной и восстанавливаемой фракций ТМ. При фракционировании по методу McLaren & Crawford характерно преобладание фракции, связанной с органическим веществом. Попробуем разобраться в причинах таких различий.

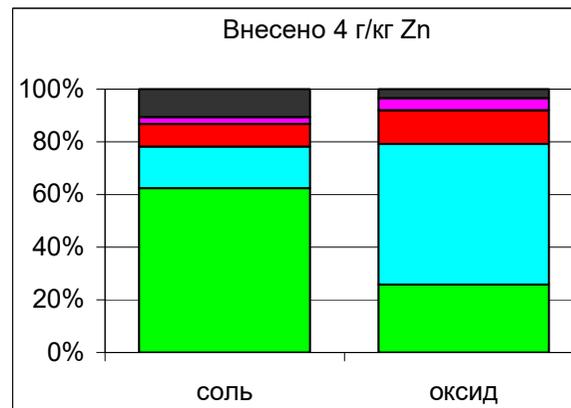
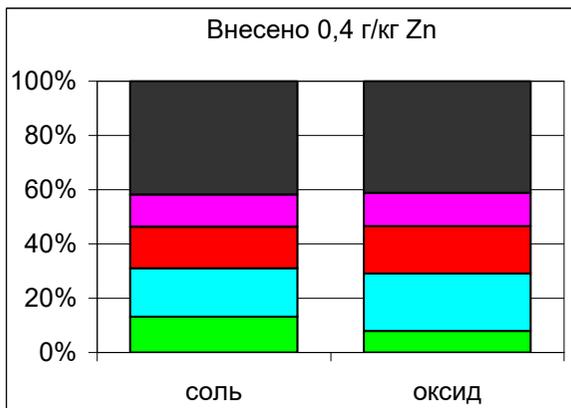
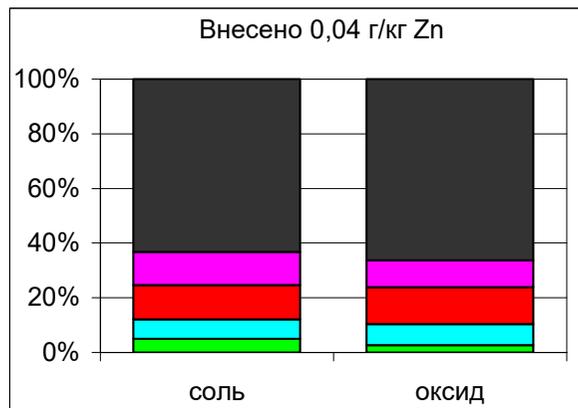
Различия во фракционном составе ТМ во многом определяются теми химическими реакциями, которые лежат в основе применяемых методов фракционирования. В главе 3 подробно рассмотрены различия в воздействии на почву экстрагирующих растворов, используемых для последовательного фракционирования соединений ТМ. В методе BCR используют более сильные экстрагирующие растворы, которые действуют на почвенные соединения ТМ более агрессивно, но менее селективно. Переводя в раствор ТМ из той фракции, для извлечения которой они предназначены, они также могут извлекать металлы и из других фракций. Так, для извлечения металлов, связанных с органическим веществом, в методе BCR используется сильный окислитель - пероксид водорода в кислой среде. Взаимодействуя с почвой, он не только полностью разрушает органическое вещество, но и частично затрагивает глинистые минералы и несиликатные соединения железа.

В методе McLaren & Crawford для извлечения этой фракции применяют 0,1 н. щелочной раствор пирофосфата калия. Действие $K_4P_2O_7$ в первую очередь связано со щелочной реакцией раствора, которая приводит к растворению гуминовых кислот. Хотя пирофосфат калия также способен извлекать ионы ТМ, связанные с некоторыми глинистыми и железистыми минералами, хотя по сравнению с пероксидом водорода, он оказывает существенно меньшее влияние на эти почвенные компоненты.

Фракционирование по BCR



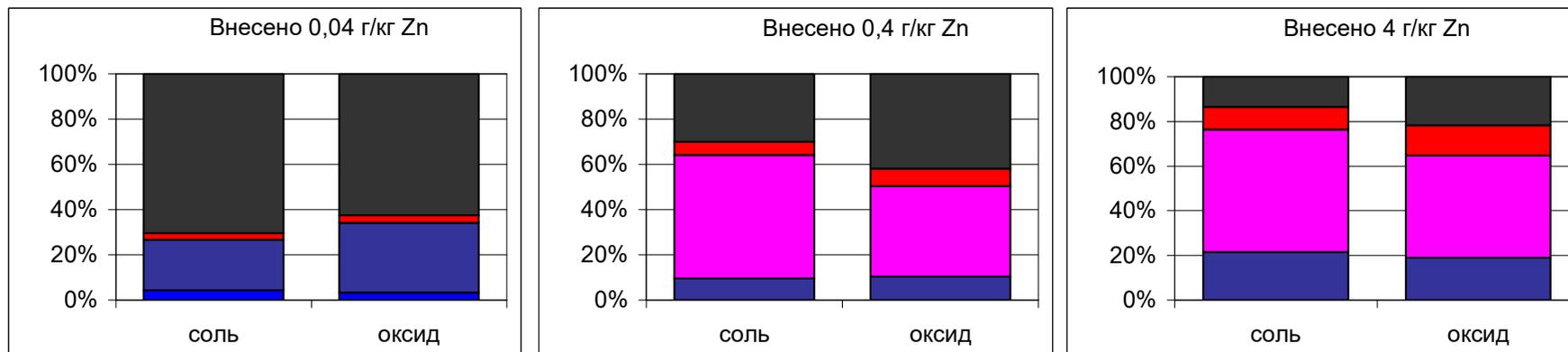
Фракционирование по McLaren & Crawford



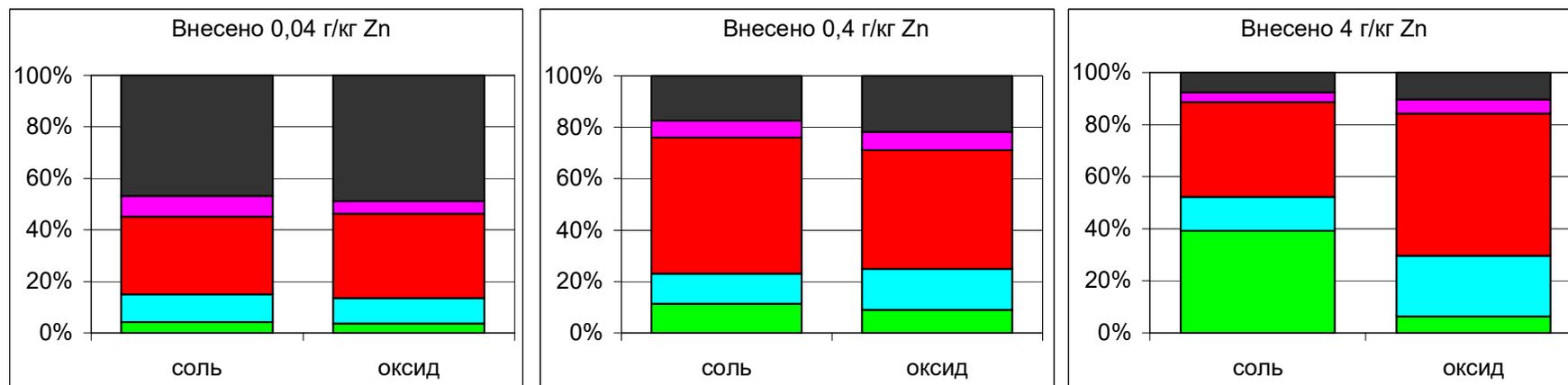
Метод	Фракции ТМ			
	BCR	Кислоторастворимая	Окисляемая	Восстанавливаемая
McLaren, Crawford	Обменная	Специфически сорбированная	Связанная с органическим веществом	Связанная с (гидр)оксидами Fe и Mn
				Остаточная

Рис. 4.1. Фракционный состав соединений Zn в дерново-подзолистой почве, % от суммы фракций

Фракционирование по BCR



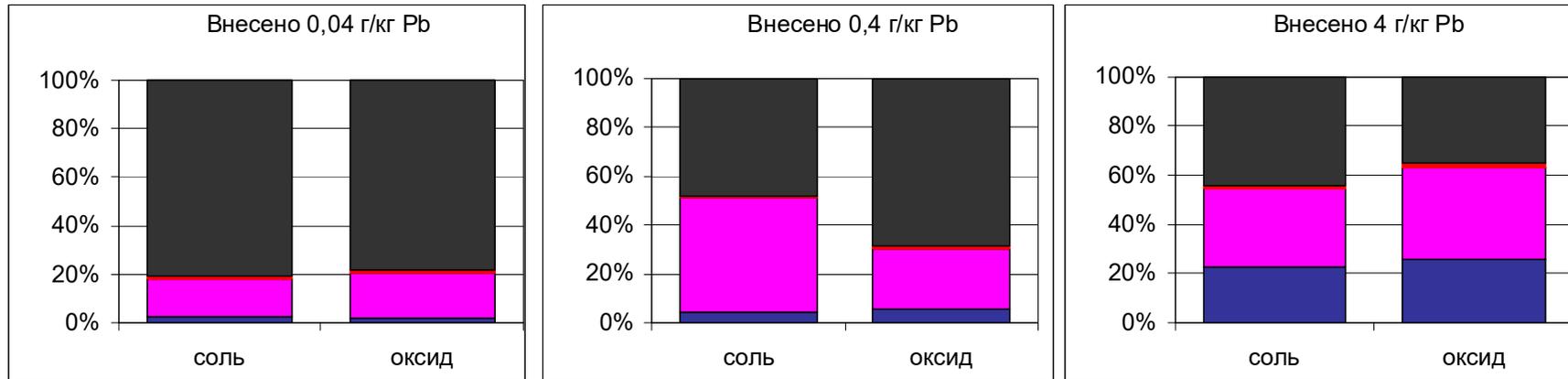
Фракционирование по McLaren & Crawford



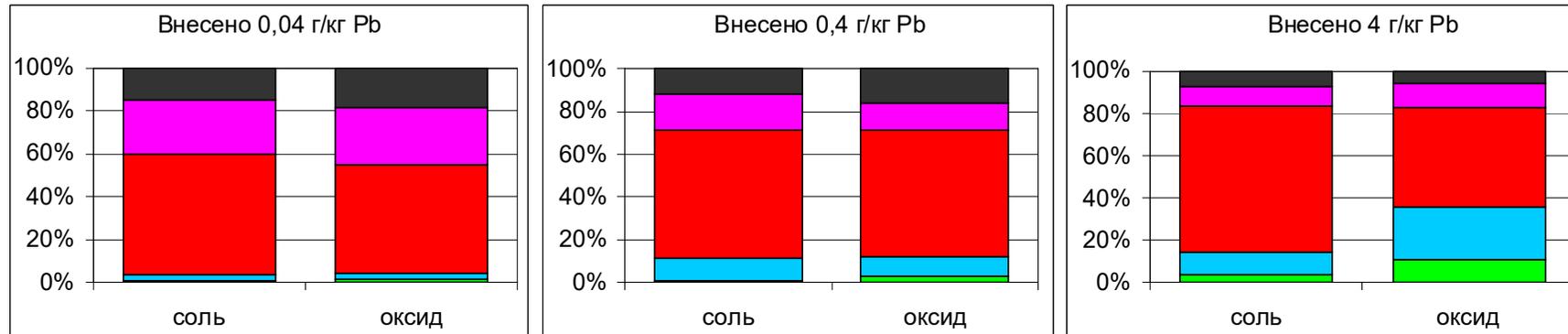
Метод	Фракции ТМ			
	BCR	Кислоторастворимая	Окисляемая	Восстанавливаемая
McLaren, Crawford	Обменная	Специфически сорбированная	Связанная с органическим веществом	Связанная с (гидр)оксидами Fe и Mn
				Остаточная

Рис. 4.2. Фракционный состав соединений Zn в чернозёме выщелоченном, % от суммы фракций

Фракционирование по BCR



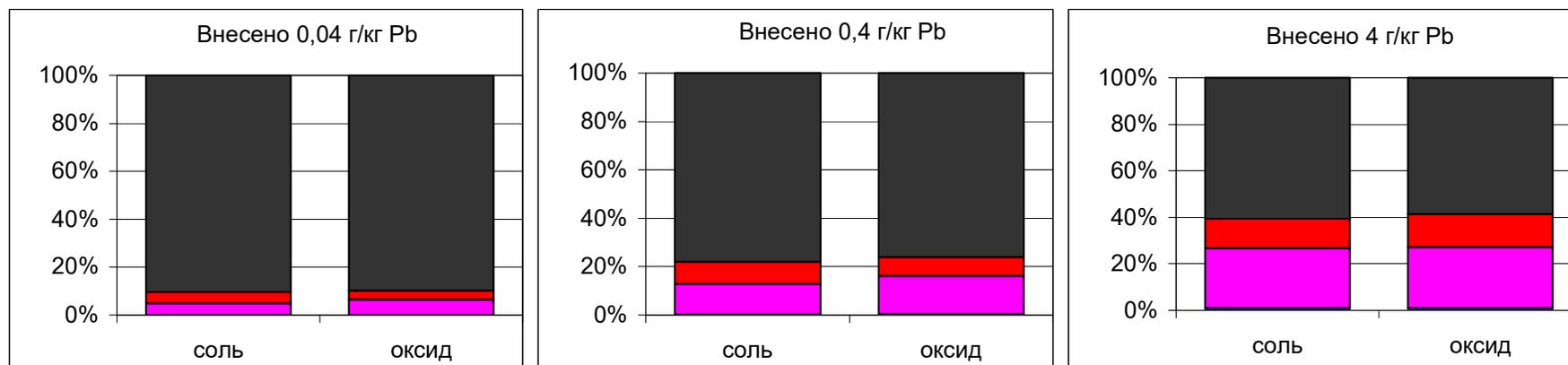
Фракционирование по McLaren & Crawford



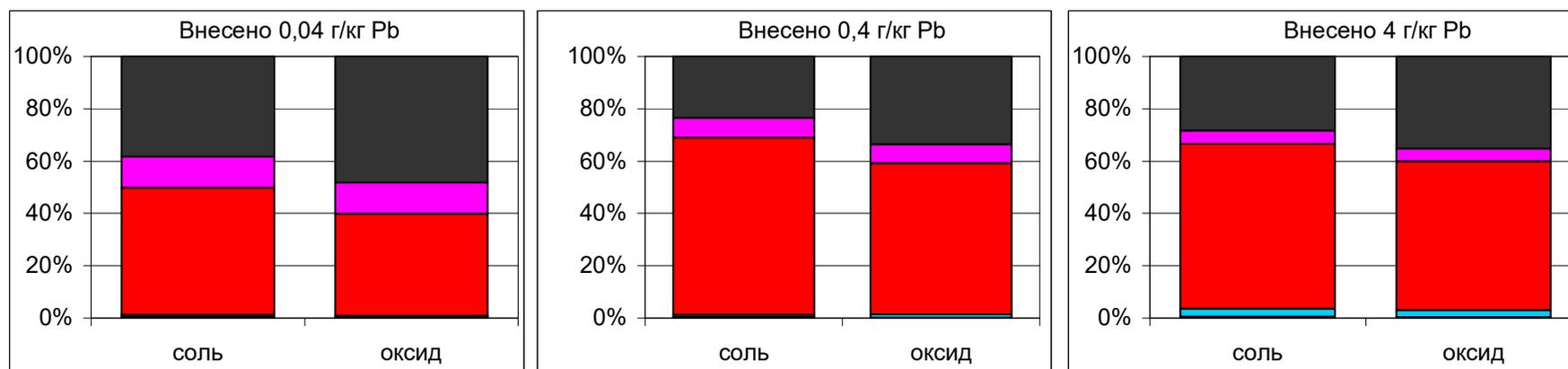
Метод	Фракции ТМ				
	BCR	Кислоторастворимая		Окисляемая	Восстанавливаемая
McLaren, Crawford	Обменная	Специфически сорбированная	Связанная с органическим веществом	Связанная с (гидр)оксидами Fe и Mn	Остаточная

Рис. 4.3. Фракционный состав соединений Pb в дерново-подзолистой почве, % от суммы фракций

Фракционирование по BCR



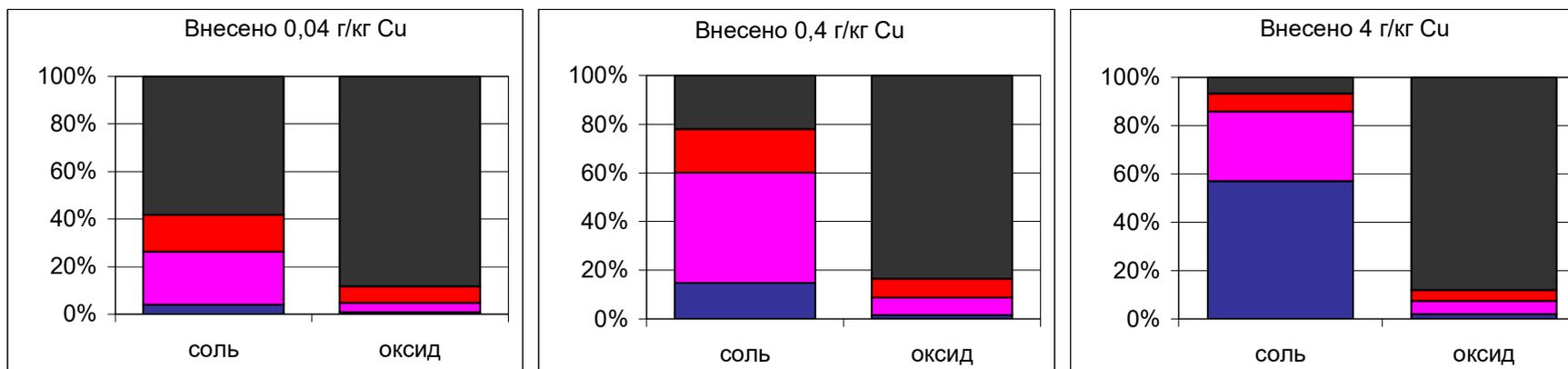
Фракционирование по McLaren & Crawford



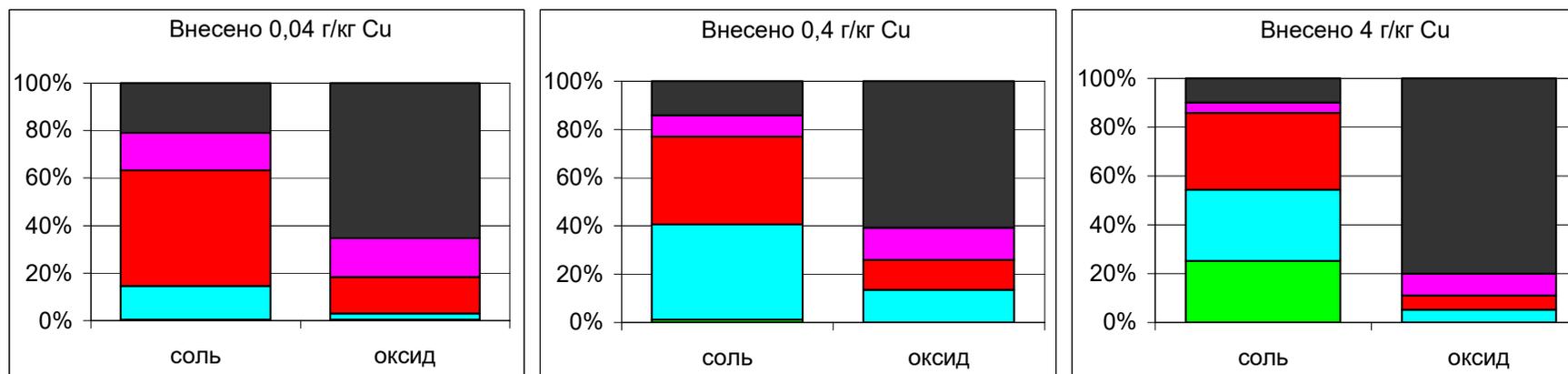
Метод	Фракции ТМ				
	BCR	Кислоторастворимая		Окисляемая	Восстанавливаемая
McLaren, Crawford	Обменная	Специфически сорбированная	Связанная с органическим веществом	Связанная с (гидр)оксидами Fe и Mn	Остаточная

Рис. 4.4. Фракционный состав соединений Pb в чернозёме выщелоченном, % от суммы фракций

Фракционирование по BCR



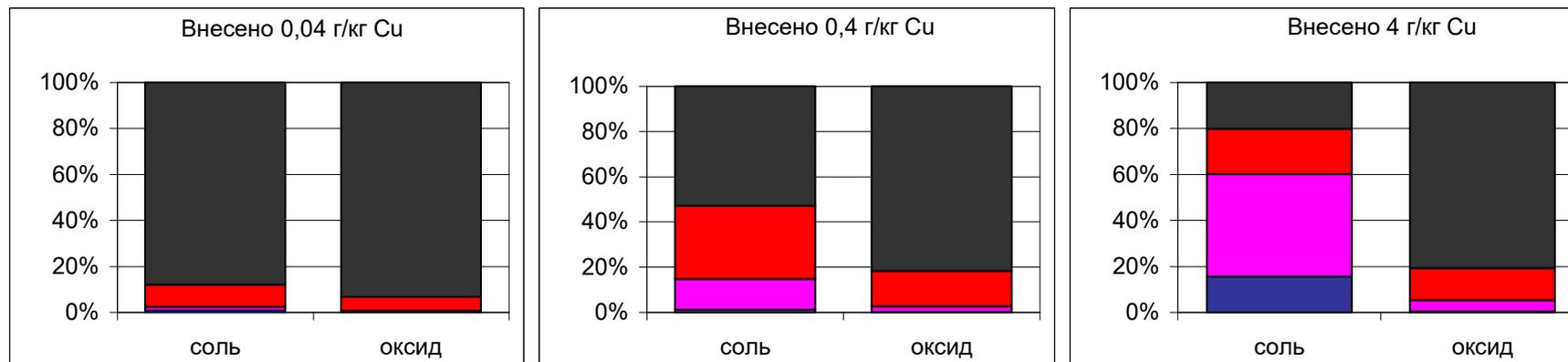
Фракционирование по McLaren & Crawford



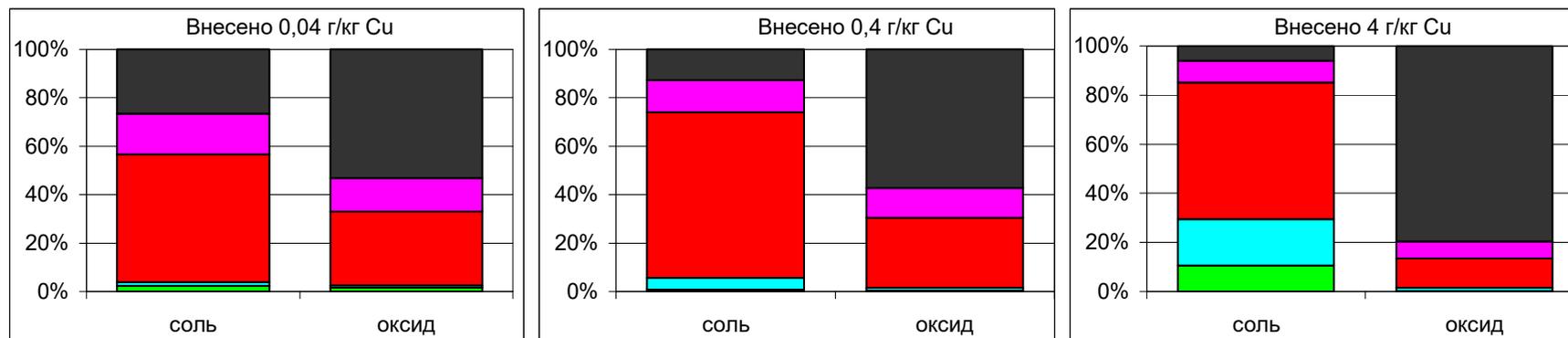
Метод	Фракции ТМ				
	BCR	Кислоторастворимая	Окисляемая	Восстанавливаемая	Остаточная
McLaren, Crawford	Обменная	Специфически сорбированная	Связанная с органическим веществом	Связанная с (гидр)оксидами Fe и Mn	Остаточная

Рис. 4.5. Фракционный состав соединений Cu в дерново-подзолистой почве, % от суммы фракций

Фракционирование по BCR



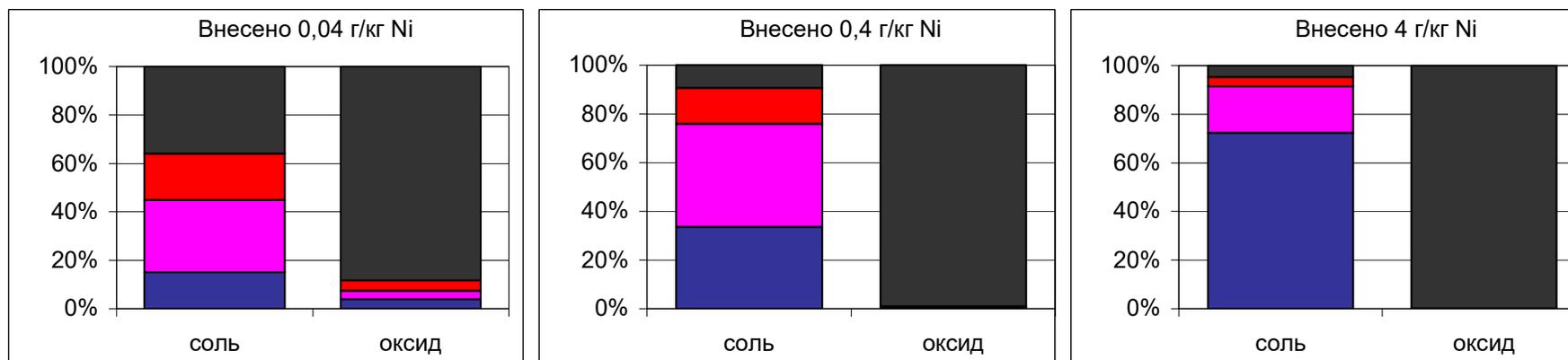
Фракционирование по McLaren & Crawford



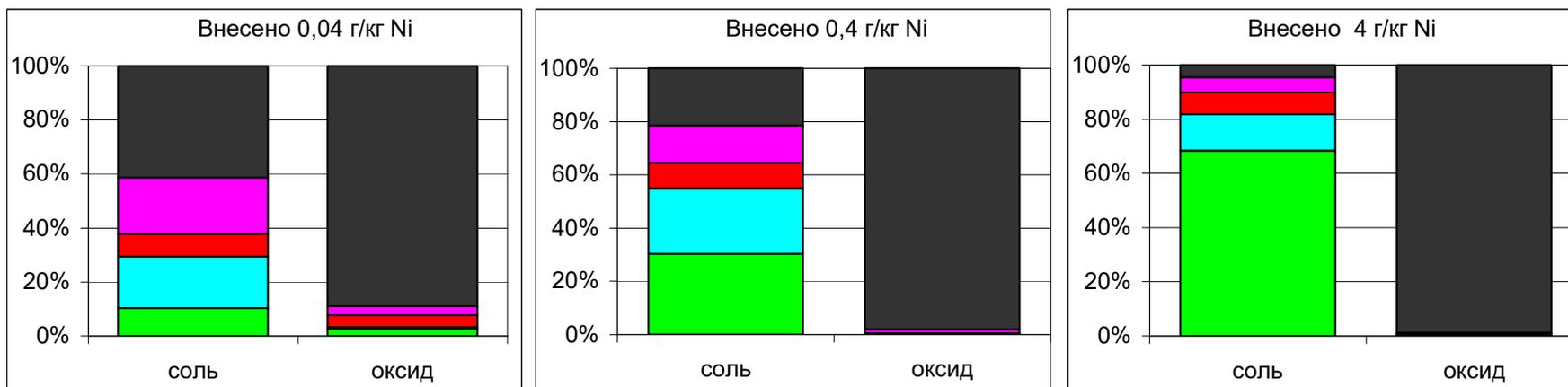
Метод	Фракции ТМ				
	BCR	Кислоторастворимая	Окисляемая	Восстанавливаемая	Остаточная
McLaren, Crawford	Обменная	Специфически сорбированная	Связанная с органическим веществом	Связанная с (гидр)оксидами Fe и Mn	Остаточная

Рис. 4.6. Фракционный состав соединений Cu в чернозёме выщелоченном, % от суммы фракций

Фракционирование по BCR



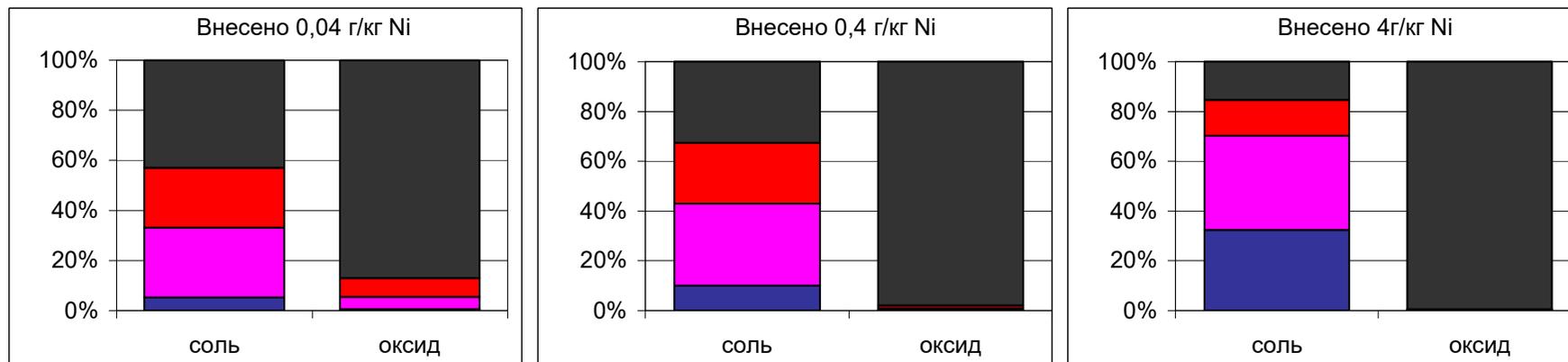
Фракционирование по McLaren & Crawford



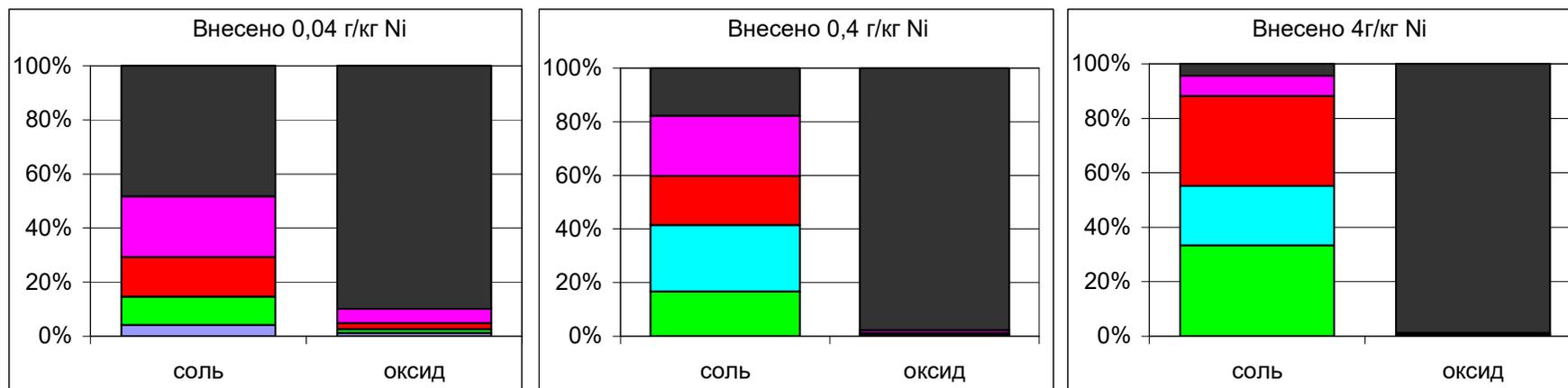
Метод	Фракции ТМ			
	BCR	Кислоторастворимая	Окисляемая	Восстанавливаемая
McLaren, Crawford	Обменная	Специфически сорбированная	Связанная с органическим веществом	Связанная с (гидр)оксидами Fe и Mn
				Остаточная

Рис. 4.7. Фракционный состав соединений Ni в дерново-подзолистой почве, % от суммы фракций

Фракционирование по BCR



Фракционирование по McLaren & Crawford



Метод	Фракции ТМ			
	BCR	Кислоторастворимая	Окисляемая	Восстанавливаемая
McLaren, Crawford	Обменная	Специфически сорбированная	Связанная с органическим веществом	Связанная с (гидр)оксидами Fe и Mn
				Остаточная

Рис. 4.8. Фракционный состав соединений Ni в чернозёме выщелоченном, % от суммы фракций

По результатам нашего эксперимента, для метода BCR во фракцию, связанную с органическим веществом (окисляемую), переходит небольшое количество ТМ, за исключением меди, для которой характерно образование прочных комплексов с органическим веществом. Однако, свинец, обладающий аналогичной способностью, имеет совершенно другой фракционный состав, определенный по методу BCR. Похожие результаты были получены Whalley, Grant (1994). Преобладание фракции ТМ, связанной с железистыми минералами, над фракцией, связанной с органическим веществом при использовании метода BCR может быть обусловлено не действительным распределением ионов ТМ между почвенными компонентами, а недостатками данного метода фракционирования, в том числе и последовательностью выделения фракций. По методу BCR сначала извлекается фракция, связанная с (гидр)оксидами железа и марганца (восстанавливаемая), а затем уже связанная с органическим веществом. По методу McLaren & Crawford последовательность выделения этих фракций обратная.

Гидроксиламин, применяемый для выделения восстанавливаемой фракции ТМ по методу BCR (с добавлением 25% раствора уксусной кислоты), способен частично растворять органическое вещество и переводить в раствор металлы, связанные с ним. Об этом свидетельствует характерная бурая окраска вытяжек из почвы после применения гидроксиламина. Похожий, но более интенсивный, цвет вытяжек наблюдается при использовании пирофосфата калия. Механизм воздействия гидроксиламина на органическое вещество почвы, скорее всего, связан с разрушением железогумусовых комплексов. Таким образом, используя гидроксиламин, мы выделяем из почв не только ТМ, связанные с (гидр)оксидами железа и марганца, но и частично связанные с органическим веществом.

Во-вторых, мало перевести ТМ в раствор, нужно удержать их в растворе и не дать им реадсорбироваться на других твердых фазах в ходе побочных реакций, протекающих при фракционировании.

Удержание ионов ТМ в растворе проще всего осуществить, связав их в устойчивые растворимые комплексные соединения. По методу BCR на всех

стадиях обработки комплексообразующими лигандами являются ацетат-ионы. В методе McLaren & Crawford для этого используются различные вещества: ацетат-ионы – при выделении специфически сорбированной фракции ТМ; пирофосфат-ионы – для фракции, связанной с органическим веществом и оксалат-ионы – для фракции, связанной с оксидами и гидроксидами железа и марганца.

Применительно к изучаемым нами ТМ, из всех рассматриваемых веществ, ацетат-ион образует наименее устойчивые комплексы. Константы устойчивости пирофосфатных и оксалатных комплексов ТМ на несколько порядков выше ацетатных и сопоставимы по своим величинам со средними константами устойчивости комплексов ТМ с гуминовыми кислотами и фульвокислотами (см. гл. 3, табл. 3.7).

Таким образом, при фракционировании по методу BCR вероятность вторичного поглощения ТМ на оставшихся в системе твердых фазах более вероятна, чем при использовании метода McLaren & Crawford. Причем вторичное поглощение при использовании метода BCR может иметь место при выделении каждой фракции, что в конечном итоге приводит к увеличению доли остаточной фракции. Например, при фракционировании ТМ по методу BCR в чернозёме в большинстве случаев наблюдается увеличение доли остаточной фракции металлов при увеличении техногенной нагрузки на почву (рис. 4.2, 4.4, 4.6, 4.8), хотя очевидным является факт, что пленки органического вещества, закрывающие в чернозёме поверхность минеральных частиц, затрудняют или делают невозможным сорбцию ими ТМ. При этом само органическое вещество должно удерживать большое количество ТМ за счёт образования прочных комплексов. Таким образом, из-за недостаточной селективности выделения фракций, проявляющейся в сложностях при удерживании выделенных в раствор ионов ТМ от реадсорбции и в возникающем при этом искусственном перераспределении ТМ по фракциям, результаты, полученные по методу BCR, существенно занижены по содержанию фракции, связанной с органическим веществом (окисляемой) и существенно завышены

по содержанию остаточной фракции и фракции, связанной с (гидр)оксидами железа и марганца (восстанавливаемой).

Результаты модельного эксперимента показывают, что данные, полученные двумя различными по механизму воздействия на почвенные компоненты методами фракционирования, сильно различаются. На наш взгляд, лучше отражает действительность метод McLaren & Crawford, в котором используются относительно «мягкие» экстрагирующие растворы и сильные комплексообразующие агенты. Это приводит к более селективному выделению фракций, несмотря на некоторое снижение полноты выделения. Поэтому в дальнейшем анализ распределения ТМ по фракциям в почвах модельного эксперимента мы будем проводить, используя метод McLaren & Crawford.

Влияние формы поступления (оксиды или нитраты) на фракционный состав ТМ в почвах

Фракционный состав цинка. При загрязнении почвы нитратом цинка данный элемент сразу начинает взаимодействовать с почвенными компонентами в соответствии со своими химическими свойствами. При небольших количествах внесенного металла он распределяется практически равномерно между всеми фракциями, но не накапливается в остаточной фракции (рис. 4.1, 4.2).

При больших количествах внесенного металла все меньшая его доля прочно закрепляется органическим веществом и железистыми минералами, и соответственно, все больше цинка оказывается в обменном и специфически сорбированном состоянии. Таким образом, цинк способен образовывать прочные связи как с минеральными, так и с органическими почвенными компонентами, но ёмкость этих компонентов по отношению к цинку невелика (и, как будет показано ниже, минимальна среди всех четырёх исследованных элементов).

При сравнении вариантов с загрязнением *оксидом* или нитратами цинка для двух исследованных почв мы не видим существенных отличий. Данный факт свидетельствует или о хорошей растворимости или о быстрой транс-

формации оксида цинка в почве. Изменения происходят в самом экстремальном случае, при внесении 4 г/кг цинка в виде оксида. При такой дозе внесения во фракционном составе преобладает специфически сорбированный цинк, а не обменный, как в варианте с внесением нитратов, при этом доля остаточной фракции, а также абсолютное значение содержания цинка в ней ниже, чем в соответствующем варианте при внесении цинка в форме нитрата. Это можно объяснить тем, что при внесении оксида цинка концентрация ионов металла в жидкой фазе невелика, так как контролируется произведением растворимости, что дает цинку возможность более прочно закрепиться на специфических позициях, в отличие от внесения легкорастворимой соли, где концентрация ионов металла в растворе значительно выше. Однако, поскольку количество ТМ в системе всё равно очень большое, весь он не может быть прочно закреплён почвой из-за ограниченного количества специфических позиций.

Таким образом, форма поступления соединений цинка слабо влияет на последующую трансформацию и фракционный состав этого металла в почве.

Большие отличия, как показал наш эксперимент, связаны с типом почвы, которая подвергалась загрязнению. В чернозёме существует гораздо больше возможностей для прочного закрепления ТМ, чему способствует тяжёлый гранулометрический состав, большее количество гумуса и соединений железа, чем в дерново-подзолистой почве (табл. 4.1), а также присутствие глинистых минералов монтмориллонитовой группы. В чернозёме, в отличие от дерново-подзолистой почвы, с ростом количества внесённого цинка мы наблюдаем отчетливое преобладание фракции, связанной с органическим веществом.

При увеличении нагрузки доля остаточной фракции резко падает до 21%, а доля фракции, связанной с органическим веществом, увеличивается до 53% от суммы фракций. При этом содержание остаточной фракции увеличивается вдвое.

При максимальной техногенной нагрузке на почву (4 г/кг), во фракционном составе начинает преобладать обменная фракция (39% от суммы

фракций), затем идет фракция, связанная с органическим веществом (36% от суммы фракций). Увеличение содержания цинка в обменной фракции свидетельствует о том, что при такой величине техногенной нагрузки весь попавший в почву цинк уже не может быть связан почвой прочно. Значительная часть его остается в обменно-поглощенном состоянии. При этом увеличение нагрузки на порядок приводит к увеличению концентрации цинка в органической фракции в 7 раз. Таким образом, органическое вещество в чернозёме имеет большое значение в закреплении цинка почвой.

Фракционный состав свинца. По имеющимся данным, подвижность свинца в почвах среди всех ТМ одна из самых низких (Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989; Водяницкий, 2009). В почвах он ассоциируется со всеми основными почвенными компонентами – глинистыми минералами, (гидр)оксидами Fe и Mn, органическим веществом, закрепляясь достаточно прочно (Ostergren, 1999). Действительно, во всех вариантах эксперимента доля обменной и специфически сорбированной фракций свинца является минимальной (рис. 4.3, 4.4). Во всех вариантах с загрязнением почв свинцом мы видим преобладание (доля более 40%) фракции, связанной с органическим веществом над остальными.

Оксид свинца имеет наибольшее из всех участвовавших в эксперименте металлов произведение растворимости (табл. 4.5), а, значит, наиболее растворим. Сравнивая варианты с внесением *оксидов* и *нитратов* свинца, мы не наблюдаем существенных отличий во фракционном составе между ними (рис. 4.3, 4.4). Фракционный состав свинца при его внесении в форме нитрата хорошо отражает реакции, происходящие с элементом в почве, тогда как при внесении свинца в форме оксида, фракционный состав определяется совокупностью процессов растворения оксида и поглощения продуктов растворения почвенными компонентами. Совпадение фракционного состава при внесении в почву оксида и нитрата свинца говорит о высоком сродстве свинца к почве и о его прочном удержании, имеющем место вне зависимости от формы поступления элемента в почву.

Таблица 4.5.

Растворимость оксидов ТМ (Лидин, Молочко, Андреева, 1996)

Реакция	pПР
$\text{CuO(т)} + 5\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + 2\text{OH}^-$	20,32
$\text{ZnO(т)} + 5\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + 2\text{OH}^-$	16,66
$\text{NiO(т)} + 7\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2\text{OH}^-$	15,77
$\text{PbO(т)} + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+} + 2\text{OH}^-$	15,42

Как и в случае с цинком, тип почвы является значимым фактором, влияющим на фракционный состав соединений свинца. При загрязнении чернозёма свинцом с ростом количества внесённого ТМ мы наблюдаем увеличение доли фракций, связанных с (гидр)оксидами Fe и Mn и органическим веществом, а в случае дерново-подзолистой почвы – увеличение доли обменной и специфически сорбированной фракций. В отличие от чернозёма, доля свинца, связанного с органическим веществом, в данной почве осталась на неизменном уровне при увеличении количества внесённого металла. С такой же картиной мы столкнулись в вариантах эксперимента с цинком. Объяснить это можно меньшим содержанием органического вещества в дерново-подзолистой почве по сравнению с чернозёмом.

После внесения свинца в чернозём основное его количество сосредотачивается во фракции, связанной с органическим веществом (49%) и в остаточной (38%). При этом железистые минералы участвуют в поглощении свинца значительно меньше. Скорее всего, это может быть связано с меньшей открытостью сорбционных позиций на (гидр)оксидах железа и марганца вследствие обволакивания их органическим веществом, а также с большим сродством свинца к органическому веществу и глинистым минералам, что было ранее неоднократно показано в литературе (Ладонин, Марголина, 1997; Водяницкий, 2005; Ладонин, Карпухин, 2008).

При увеличении техногенной нагрузки картина закономерно изменяется. Увеличивается доля свинца, связанного с органическим веществом и относительно снижается доля свинца в остаточной фракции.

При максимальной нагрузке (внесение 4 г свинца на килограмм чернозёма) закономерно было бы предположить увеличение доли специфически сорбированной фракции и фракции, связанной с органическим веществом. Но в ходе эксперимента оказалось, что доля фракции, связанной с органическим веществом, снижается, а доля остаточной фракции всё равно увеличивается (по абсолютным значениям содержание каждой фракции, естественно, увеличивается). Такое поведение свинца еще раз подтверждает его высокое сродство к различным почвенным компонентам и то, что даже при экстремально высоких нагрузках свинец в чернозёме в основном прочно связывается с алюмосиликатами и органическим веществом почвы.

Фракционный состав меди. В вариантах эксперимента с внесением *нитрата* меди фракционный состав меди в дерново-подзолистой почве закономерно изменяется при увеличении нагрузки. Такая картина отражает как поведение техногенных соединений меди в почве, так и свойства самой почвы. Для меди характерно большое сродство к органическому веществу, что и проявляется во фракционной картине. С увеличением нагрузки поглощательная способность органического вещества по отношению к меди в какой-то момент исчерпывается и медь начинает закрепляться менее прочно, что сначала приводит к увеличению доли специфически сорбированной, а затем и обменной фракции.

При поступлении меди в чернозём, фракционная картина изменяется похожим образом. При внесении малых количеств меди она аккумулируется главным образом во фракции, связанной с органическим веществом и во фракции, связанной с (гидр)оксидами железа и марганца. По мере нарастания нагрузки доля непрочно специфически сорбированной и обменной фракций меди растёт. В отличие от дерново-подзолистой почвы, доля фракции, связанной с органическим веществом, при всех уровнях нагрузки выше 50%, а

доли остальных фракций существенно меньше. Этот факт объясняется большим количеством гумуса в чернозёме по сравнению с дерново-подзолистой почвой.

При загрязнении почв *оксидом* меди, из-за медленного его растворения и отсутствия в растворе вследствие этого очень высоких концентраций ионов меди, происходит её прочное закрепление на селективных по отношению к меди позициях.

Во всех вариантах эксперимента с внесением оксида (рис. 4.5, 4.6) наибольшая доля меди оказывается в остаточной фракции. Такое распределение металла по фракциям принципиально отличается от того, что мы видели у цинка и свинца (см. выше). Можно предположить, что сосредоточение меди в остаточной фракции вызвано слабым растворением оксида меди. Такое предположение подкреплено рядом фактов.

Во-первых, из исследуемых ТМ оксид меди обладает наименьшим ПР, и следовательно, растворим хуже всего (табл. 4.5).

Во-вторых, анализ фракционного состава меди при внесении ее в форме нитрата не выявил столь существенного увеличения доли остаточной фракции (рис. 4.5, 4.6). А, как мы уже говорили выше, фракционный состав ТМ при внесении их в форме легкорастворимых солей хорошо отражает именно сродство ионов ТМ к почвенными компонентам.

При этом в абсолютном выражении содержание меди в остаточной фракции одинаково для чернозёма и дерново-подзолистой почвы при всех вариантах нагрузки при внесении оксидов, что свидетельствует о том, что в остаточной фракции сосредотачивается именно нерастворившийся в ходе модельного эксперимента оксид меди. Состав и химические свойства обеих почв, использованных в модельном эксперименте, сильно различаются. В такой ситуации получить в остаточной фракции одинаковое количество меди и в чернозёме, и в дерново-подзолистой почве крайне маловероятно.

Фракционный состав никеля. С увеличением количества внесенного *нитрата* никеля наблюдается постепенное снижение доли остаточной фрак-

ции в общем количестве металла, извлеченного из почвы, при этом соответственно возрастает доля обменной и, в меньшей степени, специфически сорбированной фракции (рис. 4.7, 4.8). С увеличением нагрузки доля этих фракций значительно увеличивается, достигая 80% в дерново-подзолистой почве. В чернозёме наблюдается высокая доля фракции никеля, связанного с органическим веществом (до 33%), что, как и для аналогичных случаев для других элементов, можно объяснить высоким содержанием органического вещества в чернозёме и его высокой сорбционной емкостью по отношению к ТМ.

При анализе распределения никеля по фракциям мы видим, что никель представлен во всех фракциях в значимом количестве, вне зависимости от типа почвы. Особенно хорошо это прослеживается в варианте эксперимента с внесением нитрата никеля в концентрации 0,4 г/кг в чернозём, где доля каждой фракции составляет около 20%. По-видимому, такое распределение никеля связано с тем, что данный элемент обладает достаточно высоким сродством ко всем основным почвенным компонентам, что соответствует современным представлениям о химии никеля в почве. Так, Rajaie et al. (2008) было показано, что распределение никеля по фракциям зависит от времени взаимодействия почвы с техногенными соединениями. В начальный период времени наибольшее количество никеля сосредотачивается в наиболее подвижных формах, т.е. в обменной и специфически сорбированной, а с увеличением срока взаимодействия никель в большей степени накапливается во фракции, связанной с (гидр)оксидами железа и марганца и в меньшей степени – в остаточной фракции и во фракции, связанной с органическим веществом (McNearet al., 2008).

После внесения в почву никеля в форме *оксида*, 90% элемента и более определяются только в остаточной фракции. Такое поведение никеля может быть связано с крайне малой растворимостью оксида никеля в почве. Однако произведение растворимости NiO (табл. 4.5) практически совпадает с ПР оксида свинца, дающего совершенно иную фракционную картину. К такому же выводу относительно растворимости оксида никеля мы приходим при сравнении энергии Гиббса растворения оксидов ТМ, с той разницей, что энергия

Гиббса растворения оксида никеля практически совпадает с таковой для цинка (см. выше).

Возможно, причиной преобладания остаточной фракции никеля является то, что реальная растворимость оксида никеля может существенно отличаться от табличного значения, в том числе и потому, что её трудно рассчитать, т.к. монооксид никеля представляет собой нестехиометрическое кристаллическое соединение вида NiO_x , где x только лишь приблизительно равен 1, существующее в α и β -формах, различающихся по строению кристаллической решетки и некоторым физико-химическим свойствам (Ziemniak, 2004).

Другой причиной может быть образование $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ и/или Ni/Al слоистых двойных гидроксидов (Scheinost et al. (1999, Massoura et al., 2006), скорость образования и устойчивость которых в почве очень высока (Scheidegger, Sparks, 1996; Scheidegger et al., 1998; Scheckel et al., 2000). При внесении никеля в форме оксидов образование этих соединений протекает быстро, так как его первой стадией является именно гидратация оксидов.

Извлечение из почв техногенных соединений металлов 1 н. HNO_3

Определение кислоторастворимых форм соединений ТМ в почвах модельного эксперимента (табл. 4.6) позволяет не только подтвердить выводы, сделанные по результатам фракционирования, но и получить новую информацию о трансформации техногенных соединений ТМ в почвах.

Доля кислоторастворимого **цинка** с увеличением техногенной нагрузки на почву увеличивается. Относительная растворимость оксида цинка в 1 н. HNO_3 растёт в связи с тем, что с увеличением концентрации вносимого оксида всё меньше цинка способно прочно сорбироваться почвой вследствие заполнения специфических по отношению к цинку позиций. Следовательно, в азотнокислую вытяжку будет переходить больше цинка, чем в варианте с внесением малого количества оксида, при котором достаточно большая его доля может прочно связываться с почвенными компонентами. Об этом свидетельствует и распределение металла по фракциям, а именно существенное

увеличение доли обменного и специфически сорбированного цинка при внесении 4 г/кг (см. рис. 4.1 и 4.2).

Таблица 4.6.

Доля ТМ, извлеченных 1 н. HNO_3 , от внесенного в почву количества, %

Элемент	Дерново-подзолистая почва						Чернозем выщелоченный					
	Форма внесения ТМ											
	нитрат			оксид			нитрат			оксид		
	Внесено, мг/кг											
	40	400	4000	40	400	4000	40	400	4000	40	400	4000
Zn	34	53	86	31	53	71	44	68	95	42	60	93
Pb	100	97	100	89	86	99	89	88	94	98	90	96
Cu	64	61	61	17*	22	15	50	59	59	26	31	19
Ni	93	100	100	2,6	0,9	0,4	100	100	100	2,7	3,5	0,5

* Выделены варианты с внесением оксидов ТМ, существенно отличающиеся по степени извлечения ТМ от вариантов с внесением нитратов ТМ.

Количества извлеченного цинка для вариантов с загрязнением почв солью и оксидом совпадают при нагрузках в 40 и 400 мг/кг, а при 4000 мг/кг в 1 н. вытяжку цинка переходит меньше в при внесении оксида цинка. Это согласуется с результатами фракционирования и свидетельствует о том, что при малых и средних нагрузках разница в растворимости оксида и нитрата незаметна. При высоких нагрузках медленное растворение оксида цинка приводит к его более прочному закреплению почвой на специфичных к этому элементу позициях. Для чернозёма картина аналогичная, но разница в извлечении цинка при высоких нагрузках уже не столь ощутима. При этом цинка из чернозёма извлекается больше, чем из дерново-подзолистой почвы. Это может быть связано с тем, что цинк, имеющий достаточно высокое сродство к минеральным почвенным компонентам, в чернозёме может испытывать трудности во взаимодействии с ними, так как в данной почве поверх-

ность почвенных частиц покрыта гумусовыми пленками. Это приводит к менее прочному закреплению цинка органическим веществом, и, соответственно, к большему извлечению этого металла 1 н. азотной кислотой по сравнению с дерново-подзолистой почвой.

Доля извлекаемого азотной кислотой из почв **свинца** достаточно велика и составляет от 86 до 100%, вне зависимости от количества внесенного металла.

Доля извлечения **меди** из почвы, внесенной в форме нитрата, составляет от 50 до 60%. Для дерново-подзолистой почвы доля извлеченной азотной кислотой меди не зависит от внесенного количества и колеблется около 60%. В чернозёме при малой нагрузке только 50% от внесенной меди переходит в азотнокислую вытяжку, а при средней и большой нагрузке это количество доходит до 60%. Данный факт объясняется свойствами исследуемых почв: в дерново-подзолистой почве меньше содержание органического вещества. Количество мест для прочного закрепления меди ограничено, следовательно, доля металла, прореагировавшего с органическим веществом, при малой нагрузке будет значима, а при средней и большой - уже нет.

В варианте опыта с внесением в почвы оксида меди в азотнокислую вытяжку переходит значительно меньше меди: от 17% в варианте с внесением 40 мг/кг в дерново-подзолистую почву до 31% в варианте с внесением в чернозём 400 мг/кг меди. Это подтверждает результаты определения фракционного состава меди, где основное количество элемента сосредотачивалось в остаточной фракции. Предположительно, это связано с низкой растворимостью или медленной трансформацией оксида меди в почве.

По степени извлечения меди в вариантах с внесением ее в форме оксида наблюдается противоположная картина в зависимости от типа почвы по отношению к вариантам с внесением меди в форме нитрата.

В чернозёме при всех вариантах нагрузок доля извлеченной меди выше, чем в дерново-подзолистой почве. Объясняется это, по-видимому, наличием более сорбционно-активного органического вещества в чернозёме, благодаря которому равновесие реакции растворения оксида смещается, что приводит к

увеличению количества ионов меди, которые могут провзаимодействовать с органическим веществом, а потом быть извлеченными в ходе обработки почвы 1 н. азотной кислотой.

При внесении **никеля** в форме нитрата в 1н. HNO_3 вытяжку переходит около 100% от внесенного количества, вне зависимости от типа почвы и уровня нагрузки. При внесении никеля в форме оксида, доля его извлечения не превышает 3,5%, что свидетельствует о плохой растворимости оксида никеля (или продуктов его трансформации - СДГ) в почве.

Таким образом, эксперимент по загрязнению почв соединениями ТМ разной степени растворимости показал, что извлечение из почвы ТМ, внесенных в виде легкорастворимых солей, зависит прежде всего от особенностей взаимодействия катионов металлов с почвенными компонентами, определяющими прочность их закрепления. В случае загрязнения оксидами необходимо учитывать также растворимость в кислоте оксидов и продуктов их трансформации в почве. Видно, что для цинка и свинца форма поступления загрязняющих веществ не оказывает заметного влияния на количество металлов, переходящих в азотнокислую вытяжку. Медь и никель ведут себя существенно иначе. При загрязнении почв оксидами в азотнокислую вытяжку переходит значительно меньшее количество этих элементов, чем при загрязнении нитратами. Это связано как с низкой растворимостью оксидов (в случае никеля), так и с прочным закреплением почвой продуктов их трансформации (в случае меди).

По результатам, полученным в ходе экспериментов, можно сделать вывод, что 1 н. азотная кислота не всегда способна извлекать из почвы техногенные соединения ТМ, поступившие в почву в виде оксидов. Это связано с особенностями трансформации в почве техногенных соединений, приводящих к образованию более устойчивых соединений. Вытяжка имеет ограничения при изучении техногенного загрязнения почв медью и никелем. Не принимая во внимание различную растворимость техногенных оксидов ТМ азотной кислотой и продуктов их трансформации, можно получить неправильные представления о степени техногенного загрязнения почв. Результа-

ты, полученные с использованием 1 н. азотнокислой вытяжки, необходимо проверять, сравнивая полученные результаты с валовым содержанием ТМ и содержанием форм их соединений, определенным с помощью методов последовательного фракционирования.

4.3. Заключение

Изучая трансформацию техногенных соединений ТМ в ходе модельного эксперимента при помощи двух различных по своей сути методов фракционирования, был выявлен ряд существенных различий по распределению ТМ по фракциям в зависимости от используемого метода. Несовпадения в распределении ТМ по фракциям, связанным с органическим веществом, оксидами и гидроксидами железа, марганца и остаточной фракциями обусловлены различной природой экстрагирующих растворов и последовательностью экстракций.

Фракционная картина для *отдельно взятого* элемента значительно различается в зависимости от используемого метода фракционирования. Сравнивая отличия фракционного состава *одного* элемента от *другого*, вне зависимости от применяемого метода, мы можем обнаружить общие закономерности. Изучение механизмов трансформации техногенных соединений ТМ в почвах на примере одного единственного химического элемента может быть некорректным. Следует исследовать несколько элементов с различными химическими свойствами и на основании сравнения их фракционного состава делать выводы об особенностях их поведения в почвах, что особенно важно в условиях полиэлементного загрязнения.

При проведении модельных исследований по загрязнению почв ТМ необходимо вносить изучаемый элемент в почву в том количестве и, особенно важно, в той форме, в которой он попадает в нее в реальных условиях. Недооценка этих факторов может привести к получению не отражающих действительность результатов и к неправильным выводам, сделанным на их основе.

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

5.1. Особенности загрязнения ТМ почв крупных городов

Территория г. Москвы на протяжении столетий подвергается различным видам антропогенного и техногенного воздействия, в том числе и загрязнению ТМ. Это приводит к формированию специфической, характерной для крупных промышленных и постпромышленных городов, окружающей среды, в которой в разных соотношениях сочетаются природные и антропогенно-преобразованные компоненты. Вследствие этого городские почвы, первоначально образовавшиеся из или на месте зональных, характерных для данной территории почв, по многим параметрам от них отличаются, что накладывает отпечаток на их химические свойства, в том числе и на фракционный состав ТМ (Ладонин, Ладонина, 2000; Богатырёв и др., 2003; Ладонин, Пляскина, 2009; Пляскина, Ладонин, 2009).

Территория г. Москвы в настоящее время не подвержена воздействию мощных источников загрязнения ТМ, как, например, территории вокруг металлургических предприятий. С конца 80-х годов XX века и до настоящего времени происходит постепенное закрытие многих промышленных предприятий (например, прекратили своё существование заводы ЗИЛ, «Москвич», «Серп и Молот»). Это благоприятно сказывается на снижении уровня загрязнения городской среды. Однако, почвы г. Москвы испытывали и испытывают длительное воздействие большого числа различных относительно маломощных источников загрязнения, как стационарных (промышленные предприятия), так и подвижных (транспорт). Застройка города высотными зданиями, интенсивная эмиссия тепла, CO₂ и других загрязняющих веществ в атмосферу затрудняет удаление аэрозольных примесей из приземного слоя воздуха и приводит к формированию смога. Строительство новых жилых районов нередко ведётся на территориях, уже загрязнённых ТМ (свалки, старые промышленные площадки и т. п.). Большие объёмы земляных работ, производимые при этом, также вносят свой вклад в возникновение сложной картины

загрязнения почв ТМ, когда трудно выявить источник загрязнения почв данной территории.

По данным ИМГРЭ, ЮВАО вследствие своего географического расположения и высокой концентрации промышленных зон и предприятий является наиболее неблагоприятным округом Москвы с точки зрения загрязнения окружающей среды (Комплексная эколого-геохимическая оценка ..., 1997).

Особенностями формирования и развития городских почв, влияющих на содержание и формы нахождения в них ТМ, являются (Ладонина и др., 1999):

1. Эрозия и/или удаление растительного покрова и верхнего гумусового горизонта. Эти процессы приводят к снижению способности почв к прочному закреплению ТМ. Они характерны для стройплощадок, обочин дорог, свалок. С ними также связано уплотнение почв, затрудняющее естественное восстановление и развитие растительности и ухудшающее водно-воздушный режим почвы.

2. Привоз и насыпка грунта. Свойства почвы в этом случае будут определяться свойствами привезенного грунта, который может быть загрязнён ТМ. В последние годы в Москве повсеместно проводится периодическая замена газонных грунтов, что всё больше отдаляет городские почвы от почв пригородной зоны, так как в качестве грунтов как правило используются торфо-песчаные смеси, не имеющие ничего общего с местными почвообразующими породами.

3. Использование легкорастворимых солей, песка, гранитной и мраморной крошки и других веществ для борьбы с гололедом. Это приводит к заметному засолению и облегчению гранулометрического состава верхнего слоя почв, находящихся не только вблизи дорог, но и на значительном от них расстоянии.

4. Ежегодное отчуждение растительного опада в осеннее время. В результате из биологического круговорота исключаются многие химические элементы, уменьшается содержание органического вещества в почве.

Особенность загрязнения городских почв крупных промышленных городов состоит в том, что на относительно небольшой площади сконцентри-

ровано большое количество различных источников загрязнения (промышленные предприятия, транспорт, бытовые отходы). Это обуславливает разную интенсивность поступления и неоднородность состава загрязняющих почву веществ, обязательными компонентами которых являются соединения ТМ (Пляскина, 2006).

Цель данного исследования – изучить на примере почв Юго-восточного административного округа (ЮВАО) г. Москвы особенности фракционного состава ТМ в почвах в городских условиях и факторы, на него влияющие.

Задачи исследования: 1. Изучить основные свойства почв, влияющие на закрепление ТМ. 2. Изучить валовое содержание ТМ и количество кислото-растворимых и подвижных форм соединений ТМ в почвах. 4. Изучить фракционный состав соединений ТМ в почвах методом последовательного фракционирования. 5. Оценить влияние различных факторов на фракционный состав соединений ТМ в почвах.

5.2. Тяжёлые металлы в почвах ЮВАО

В почвах ЮВАО определяли валовое содержание ТМ, количество ТМ переходящих в азотнокислую вытяжку и в ААБ. Полученные данные по некоторым элементам приведены в таблицах 5.3-5.5.

Валовое содержание ТМ в почвах. По результатам статистического анализа полученных данных можно сделать выводы о загрязнении почв ТМ, не прибегая к сравнению содержания ТМ с ПДК и ОДК. О загрязнении свидетельствует несимметричное расположение центральных квартилей и смещение медианы относительно их центра. В почвах ЮВАО наиболее часто встречаются повышенные содержания цинка, свинца, меди, реже – ванадия, хрома, марганца, кобальта, никеля (рис. 5.2). Такие элементы, как стронций, молибден, серебро, кадмий, сурьма, барий, ртуть, таллий, торий и уран, в целом содержатся в почвах ЮВАО в количествах, соответствующих почвам Европейской равнины, сформированных на осадочных породах (Богатырёв, Ладонин, Семенюк, 2003), за исключением небольшого числа случаев, когда концентрация этих элементов существенно увеличивается (табл. 5.3). Это

связано, скорее всего, со случайными факторами, а не с наличием на территории округа стационарного источника загрязнения почв этими элементами.

Таблица 5.3.

Валовое содержание элементов в почвах ЮВАО, мг/кг

Элемент	Среднее	Медиана	Минимум	Максимум	Ст. откл.	ПДК*	ОДК**
V	28,50	25,12	14,32	68,05	11,12	150	-
Cr	115,0	54,22	25,60	1452	250,3	-	-
Mn	318,9	265,9	95,95	1047	180,4	1500	-
Co	5,67	4,60	2,29	19,74	3,59	-	-
Ni	28,48	16,67	10,06	197,2	34,01	-	20/40/80
Cu	70,81	31,73	14,10	581,4	111,7	-	33/66/132
Zn	271,8	184,6	52,72	2239	370,1	-	55/110/220
Sr	58,41	45,10	22,74	238,0	40,97	-	-
Mo	1,84	1,15	0,33	11,71	2,17	-	-
Ag	2,33	0,74	0,19	39,30	6,91	-	-
Cd	2,57	0,76	0,27	42,44	7,58	-	0,5/1,0/2,0
Sb	1,55	1,26	0,21	5,02	1,16	4,5	-
Ba	154,1	112,1	32,51	963,5	157,4	-	-
Hg	0,25	0,22	0,07	0,93	0,17	2,1	-
Tl	0,11	0,09	0,04	0,29	0,05	-	-
Pb	47,14	35,36	7,20	204,1	37,82	32	32/64/130
Th	3,43	3,16	1,37	7,59	1,42	-	-
U	0,95	0,86	0,53	3,13	0,48	-	-

* ГН 2.1.7.2041-06;

** ГН 2.1.7.2511-09. Данные для лёгких/тяжёлых кислых/тяжёлых нейтральных почв.

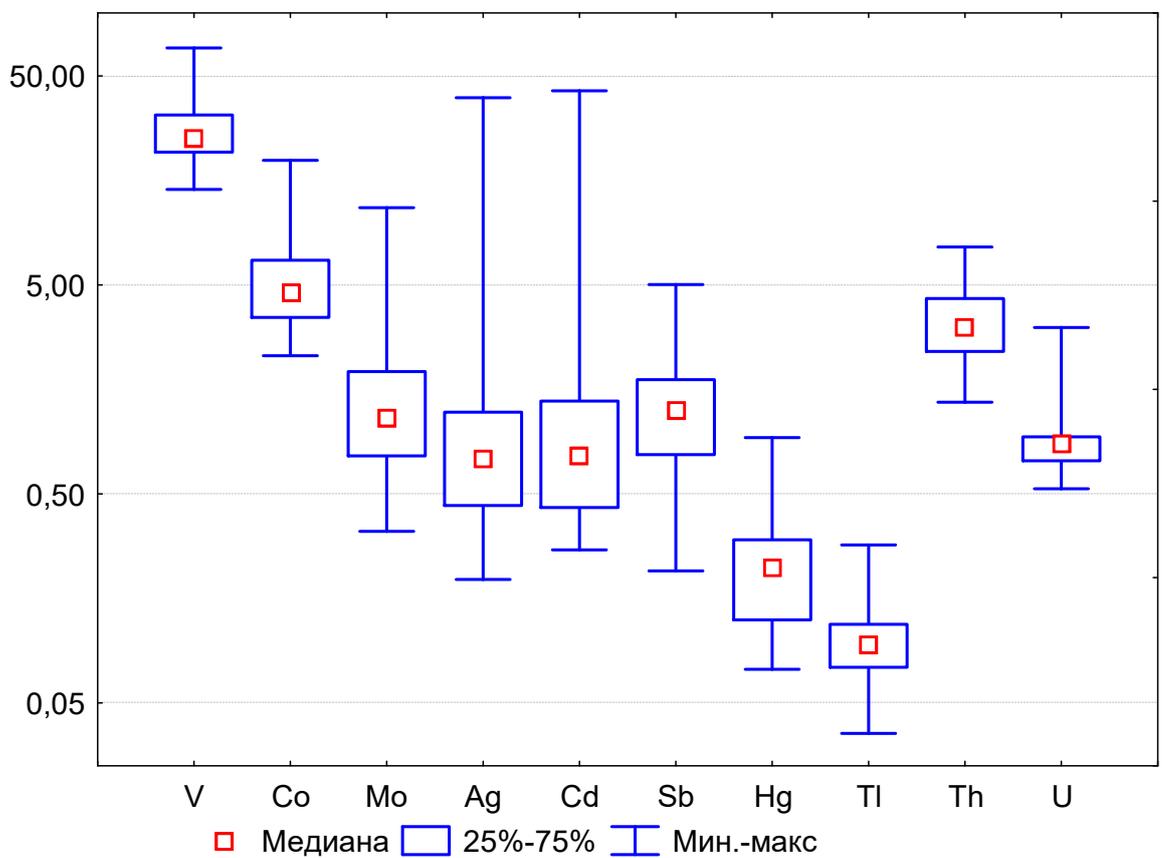
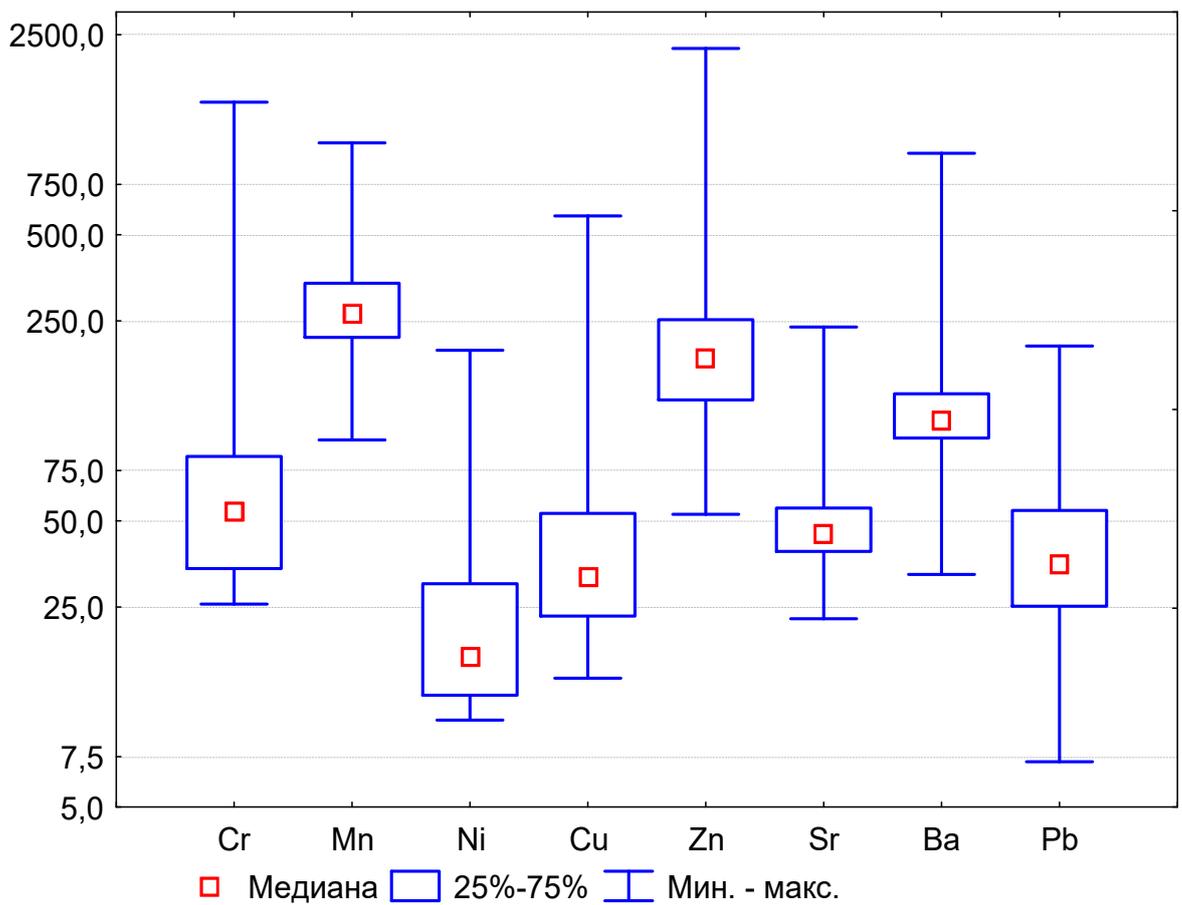


Рис. 2. Статистические параметры валового содержания ТМ в почвах, мг/кг.

Необходимо обратить внимание на то, что варьирование валового содержания ТМ в почвах ЮВАО характеризуется не только отдельными случаями высоких содержаний, но и достаточно часто встречающимися низкими уровнями содержания ТМ, характерными, как правило, для искусственных почвогрунтов лёгкого гранулометрического состава. Это создаёт определённые трудности при определении местного фонового уровня содержания ТМ в почвах и расчёта на его основе суммарного показателя загрязнения почв ТМ.

Наши данные (табл. 5.2, 5.3) показывают, что загрязнение почв ЮВАО имеет ярко выраженный полиэлементный характер. Для учёта полиэлементного характера загрязнения мы рассчитали суммарный показатель загрязнения (СПЗ) Z_c (Саеt и др., 1990).

Как известно и показано в наших работах (Ладонин, 2000; Ладонин, Пляскина, 2003; Ladonin et al., 2004), при полиэлементном характере загрязнения проявляется взаимное влияние ТМ друг на друга, что сказывается на их подвижности, и негативное влияние повышенных концентраций на компоненты биосферы отдельных элементов может возрастать. Z_c как раз учитывает полиэлементный характер загрязнения городских территорий, и хотя влияние от нескольких элементов рассчитывается простым суммированием, а в природе взаимные влияния имеют гораздо более сложный вид, Z_c – на данный момент является наиболее используемым показателем, который учитывает присутствие в составе загрязняющих веществ сразу нескольких ТМ (Ильин, 2012). Кроме того, по этому показателю можно сравнивать степень загрязнения почвенного покрова различных территорий, различающихся по набору загрязняющих почву элементов.

Основной проблемой при оценке загрязнения территории по СПЗ является определение фоновых концентраций. Большинство исследователей предлагают пользоваться в данном случае «местным фоном» (Ильин, 1997, Ильин, 2012).

При достаточном количестве измерений можно применять методику статистического анализа функции распределения ТМ, позволяющей вычле-

нить фоновые содержания и техногенную составляющую содержания ТМ в почве (Большаков, Кахнович, 2002).

Если количество точек опробования невелико, то в качестве местного фона можно использовать содержание ТМ в наименее изменённых почвах городских территорий, например, лесопарков. Однако содержание ТМ здесь является результатом как исходного природного содержания ТМ в почвах, так и многолетнего общегородского загрязнения. В крупных городах с длительной историей, таких, как Москва, загрязнение, накопившееся за многие годы на территориях, даже мало подверженных техногенному воздействию, может быть значительным. Кроме того, накопление ТМ в поверхностных слоях почв лесопарков не обязательно может быть связано с загрязнением. Именно в почвах городских лесопарков, где растительность находится в более или менее благоприятных условиях, в биологический круговорот вовлекается большое количество различных химических элементов. Это приводит к биологическому накоплению в верхней части профиля элементов, извлечённых корнями растений из более глубоких слоёв и вернувшихся затем на поверхность почвы с растительным опадом. Вследствие этого, местный фоновый уровень содержания ТМ в почвах, рассчитанный по почвам городских лесопарков, может быть завышен, а рассчитанные на его основе коэффициенты концентраций ТМ, и СПЗ автоматически станут заниженными.

Другой вариант – оценивать местный фон по почвам с минимальным уровнем содержания ТМ. Однако, так как для благоустройства города используются привезённые грунты, в том числе и с меньшим природным содержанием ТМ, чем в характерных для данной территории почвах, связь между содержанием ТМ в этих грунтах и исходным природным содержанием ТМ будет отсутствовать.

Оба описанных выше подхода к выбору местного фонового уровня содержания ТМ в почвах являются научно-обоснованными и могут быть использованы на практике. Проблемой является правильный выбор одного из них для оценки загрязнения почв. Для этого необходимо учитывать, какую долю от площади исследуемой территории составляют «слабонарушенные»

почвы лесопарков и как часто на ней встречаются почвы с пониженным содержанием ТМ.

Для оценки загрязнения ТМ почв ЮВАО мы сравнили СПЗ почв, рассчитанный по местному фону, определённом по почвам лесопарков с СПЗ, рассчитанным по почвам с минимальным содержанием ТМ. Местный фон, рассчитанный по территориям лесопарков, превышает местный фон, рассчитанный по точкам с минимальными концентрациями ТМ, по всем элементам в полтора-два раза (табл. 5.4).

Таблица 5.4.

Местный фоновый уровень содержания ТМ, рассчитанный различными способами, мг/кг

Элемент	Cr	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Фон, рассчитанный по почвам с минимальным содержанием ТМ	23,1	7,2	15,7	56,2	0,4	11,9
Фон, рассчитанный по почвам лесопарков	46,8	10,1	24,0	85,6	0,7	12,8

В таблице 5.5 приведены градации СПЗ, соответствующие им степени загрязнения почв ТМ и процентные доли почв, имеющих эти степени загрязнения, от общего их числа, в зависимости от способа расчёта местного фона. Из таблицы видно, что в зависимости от выбора местного фонового уровня содержания ТМ происходит сдвиг степени загрязнения почв на одну градацию либо в сторону её занижения (при использовании фона, рассчитанного по почвам лесопарков), либо в сторону завышения, когда в качестве местного фона выбраны почвы с минимальным уровнем содержания ТМ. Нам представляется, что, поскольку, площадь зелёных насаждений на территории ЮВАО составляет всего 10% площади округа (Московский городской экологический профиль, 2000), а доля лесопарков – ещё ниже, использование почв лесопарков для оценки фонового уровня содержания ТМ не оправдано.

Таблица 5.5.

Уровни СПЗ почв ЮВАО в зависимости от способа расчёта местного фона

СПЗ	<8	8-16	16-32	32-64	64-128	>128
Степень загрязнения	очень слабая	Слабая	Умеренная	Сильная	очень сильная	чрезвычайно сильная
Количество случаев (%) (фон рассчитан по минимальным содержаниям ТМ)	58	25	8	3	0	6
Количество случаев (%) (фон рассчитан по содержанию ТМ в почвах лесопарков)	83	8	3	0	6	0

В целом, вне зависимости от выбора фона, отсутствие на территории округа мощных источников загрязнения почв ТМ в любом случае приводит к тому, что большую часть территории по уровню СПЗ можно считать слабозагрязнённой. Отдельные точки с аномально высокими уровнями содержания различных химических элементов можно объяснить несанкционированными и неорганизованными свалками промышленных и бытовых отходов, строительного мусора и перемещением загрязнённых грунтов.

Для оценки степени загрязнения почв ТМ по их валовому содержанию наиболее часто используют величины ПДК или ОДК элементов, для которых эти нормативные величины установлены. Не вдаваясь в достоинства и недостатки самой концепции предельно допустимых уровней содержания ТМ с почвах (Водяницкий и др., 2012; Сысо, 2013) и не предлагая ничего взамен или в дополнение существующим величинам (табл. 5.3), рассмотрим особенности использования ОДК ТМ для оценки загрязнения ТМ городских почв. Поскольку ОДК рассчитаны только лишь для оценки загрязнения лёгких / тяжёлых кислых / тяжёлых нейтральных почв, возникает вопрос, как их использовать в нашем случае.

Формально, руководствуясь гранулометрическим составом, следует пользоваться ОДК для лёгких почв. Однако, не смотря на лёгкий гранулометрический состав, исследованные почвы обладают свойствами, способствующими прочному закреплению ТМ и снижению их биологической доступности. Это высокое содержание органического вещества, большая ёмкость поглощения катионов и слабощелочная реакция среды. В этом случае нормирование содержания ТМ по ОДК для лёгких почв может создать иллюзию завышенной опасности загрязнения. Действительно, значения ОДК для почв легкого гранулометрического состава очень низки и вполне сопоставимы со средним содержанием элементов в почвах (Алексеевко, Алексеевко, 2013).

Хотя мы и не можем привести однозначных экспериментальных подтверждений (они не входят в задачи данной работы), на наш взгляд, более корректно использовать для нормирования содержания ТМ в почвах ЮВАО ОДК для кислых почв тяжёлого гранулометрического состава. В этом случае степень загрязнения почв ТМ, рассчитанная по превышению ПДК, будет существенно снижена.

Так как отобранные нами пробы почв соответствуют городским территориям различного назначения, мы попытались оценить влияние характера использования территории на содержание ТМ в почве. В литературе неоднократно отмечается, что в почвах промышленной и транспортной зон содержание ТМ существенно выше, чем в почвах жилой и рекреационной зон. Однако это характерно для городов, где действуют мощные точечные источники загрязнения почв ТМ (в первую очередь – предприятия цветной металлургии). Наши результаты показывают, что на территории ЮВАО, где такие источники загрязнения отсутствуют, а содержание ТМ в почве определяется сочетанием состава почвообразующих пород, общегородского перемещения воздушных масс и различных случайных факторов, чёткой зависимости между характером использования территории и содержанием в почве ТМ не наблюдается (как и в случае с химическими свойствами почв, см. выше).

Более того, можно наблюдать необычные ситуации, когда почвы, расположенные в промышленной зоне и выглядящие сильно нарушенными, со-

держат значительно меньшее количество ТМ, чем почвы жилой зоны, находящиеся под благоустроенными зелёными насаждениями. Ниже мы приводим три примера таких почв, различающихся как по характеру использования, так и по содержанию в них ТМ (табл. 5.6).

Таблица 5.6.

Содержание ТМ в некоторых почвах ЮАВО г. Москвы

Точка №21. Газон в жилой зоне, индустризём	
Содержание ТМ, мг/кг	
Cr: 979	
Co: 8,0	
Ni: 116	
Cu: 405	
Zn: 1690	
Cd: 28,1	
Pb: 159	
Точка № 24. Сквер в жилой зоне, урбанозём	
Содержание ТМ, мг/кг	
Cr: 49,3	
Co: 4,0	
Ni: 15,2	
Cu: 55,0	
Zn: 156	
Cd: 1,2	
Pb: 36,4	
Т. № 25. Пустырь в промышленной зоне, урбанозём	
Содержание ТМ, мг/кг	
Cr: 16,4	
Co: 3,6	
Ni: 7,7	
Cu: 12,9	
Zn: 32,0	
Cd: 0,18	
Pb: 12,8	

Таким образом, анализируя полученные данные о валовом содержании ТМ в почвах ЮВАО, мы можем делать различные выводы о загрязнении почв, которые существенно различаются как в сторону возможного завышения степени загрязнения, так и в сторону её возможного занижения. Несомненно,

вершенство нормативной базы ПДК и ограниченность информации, получаемой при валовом анализе, заставляют нас более подробно остановиться на изучении форм соединений ТМ в почвах.

Кислоторастворимые соединения ТМ в почвах. Как было показано нами ранее, определение содержания в почвах кислоторастворимых форм соединений ТМ и доли этих соединений от валового содержания позволяет оценить вклад техногенных соединений ТМ в их общее количество, то есть определить степень загрязнения почв ТМ. Содержание кислоторастворимых форм соединений ТМ приведено в таблицах 5.7 и 5.8.

Таблица 5.7.

**Содержание кислоторастворимых соединений ТМ в почвах ЮВАО,
мг/кг**

Элемент	Среднее	Медиана	Минимум	Максимум	Ст. откл.
V	3,39	3,34	0,37	7,58	1,50
Cr	36,51	6,05	0,35	610,3	115,2
Mn	141,0	140,4	15,74	292,6	58,95
Co	0,93	0,73	0,16	4,29	0,86
Ni	7,19	2,74	1,24	84,85	15,46
Cu	40,13	16,30	1,58	343,3	67,42
Zn	359,8	92,56	2,19	1814	1031
Mo	0,38	0,34	0,28	0,87	0,12
Ag	0,11	0,02	0,00	3,25	0,54
Cd	1,60	0,52	0,14	23,58	4,33
Sb	0,25	0,20	0,13	0,82	0,13
Pb	33,02	24,60	1,09	137,2	32,64
Th	1,99	1,95	1,90	2,31	0,10
U	0,31	0,23	0,11	1,26	0,21

Таблица 5.8.

Содержание кислоторастворимых соединений ТМ в почвах ЮВАО, % от валового содержания

Элемент	Среднее	Медиана	Минимум	Максимум	Ст. откл.
V	22	23	2	37	7
Cr	29	27	2	59	14
Mn	58	63	7	80	17
Co	23	20	1	52	10
Ni	30	28	2	65	12
Cu	70	68	6	100	17
Zn	71	73	3	100	25
Mo	69	73	19	100	27
Ag	5	2	<1	100	16
Cd	95	100	61	100	9
Sb	22	22	11	48	9
Pb	73	75	7	100	19
Th	69	71	28	100	22
U	44	42	7	70	12

Содержание кислоторастворимых форм ТМ в почвах сильно варьирует от достаточно низких до очень высоких, в несколько раз превышающих ПДК для валового содержания. Однако такие крайне высокие концентрации не являются для почв ЮВАО характерными. На рисунке 5.3 показаны значения медианы, верхнего и нижнего квартиля а также максимальное и минимальное значения содержания ТМ в 1 н. азотнокислой вытяжке.

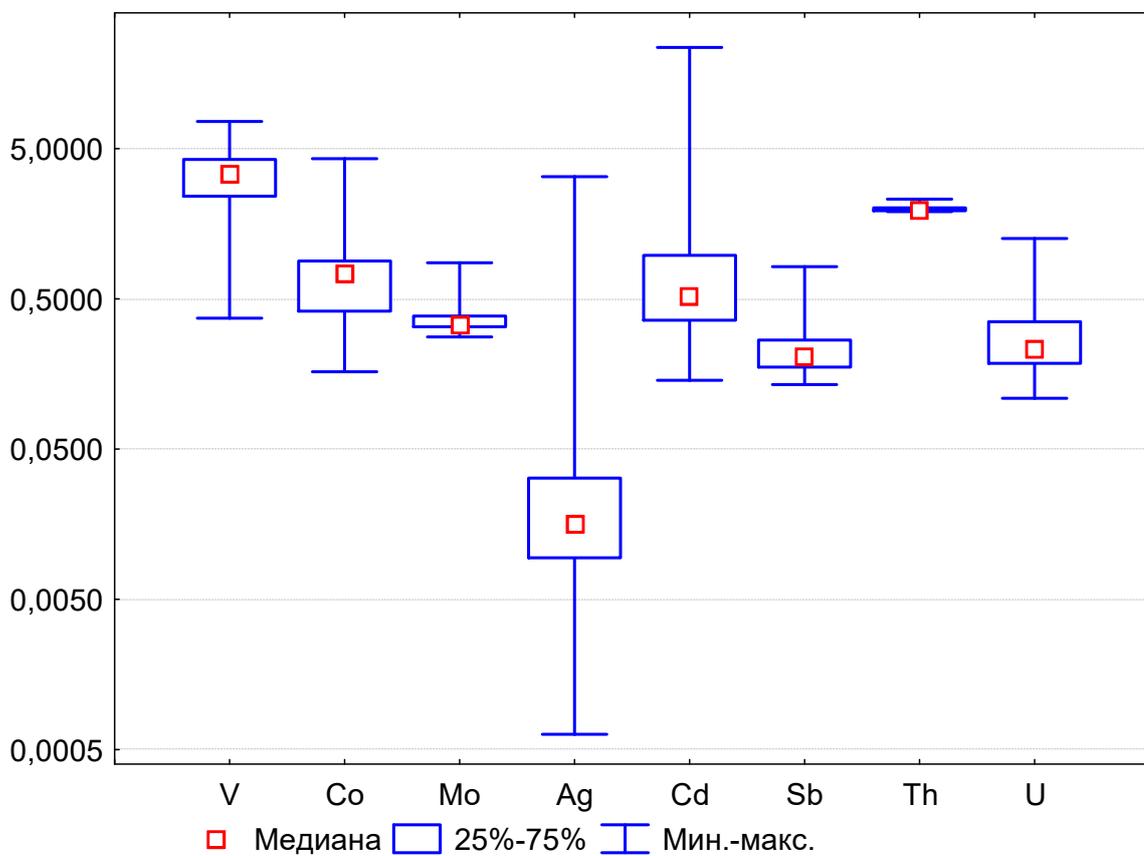
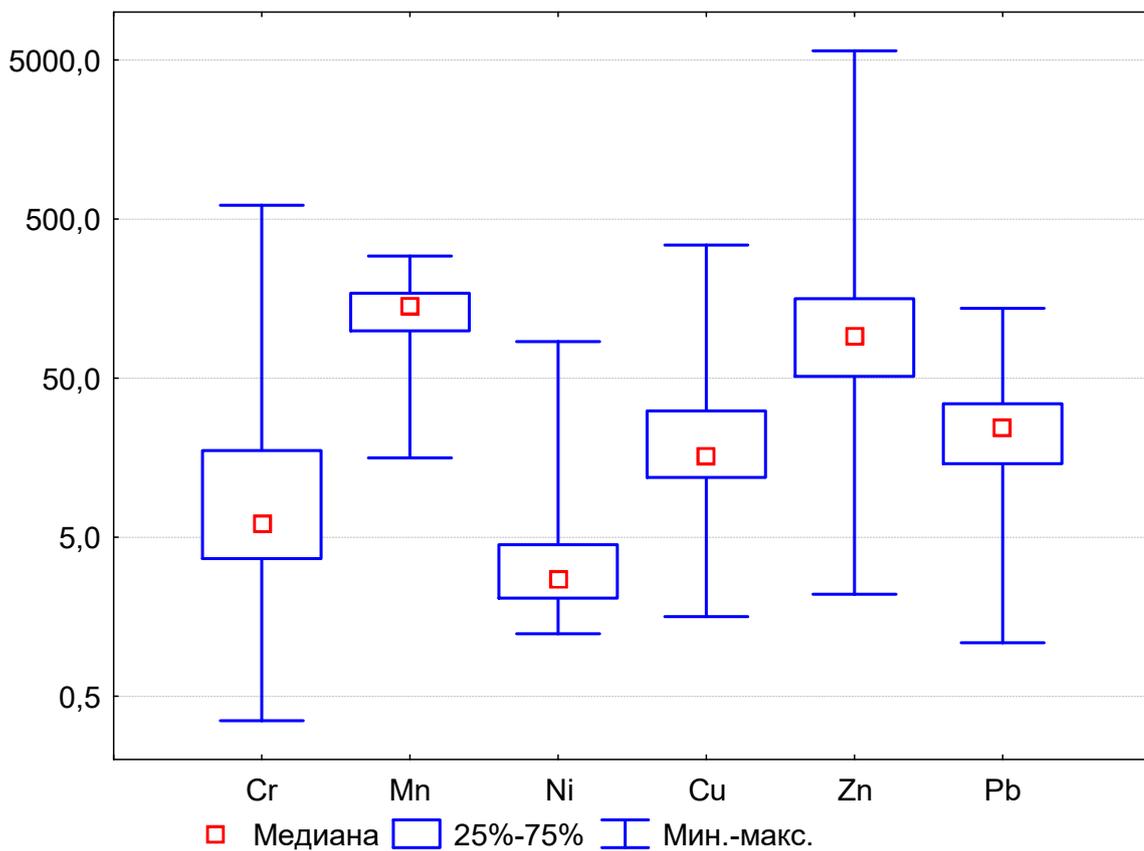


Рис. 5.3. Статистические параметры содержания кислоторастворимых форм ТМ в почвах ЮВАО, мг/кг

Видно, что медианное значение для большинства элементов не сильно отличается от минимального значения, и содержание ТМ в 75% случаев лежит в области сравнительно низких концентраций. Максимальное значение в несколько раз больше медианы, т.е. количество ТМ очень высоко только в отдельных точках. Например, для ванадия частотное распределение концентраций более равномерно и близко к нормальному, что говорит о низком уровне загрязнения почв этим элементом или об общегородском характере этого загрязнения.

Доля кислоторастворимых форм ТМ от валового содержания для разных элементов различна (таблица 5.8) и убывает в ряду: $Cd > Pb > Zn > Cu > Th$, $Mo > Mn > U > Ni > Cr > Co > Sb, V > Ag$. При этом для марганца, меди, цинка, молибдена, кадмия, свинца и тория средняя доля кислоторастворимых соединений составляет более 50%, а для остальных элементов (кроме серебра) – более 20%.

В некоторых случаях наблюдается превышение количества металлов, переходящих в 1 н. азотнокислую вытяжку, над их валовым содержанием, либо эти два показателя практически равны. Это является следствием высокого варьирования содержания металлов в исследуемых почвах и не должно расцениваться, как аналитическая ошибка. Действительно, по ГОСТ 17.4.303-85 «Почвы. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ», допустимая норма погрешности определения не должна превышать 30%. Данное условие во всех случаях соблюдается. Подобные результаты могут говорить лишь о том, что доля некоторых элементов, переходящих в 1 н. азотнокислую вытяжку, может быть очень высокой.

Определение кислоторастворимых форм ТМ показало, что большая группа химических элементов характеризуется высокой долей их извлечения из почв ЮВАО. Это, в совокупности с сильным варьированием и с высоким уровнем содержания кислоторастворимых форм, позволяет сделать вывод, что в почвах ЮВАО велика доля техногенных соединений марганца, меди, цинка, молибдена, кадмия и свинца. В меньшей степени почвы загрязнены ванадием, хромом, кобальтом, никелем и сурьмой.

Подвижные соединения ТМ в почвах. Информативными показателями загрязнения почв ТМ являются содержание подвижных соединений ТМ в почвах и доля подвижных форм от валового содержания. Полученные нами данные приведены в табл. 5.9 и 5.10. По степени извлечения подвижных форм соединений изученные ТМ в почвах ЮВАО составляют следующий ряд (таблица 5.10): кадмий > цинк >> марганец > свинец > никель > медь > кобальт > хром > ванадий.

Таблица 5.9.

Содержание подвижных форм ТМ в почвах ЮВАО, мг/кг

Элемент	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Медиана	0,23	1,35	79,64	0,22	1,75	3,21	88,86	0,81	6,67
Среднее значение	0,28	2,46	81,23	0,32	5,13	10,78	185,8	2,41	9,57
Максимум	0,62	14,97	172,4	1,17	65,35	121,2	1625	31,14	49,63
Минимум	0,08	0,46	33,65	0,13	0,41	0,59	15,06	0,22	1,26

Таблица 5.10.

Доля подвижных форм ТМ от валового содержания, %

Элемент	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Медиана	1,7	5,36	35,33	8,4	13,8	10,9	72,36	100	26,6
Среднее значение	1,9	5,54	35,65	8,4	18,7	14,2	72,48	98	26,0
Максимум	6,9	16,06	71,56	17,4	69,9	65,1	100,0	100	48,3
Минимум	0,2	0,44	10,15	1,5	5,8	3,3	16,87	68	6,77

Для гумусовых горизонтов незагрязнённых почв основных зональных типов, доля подвижных соединений в среднем составляет для хрома – 2,7%, никеля – 3,4%, меди – 2,8%, цинка – 3,1%, кадмия – 21,8%, свинца – 8,8%

(Пляскина, 2007). Видно, что подвижность соединений ТМ в почвах ЮВАО в несколько раз выше, особенно сильно это проявляется для цинка кадмия.

Анализ полученных результатов показал, что для хрома, марганца, кобальта, никеля, меди, цинка, кадмия и свинца существует тесная корреляционная зависимость между валовым содержанием и содержанием в 1 н. азотной вытяжке, а для никеля, меди, цинка, кадмия и свинца – также между валовым содержанием и количеством подвижных форм.

Сравнение полученных данных с ПДК подвижных форм ТМ показывает (табл. 5.11), что превышение ПДК подвижных форм наблюдается во многих случаях, причём количество случаев превышения ПДК подвижных форм превосходит число случаев превышения ПДК или ОДК для валового содержания ТМ. Трудности применения ОДК для оценки степени загрязнения ТМ городских почв мы уже обсудили выше. Оценка степени загрязнения ТМ по содержанию подвижных форм имеет ряд преимуществ. Известно, что различные ТМ обладают разной подвижностью, кроме того, подвижность ТМ в почве зависит от формы поступления элемента в почву, скорости трансформации его соединений, свойств почвы, интенсивности загрязнения. Более того, в большинстве случаев именно подвижность ТМ определяет их опасность для других компонентов биосферы. Нормируя содержание ТМ в почве по количеству их подвижных соединений, мы учитываем все эти факторы.

Таблица 5.11.

ПДК подвижных форм ТМ и доля проб с превышением ПДК

Элемент	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Pb
ПДК для подвижных форм, мг/кг	6	100	5	4	3	23	6
Доля проб с превышением ПДК, %	6	33	0	19	56	94	58

Таким образом, никель, медь, цинк, кадмий, свинец либо поступают в почву в виде более подвижных соединений, либо трансформируются в них

непосредственно в почве, что часто наблюдается при высоких уровнях загрязнения почв ТМ. Тогда как ванадий, кобальт и хром, как в техногенных выбросах, так и в почвах представлены в основном менее подвижными соединениями.

Нужно иметь в виду и то, что определение только лишь подвижных форм ТМ, без учёта валового содержания или других более прочно связанных форм соединений, не позволяет всесторонне оценить загрязнение, так как, являясь интенсивным показателем, содержание подвижных форм не даёт информации о запасе этих соединений в почве.

Фракционный состав соединений ТМ в почвах. Результаты определения фракционного состава соединений ТМ в почве и представлены в таблице 5.12 и рисунках 5.4 и 5.5.

Таблица 5.12.

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

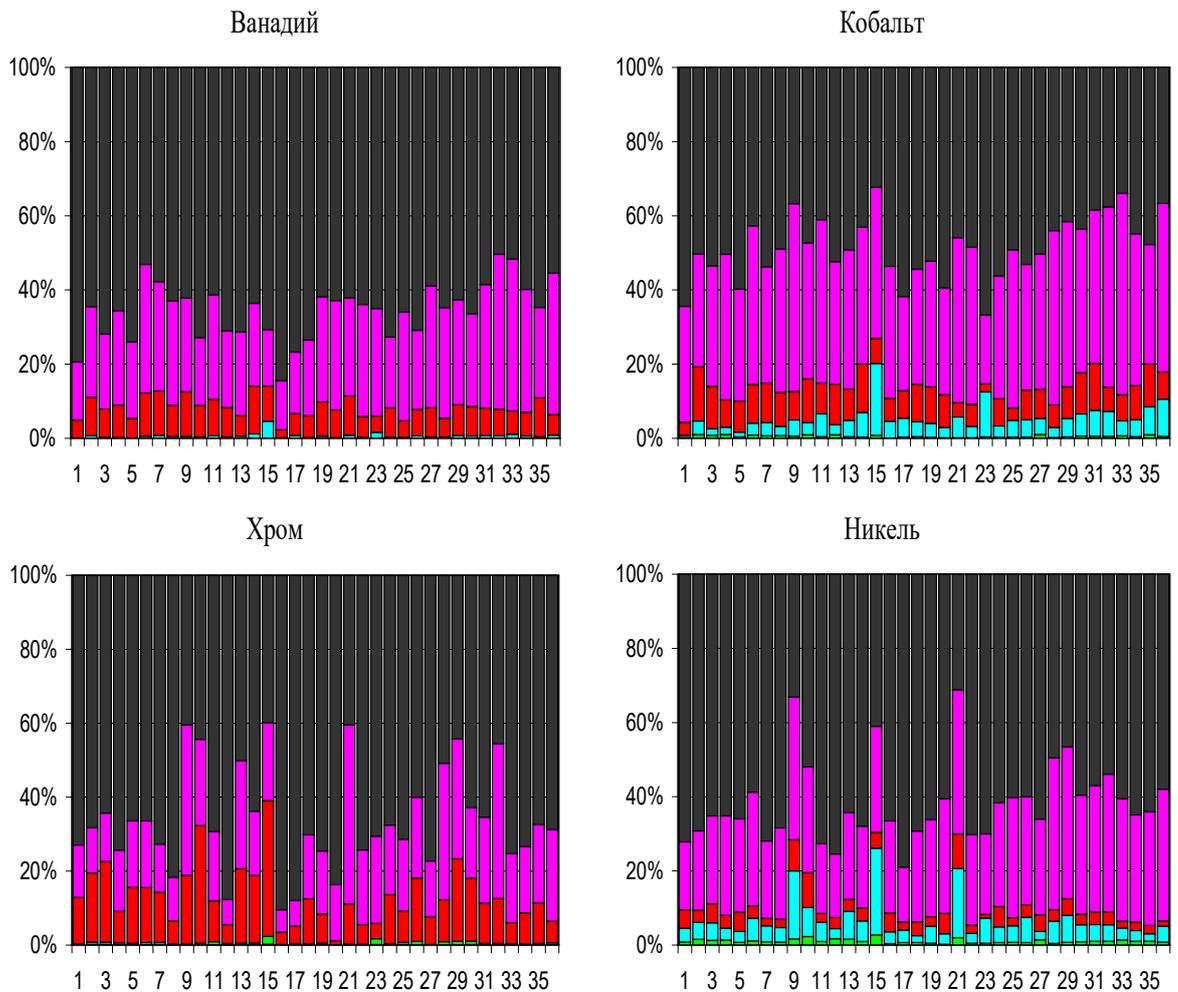
Таблица 5.12 (окончание).

Фракционный состав ТМ в почвах ЮВАО, % от суммы фракций

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

Исследованные элементы различаются по характеру взаимодействия с почвой. Состав соединений каждого ТМ зависит от многих факторов, в первую очередь от свойств самого элемента, а также от свойств почвы и уровня загрязнения. В целом, загрязнение почв ЮВАО V, Co, Cr и Ni выражено меньше, чем загрязнение Cu, Zn, Pb и Cd.

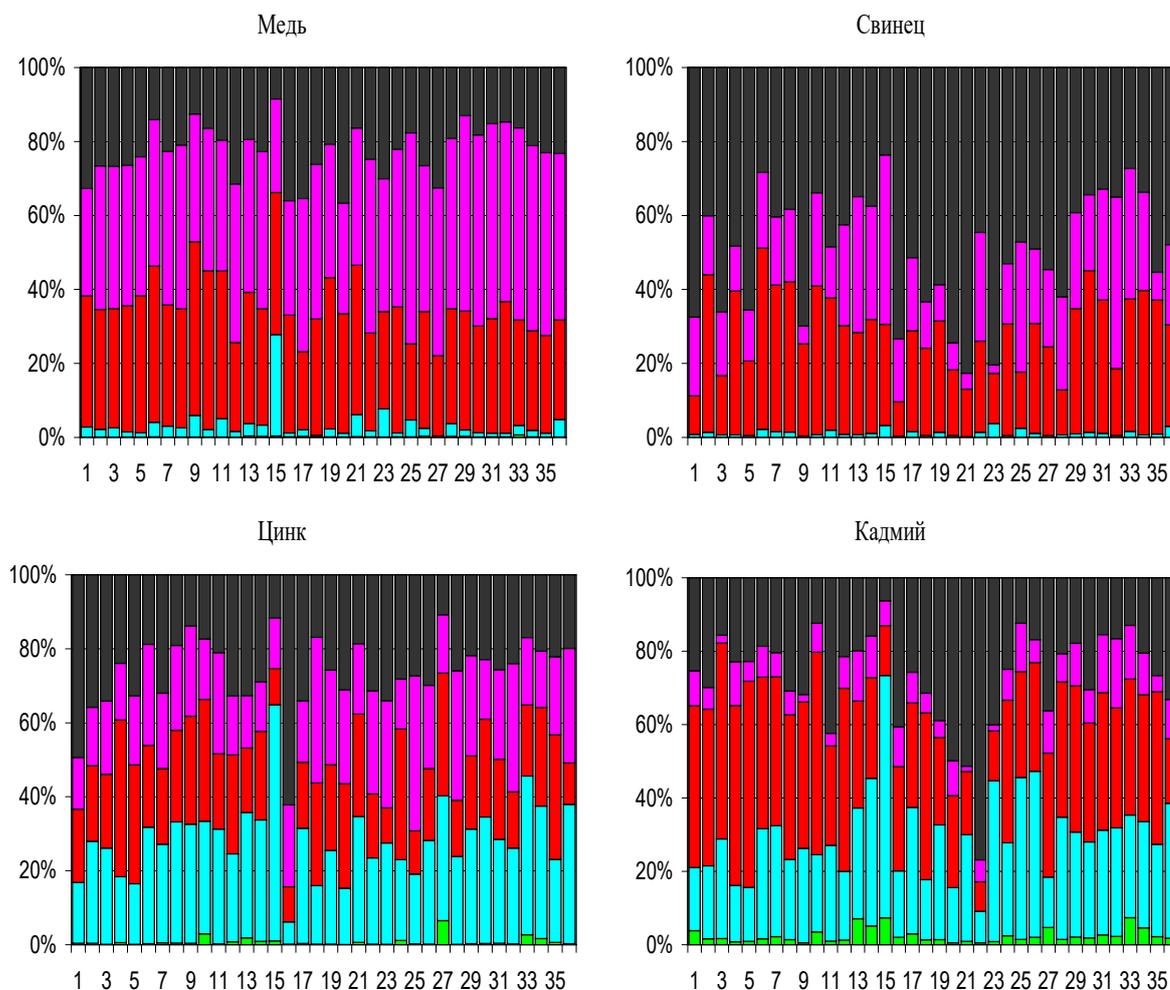
Для ванадия, кобальта, хрома и никеля велика доля соединений, прочно связанных с почвенными компонентами. Это ТМ в составе остаточной фракции и ТМ, связанные с железистыми минералами.



Условные обозначения:

- Остаточная фракция ТМ
 - ТМ, связанные с (гидр)оксидами Fe и Mn
 - ТМ, связанные с органическим веществом
 - Специфически сорбированные ТМ
 - Обменные катионы ТМ
- 1-36 Номера проб (см. табл. 2.3.)

Рис. 5.4. Фракционный состав соединений V, Co, Cr и Ni в почвах ЮВАО
(% от суммы фракций)



Условные обозначения:

- Остаточная фракция ТМ
- ТМ, связанные с (гидр)оксидами Fe и Mn
- ТМ, связанные с органическим веществом
- Специфически сорбированные ТМ
- Обменные катионы ТМ

1-36 Номера проб (см. табл. 2.3.)

Рис. 5.5. Фракционный состав соединений Cu, Pb, Zn и Cd в почвах ЮВАО
(% от суммы фракций)

Для V, Co и Ni более характерно взаимодействие с минеральной частью почвы, чем с органическим веществом. Доля ТМ, связанных с органическим веществом, составляет для ванадия и кобальта, в среднем, не более 10%, а для никеля – менее 5%. Доля хрома, связанного с органическим веществом, несколько больше и составляет около 10-20%. Доля ТМ, слабо связанных с почвенными компонентами (обменная и специфически сорбированная фрак-

ции ТМ), для ванадия и хрома очень низка, менее 3-5% и представлена в основном специфически сорбированными катионами. Для никеля и кобальта непрочно связанные с почвой ТМ также составляют порядка 10%, небольшая часть никеля присутствует в обменной форме.

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 аналогичен 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 цинка и кадмия является слабое закрепление этих металлов в почве, 20-40% этих ТМ находятся в непрочно поглощённом состоянии (в составе обменной и специфически сорбированной фракций). Обращает на себя внимание наибольшая для изученных нами ТМ доля обменной фракции кадмия. Доля цинка и кадмия в составе остаточной фракции составляет в среднем около 20-25%.

Ранее нами в модельном эксперименте было показано (Ладонин, Пляскина, 2003), что при увеличении техногенной нагрузки увеличивается не только абсолютное количество непрочно связанных с почвой фракций ТМ, но и их доля от валового содержания. Аналогичные данные получены и Лепнёвой (1987) по подвижным формам соединений ТМ в почвах г. Москвы. Однако в нашем исследовании ярко выраженного повышения относительной доли непрочно связанных с почвой фракций ТМ при увеличении загрязнения почв выявлено не было. Это говорит о том, что в целом уровень загрязнения исследованных почв ЮВАО далёк от критического и способность почв прочно связывать ионы ТМ исчерпана далеко не полностью.

Исследование почв ЮВАО, отличающихся друг от друга по своим свойствам и по содержанию ТМ, несмотря на в целом невысокий уровень загрязнения почв, позволило выявить некоторые особенности формирования фракционного состава ТМ. Так, в почвах с коэффициентом концентрации меди < 2 , доля меди, связанной с органическим веществом, меньше, чем при более

высоких уровнях загрязнения, а доля меди, связанной с железистыми минералами – больше. Таким образом, при поступлении меди из техногенных источников она преимущественно закрепляется в почве за счет взаимодействия с органическим веществом.

В почвах с наибольшим содержанием хрома, доля этого элемента, связанного с железистыми минералами, больше, чем при более низких уровнях загрязнения, а доля остаточной фракции меньше. То есть хром, в отличие от меди, при высоких уровнях загрязнения закрепляется в почве за счет взаимодействия с железистыми минералами, либо поступает в почву в составе соединений, растворимых в реактиве Тамма.

Различия между фракционным составом соединений ТМ в точках, относящихся к разным типам техногенных ассоциаций ТМ, могут зависеть сразу от нескольких факторов: концентрации ТМ, форм и интенсивности их поступления, влияния со стороны других ТМ. Влияние конкуренции со стороны других элементов рассмотрим на примере никеля.

В почвах с очень высоким содержанием почти всех исследованных нами ТМ (почвы №№ 9 и 21, см. табл. 2.3), доля специфически сорбированной фракции никеля выше, чем в других почвах, а доля никеля, связанного с остаточной фракцией, меньше. В данном случае это может являться отражением не только высокого содержания никеля (K_c 8-16), но и формы поступления этого элемента в почву, а также присутствия других ТМ в высоких концентрациях. При достаточно сильном загрязнении почв катионы различных ТМ начинают конкурировать между собой за взаимодействие с одними и теми же почвенными реакционными центрами (Ладонин, 2000; Пляскина, Ладонин, 2005), при этом доля непрочно связанных соединений ТМ может возрасти, что мы и наблюдаем в случае никеля. В почве №16 (см. табл. 2.3) с также высоким содержанием никеля, но с невысоким содержанием других ТМ, распределение этого элемента по фракциям не отличается от почв с меньшим его содержанием и характеризуется большей долей фракций, прочно связанных с почвой. В данном случае, из-за отсутствия конкуренции со стороны

элементов с большим сродством к почвенным компонентам, никель закрепляется более прочно.

5.3. Заключение

Почвы ЮВАО г. Москвы обладают специфическими свойствами, которые, с одной стороны, способствуют прочному закреплению ТМ, поступивших в почву при загрязнении, а с другой стороны, затрудняют оценку степени загрязнения с использованием принятых в России ОДК и ПДК.

Территория ЮВАО не подвержена интенсивному техногенному загрязнению от мощных стационарных источников, поэтому связь между содержанием в почве ТМ и характером использования территории не прослеживается. Несмотря на малую интенсивность поступления загрязняющих веществ на поверхность почвы, в ряде случаев нами зафиксированы высокие содержания в исследованных почвах целого ряда химических элементов. Среди них - V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Ag, Cd, Sb, Tl, Pb, Th, U, а также РЗЭ и ЭПГ, о которых будет сказано далее (см. гл. 8 и 9). Это связано, скорее всего, со случайными факторами и существованием общегородского уровня загрязнения от большого количества малоинтенсивных источников загрязнения, оказывающих совместное воздействие на почву.

Загрязнение почв ЮВАО ТМ носит ярко выраженный полиэлементный характер.

Отличительной особенностью загрязнения почв ЮВАО г. Москвы является высокая доля кислоторастворимых форм соединений ТМ, присутствие которых связано с техногенным загрязнением. Это особенно ярко проявляется для марганца, меди, цинка, молибдена, кадмия и свинца и в меньшей степени для ванадия, хрома, кобальта, никеля и сурьмы.

Содержание подвижных форм соединений ТМ в почвах ЮВАО также велико, особенно это касается кадмия, цинка, марганца, свинца, никеля и меди.

Использование метода последовательных селективных вытяжек показало, что в наибольшей степени техногенное загрязнение привело к изменению

фракционного состава меди, цинка, свинца и кадмия, в меньшей степени - ванадия, кобальта хрома и никеля. Для всех исследованных ТМ наблюдается превышение количества кислоторастворимых форм над суммой выделенных фракций. Это является следствием присутствия в почве труднорастворимых техногенных соединений ТМ и продуктов их трансформации.

Несмотря на превышение ПДК по валовому содержанию и по содержанию подвижных форм ТМ, наблюдаемое для различных элементов, в целом уровень загрязнения ТМ почв ЮВАО нельзя охарактеризовать как критический, так как по результатам определения фракционного состава ТМ способность почв к прочному удерживанию ТМ не исчерпана.

Статистический анализ полученных результатов показал, что в ряде случаев имеется связь между фракционным составом ТМ и свойствами почв, влияющими на их закрепление. Из-за в целом не высокого уровня загрязнения почв ЮВАО эта связь слабо выражена. То же самое можно сказать и о влиянии одних ТМ на поглощение почвой других ТМ при полиэлементном загрязнении.

Глава 6. Формы соединений ТМ в почвах зоны воздействия Череповецкого металлургического комбината

6.1. Особенности загрязнения ТМ почв исследуемой территории

Череповецкий промышленный район (Вологодская обл.) является территорией, испытывающей сильное техногенное воздействие. Основными источниками аэротехногенного загрязнения являются предприятия ОАО «Северсталь», ОАО «Северстальметиз», ОАО «Аммофос», ОАО «Череповецкий Азот», МУП «Теплоэнергия». Загрязнение ТМ почв данного района неоднократно изучалось. Зафиксировано увеличение содержания в поверхностном слое почв вблизи источников загрязнения целого ряда химических элементов (Водяницкий и др., 1995; Водяницкий, 2009). Однако, изучение содержания в почвах максимально возможного набора элементов ввиду низкого уровня развития методов химического анализа до настоящего времени не проводилось. Отсутствие информации о содержании в почвах исследуемого района многих химических элементов не даёт нам возможность в полной мере оценить особенности и степень воздействия техногенного загрязнения на окружающую среду и является, по образному выражению В. Б. Ильина, типичным примером «теневого экологии».

Цель данного исследования – выявить и изучить особенности загрязнения почв, находящихся на различном расстоянии от ЧерМК, максимально возможным при использовании метода ИСП-МС набором ТМ.

Задачи исследования: 1. Изучить основные химические свойства почв зоны воздействия ЧерМК. 2. Изучить валовое содержание ТМ в почвах. 3. Изучить содержание кислоторастворимых форм ТМ в почвах. 4. Изучить фракционный состав ТМ методом последовательного фракционирования. 5. 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.

Среди определённых нами элементов – основной компонент техногенных выбросов на исследуемой территории (Fe), традиционно широко изучаемые ТМ (V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, Sn, Pb), металлоиды (As, Se, Sb, Te), редко изучаемые металлы, не относящиеся к ТМ (Sc, Ti) и относящиеся к ним (Y, Zr, Nb, Ag), редкоземельные элементы, включая Sc, Y, лантаноиды (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), редкие *p*-элементы (Hf, Ta, W, Re, Au, Tl), ЭПГ (Ru, Rh, Pd, Ir, Pt) и актиноиды Th и U. Все анализы выполнены в двухкратной повторности, далее приведены средние значения. Результаты определения лантаноидов и ЭПГ будут представлены и обсуждены далее в главах 8 и 9.

6.2. ТМ в почвах зоны воздействия ЧерМК

Валовое содержание ТМ. Анализ полученных результатов (табл. 6.2) показывает, что исследуемые почвы подвержены загрязнению значительно большим набором химических элементов, чем считалось ранее. Однако, судя по изменению валового состава почв разных разрезов, 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 этилированного бензина, применявшегося ранее (см. далее главу 7). На расстоянии до 2 км от источника загрязнения (в первых двух разрезах) наблюдается существенное увеличение содержания в почве не только традиционных Fe, Zn, Cd, Sn, Pb, но и таких малоизученных элементов, как Sc, Sb, Te и Ta. Для Sc, Fe, Zn, Pb характерно проникновение вглубь почвенного профиля до горизонта В или С, связанное с техногенным воздействием.

Таблица 6.2.

Валовое содержание элементов в исследуемых почвах, мг/кг

Разрез	Горизонт	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Ч1	U	14,70*	2756**	142,20	246,60	2094	125780	15,14	58,67	84,03	1235
Ч2	A	10,60	3943	65,36	81,72	550	28840	9,91	19,72	21,57	202,4
	B	10,99	4197	65,79	74,92	469	24760	9,98	19,16	15,09	90,99
	C	8,17	3225	53,31	66,04	348	16710	7,36	16,43	11,41	39,67
Ч3	A	5,83	4366	59,90	76,91	364	19200	10,67	19,53	15,79	60,87
	B	7,29	3994	59,27	71,45	365	17940	9,91	21,22	14,48	61,44
	C	8,40	4161	54,94	64,86	283	15230	7,40	15,60	12,95	38,46
Ч4	A	6,51	2910	59,80	67,78	447	19500	10,12	18,46	14,81	53,43
	B	8,35	3720	63,98	70,02	416	19730	8,83	17,71	13,22	37,63
	C	8,98	3863	60,54	69,33	422	17920	8,26	15,58	12,02	41,51
Ч5	A	8,06	4092	59,20	77,90	453	16680	9,28	25,15	13,59	54,64
	B	8,52	4672	60,19	82,90	390	16510	8,62	18,89	13,64	39,30
	C	8,97	3836	63,78	80,46	310	16620	8,81	14,73	12,82	41,22

Таблица 6.2 (продолжение).

Валовое содержание элементов в исследуемых почвах, мг/кг

Раз-рез	Гори- зонт	As	Se	Y	Zr	Nb	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb
Ч1	U	9,63	3,55	14,02	114,8	14,07	2,48	1,19	7,75	6,82	3,34
Ч2	A	7,27	1,79	14,42	240,4	10,83	1,73	1,58	0,90	2,14	0,97
	B	8,12	1,47	15,38	238,7	10,85	0,84	1,89	0,24	1,49	0,60
	C	7,05	1,35	12,05	251,3	9,82	0,81	2,37	0,18	1,30	0,64
Ч3	A	7,90	1,42	13,57	248,1	10,74	0,57	1,32	0,38	1,28	0,56
	B	7,13	1,49	12,82	233,8	10,82	0,63	1,19	0,32	1,33	0,60
	C	6,31	1,78	11,04	243,0	10,16	0,74	1,00	0,15	1,39	0,61
Ч4	A	5,19	1,53	13,13	206,0	9,87	0,53	2,98	0,39	1,13	0,43
	B	5,22	1,49	12,64	205,8	9,56	0,59	1,76	0,18	1,16	0,53
	C	5,57	1,64	12,46	266,1	10,03	0,60	1,28	0,11	1,21	0,60
Ч5	A	4,98	1,74	13,11	265,1	10,75	0,45	2,52	0,23	1,13	0,44
	B	6,44	1,86	12,49	262,9	11,47	0,67	2,29	0,16	1,17	0,57
	C	5,09	2,04	12,51	264,5	10,44	0,77	2,42	0,15	1,27	0,60

Таблица 6.2 (окончание).

Валовое содержание элементов в исследуемых почвах, мг/кг

Разрез	Горизонт	Te	Hf	Ta	W	Re	Au	Tl	Pb	Th	U
Ч1	U	4,68	1,07	7,79	11,75	0,18E-03	0,82E-03	0,30	218,30	2,36	1,31
Ч2	A	2,14	1,10	4,87	3,59	0,20E-03	0,52E-03	0,32	34,47	1,97	1,42
	B	0,79	1,21	2,03	2,32	0,24E-03	0,45E-03	0,31	20,03	2,14	1,45
	C	0,33	1,55	2,57	1,72	0,25E-03	0,31E-03	0,32	11,43	2,16	1,51
Ч3	A	0,19	0,81	2,06	4,20	0,21E-03	0,33E-03	0,30	19,69	2,05	1,48
	B	0,06	1,34	2,24	3,73	0,28E-03	0,35E-03	0,31	16,73	1,88	1,31
	C	0,06	1,56	3,04	2,36	0,35E-03	0,40E-03	0,33	15,95	1,78	1,36
Ч4	A	0,08	0,99	2,11	3,16	0,20E-03	0,26E-03	0,26	15,30	1,73	1,18
	B	0,07	1,06	2,36	2,45	0,36E-03	0,35E-03	0,29	12,16	1,58	1,16
	C	0,06	1,44	2,86	2,03	0,39E-03	0,39E-03	0,32	10,93	1,89	1,25
Ч5	A	0,07	1,18	2,15	3,27	0,25E-03	0,36E-03	0,30	13,27	2,15	1,50
	B	0,06	1,64	2,52	2,69	0,31E-03	0,38E-03	0,32	14,99	2,18	1,59
	C	0,05	1,88	2,58	2,60	0,34E-03	0,44E-03	0,34	11,05	2,25	1,49

Примечания: * - существенное увеличение содержания элемента по сравнению с разрезами Ч4 и Ч5.

** - существенное уменьшение содержания элемента по сравнению с разрезами Ч4 и Ч5.

Почва разреза Ч1, классифицированная нами как индустрисем, 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. Необходимо обратить особое внимание на содержание железа в слое 0-20 см, достигающее 12,5% от массы почвы. Естественно, этот элемент является основным компонентом выбросов предприятия черной металлургии и по интенсивности поступления на поверхность почв вблизи источника загрязнения значительно превосходит остальные металлы. В веществе техногенных выбросов железо, вероятно, сосредоточено в частицах крупного размера и представлено частицами оксидов. Это приводит как к ограничению распространения железа на большое расстояние от источника загрязнения (вследствие гравитационного осаждения), так и затруднению его перемещения вглубь почвенного профиля (вследствие ограничения возможностей механической миграции крупных частиц).

Из-за очень большого увеличения содержания железа в почве разреза Ч1 наблюдается интересное явление «техногенного разбавления», то есть уменьшения содержания в этой почве ряда элементов. Это относится к таким элементам, как Ti и Zr. Вероятно, их содержание в техногенных выбросах ниже, чем в незагрязненной почве, что приводит к уменьшению их содержания в почве за счёт разбавления почвенной массы большим количеством техногенного материала.

Содержание кислоторастворимых форм ТМ. Для более точного выявления химических элементов, поступающих в почву с газопылевыми выбросами ЧерМК, мы изучили степень извлечения элементов 1 н. азотной кислотой. В настоящее время выявлены закономерности извлечения из почв кислоторастворимых форм соединений ограниченного набора «обычных» ТМ (Ладонин, Карпухин, 2011). С другой стороны, практически отсутствуют сведения об извлекаемости из почв многих других химических элементов, отно-

сящихся к группе ТМ. Почвы исследуемой территории, загрязняемые очень большим набором химических элементов, поступающих на поверхность в виде труднорастворимых соединений (оксидов), как нельзя лучше подходят для проверки возможности выявления особенностей техногенного загрязнения по содержанию кислоторастворимых форм соединений.

В таблице 6.3 приведено содержание в почвах кислоторастворимых форм элементов, извлекаемых 1 н. HNO_3 или HCl , выраженное в процентах от валового содержания. Все изученные нами элементы по изменению степени их извлечения кислотой из горизонтов А слабозагрязненных и фоновых почв (разрезы ЧЗ-Ч5) можно разделить на четыре группы (табл. 6.4).

Элементы, относимые нами к первым двум группам, традиционно рассматриваются, как относительно малоподвижные в нейтральных и слабокислых почвах. Исключение составляет никель, степень извлечения которого может быть значительно больше (Ладонин, Карпухин, 2011).

При техногенном воздействии, предполагающем поступление в почву соединений ТМ, отличающихся по своим свойствам от унаследованных от почвообразующих пород, изменение степени извлечения ТМ неизбежно. Обычно в литературе отмечают увеличение степени извлечения, объясняемое легким растворением в кислоте оксидов и сульфидов многих элементов (Методические рекомендации..., 1981). Результаты нашего исследования показывают, что, возможна и обратная ситуация. Кроме того, степень извлечения кислоторастворимых форм различных ТМ сильно варьирует. В таблице 6.5 приведены данные по изменению степени извлечения ТМ в зависимости от уровня техногенного воздействия. В соответствии с этим исследованные элементы разделены нами на четыре группы.

Таблица 6.3.

Содержание кислоторастворимых форм элементов, в % от валового содержания

Разрез	Горизонт	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Ч1	A	14,31 ¹	9,06	33,26	8,79	53,49	5,04	16,78	22,02	25,17	34,81
Ч2	A	3,43	1,35	9,76	2,27	46,76	6,28	18,38	11,53	24,55	27,42
	B	2,65	0,99	6,59	1,73	28,30	5,86	12,85	6,84	21,27	10,44
	C	3,13	0,85	3,49	1,02	15,69	3,79	7,92	4,49	11,38	5,68
Ч3	A	5,00	0,83	8,05	1,20	29,43	7,02	7,54	5,26	18,67	11,43
	B	4,06	0,96	7,98	1,26	22,84	7,83	7,48	4,38	16,97	4,63
	C	3,13	0,67	3,77	0,97	11,51	4,36	5,66	3,70	9,07	3,01
Ч4	A	4,53	1,65	8,54	1,69	17,45	7,03	6,46	4,30	20,13	18,37
	B	5,29	0,97	4,10	1,95	18,52	5,61	6,68	5,75	9,98	5,92
	C	4,80	1,53	4,88	2,03	18,15	6,12	6,05	7,09	10,48	5,76
Ч5	A	1,99	0,70	5,74	1,04	19,99	7,01	9,79	3,16	8,78	5,21
	B	1,64	0,60	5,02	1,03	14,79	6,09	6,70	2,56	7,40	3,03
	C	3,08	0,24	3,89	0,98	19,96	5,96	2,04	3,49	8,24	3,06

Таблица 6.3 (продолжение).

Содержание кислоторастворимых форм элементов, в % от валового содержания

Разрез	Горизонт	As	Se	Y	Zr²	Nb²	Mo²	Ag	Cd	Sn²
Ч1	A	27,20	80,29	25,40	1,16	3,04	11,19	0,37	58,61	4,43
Ч2	A	12,91	7,39	19,73	0,22	0,46	8,80	0,61	60,73	0,63
	B	10,56	9,17	18,43	0,23	0,25	4,57	0,25	49,81	0,71
	C	8,23	7,78	10,66	0,15	0,14	2,57	0,27	20,12	0,34
Ч3	A	8,54	8,79	13,15	0,12	0,16	4,89	0,26	39,13	0,67
	B	9,49	9,13	14,86	0,14	0,16	2,88	0,46	25,11	0,49
	C	6,78	7,92	11,45	0,11	0,18	1,43	0,42	22,68	0,34
Ч4	A	8,48	9,93	7,11	0,18	0,20	3,86	0,20	51,41	0,50
	B	8,64	9,05	9,92	0,17	0,18	2,45	0,37	23,13	0,48
	C	8,26	6,28	9,88	0,11	0,22	1,77	0,59	22,42	0,33
Ч5	A	9,04	6,67	9,46	0,14	0,10	2,54	0,33	23,10	0,43
	B	6,83	5,38	9,94	0,17	0,12	1,32	0,38	22,35	0,41
	C	9,27	6,86	8,23	0,12	0,14	2,35	0,32	21,59	0,27

Таблица 6.3 (окончание).

Содержание кислоторастворимых форм элементов, в % от валового содержания

Разрез	Горизонт	Sb ²	Te ²	Hf ²	Ta ²	W ²	Re ²	Au ²	Tl	Pb	Th	U
Ч1	А	5,32	0,75	4,17	4,93	0,63	3,55	1,76	2,39	93,77	9,62	25,30
Ч2	А	2,28	0,30	2,06	2,31	0,35	3,07	1,05	1,33	58,75	3,60	13,59
	В	2,30	0,55	1,90	3,45	0,34	1,65	0,93	1,44	38,22	3,69	13,10
	С	0,95	1,43	1,27	2,33	0,35	1,75	1,15	0,98	18,43	3,57	12,82
Ч3	А	2,87	2,03	1,63	6,15	0,24	2,58	0,99	1,21	35,84	3,49	12,16
	В	2,23	4,76	1,07	4,25	0,24	1,59	1,19	1,39	30,64	2,72	10,69
	С	1,02	4,65	0,77	3,36	0,23	1,25	0,66	0,75	9,69	2,39	8,07
Ч4	А	1,94	4,10	3,42	6,38	0,24	2,02	0,96	1,30	45,70	3,57	13,78
	В	0,71	4,76	3,28	5,60	0,27	1,10	0,92	1,19	15,96	3,90	12,94
	С	0,68	4,52	1,32	4,66	0,28	0,77	1,03	1,53	15,85	2,74	10,70
Ч5	А	2,29	3,92	2,30	5,73	0,24	1,20	1,11	1,39	25,06	2,82	9,35
	В	1,39	3,85	1,25	4,73	0,27	0,80	1,12	0,90	19,85	2,75	9,16
	С	0,44	3,86	1,01	5,53	0,28	0,58	0,76	1,63	11,67	3,02	10,76

Примечания: ¹ - существенное увеличение степени извлечения элемента по сравнению с разрезами 4 и 5.

² - 1 н. HCl - вытяжка.

Таблица 6.4.

Степень извлечения кислоторастворимых форм элементов (% от валового содержания) из горизонтов А слабозагрязнённых почв ЧЗ-Ч5

Группа	Степень извлечения	Элементы
1	< 1%	Zr, Nb, Ag, Sn, W
2	1-5%	Ti, Cr, Ni, Mo, Sb, Te, Hf, Ta, Re, Au, Tl, Th
3	5-10%	V, Fe, Co, As, Se, Y,
4	>10%	Mn, Cu, Zn, Cd, Pb, U

Таблица 6.5.

Изменение степени извлечения ТМ 1 н. HNO₃ в зависимости от уровня техногенного воздействия

Статистически значимое увеличение степени извлечения		Отсутствие значимого изменения степени извлечения
В разрезах Ч1 и Ч2	В разрезе Ч1	
V, Cr, Mn, Co, Ni, Zn, As, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Re, Pb	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	Fe, Ta, Au

Fe, Ta и Au не имеют значимых различий в степени извлечения кислотой в зависимости от расстояния до источника загрязнения и степень их извлечения из почвы не превышает 10%. Однако, по результатам валового анализа (табл. 6.2) количество этих элементов увеличивается вблизи источника (особое внимание обращаем на железо!). Вероятно, поступление этих элементов в почву при загрязнении происходит в виде таких техногенных соединений, растворимость которых в кислоте не отличается от растворимости природ-

ных соединений. Соответственно, использование кислотной вытяжки для выявления техногенных соединений Fe и Au недостаточно неинформативно.

Для остальных элементов мы наблюдаем заметное увеличение степени их извлечения кислотой (табл. 6.5), причём эти изменения могут быть более выраженными, чем изменения валового содержания.

Таким образом, совместное использование данных по валовому содержанию и содержанию кислоторастворимых форм соединений ТМ позволяет точнее выделить те элементы, которые содержатся в составе загрязняющих почву техногенных соединений. Если определить точное количество техногенных соединений ТМ по степени их извлечения 1 н. кислотой возможно не всегда и не для всех элементов, то увеличение степени извлечения кислоторастворимых форм ТМ из почв, расположенных на разном расстоянии от источника загрязнения, может служить хорошим качественным критерием наличия загрязнения.

Фракционный состав ТМ. Исследованные почвы, расположенные в зоне воздействия газо-пылевых выбросов ЧерМК, испытывают загрязнение гораздо большим количеством химических элементов, чем это считалось ранее. Это приводит к увеличению экологических рисков на исследуемой территории и требует дальнейших более детальных исследований распределения ТМ по формам соединений.

Фракционный состав соединений V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Y, Mo, Ag, Sb, Pb, Th, U в верхних горизонтах разрезов Ч1-Ч5 приведён на рис. 6.2-6.5. На этих рисунках представлено абсолютное содержание фракций в мг/кг почвы, а также процентные доли фракций от их суммы. Первый способ представления результатов позволяет лучше оценить изменение содержания каждой фракции в зависимости от расстояния от источника загрязнения, тогда как второй способ позволяет нагляднее отразить изменения во взаимодействии элементов с почвенными компонентами при разной степени техногенного воздействия. На рисунках приведены средние значения, рассчитанные по четырём повторностям

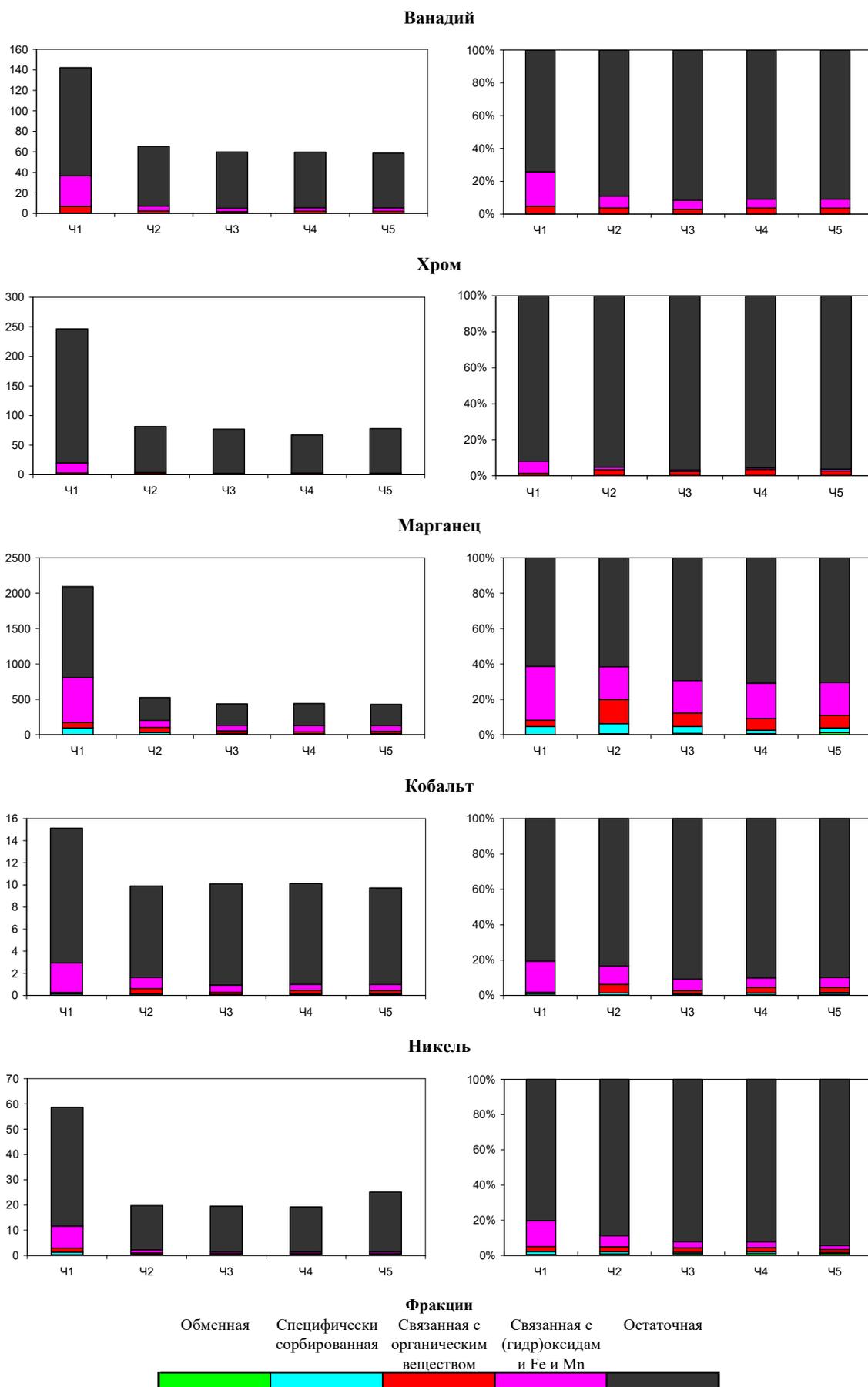


Рис. 6.2. Фракционный состав V, Cr, Mn, Co и Ni в почвах зоны воздействия ЧерМК. Слева – мг/кг, справа - % от суммы фракций.

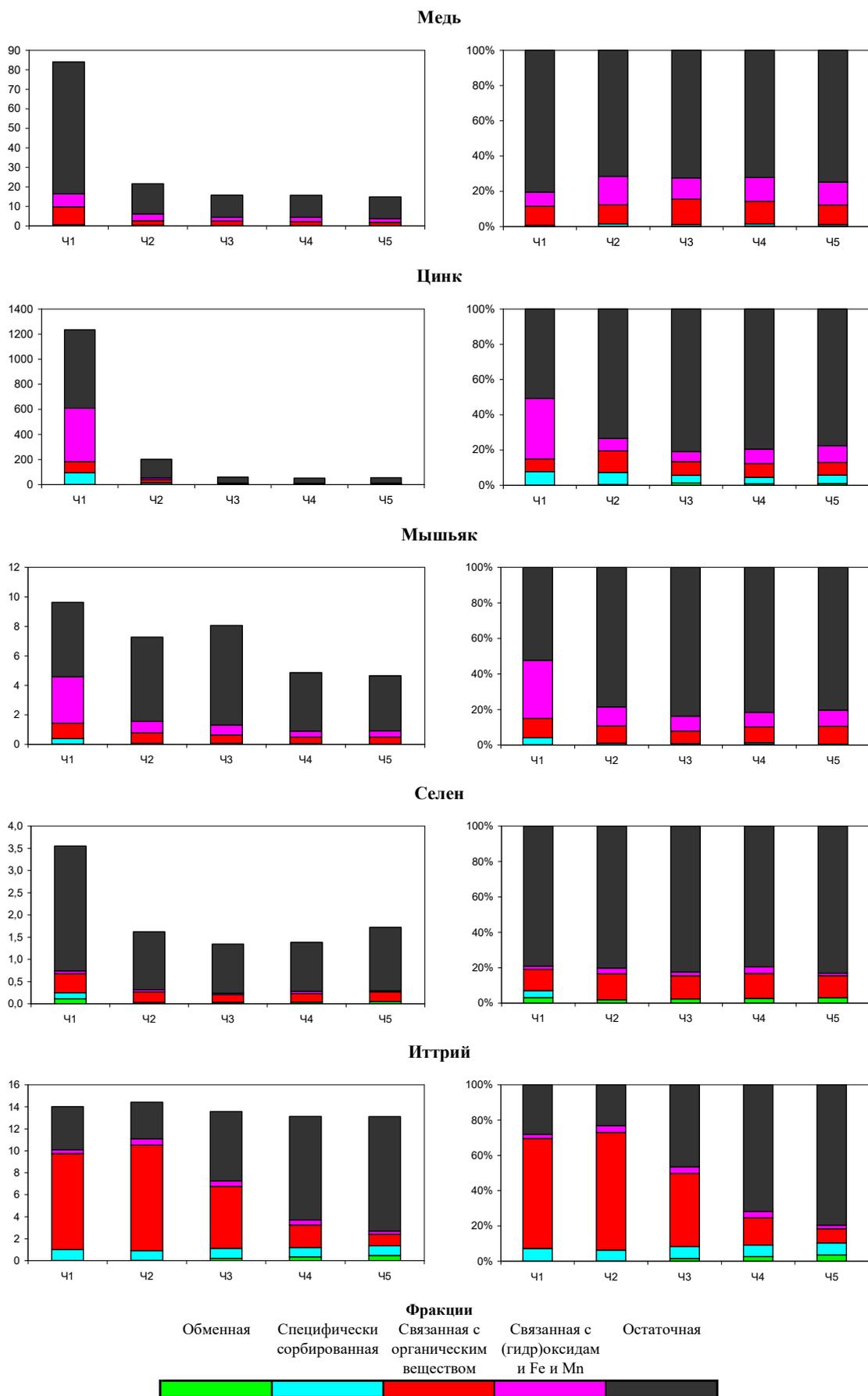


Рис. 6.3. Фракционный состав Cu, Zn, As, Se и Y в почвах зоны воздействия ЧерМК. Слева – мг/кг, справа - % от суммы фракций.

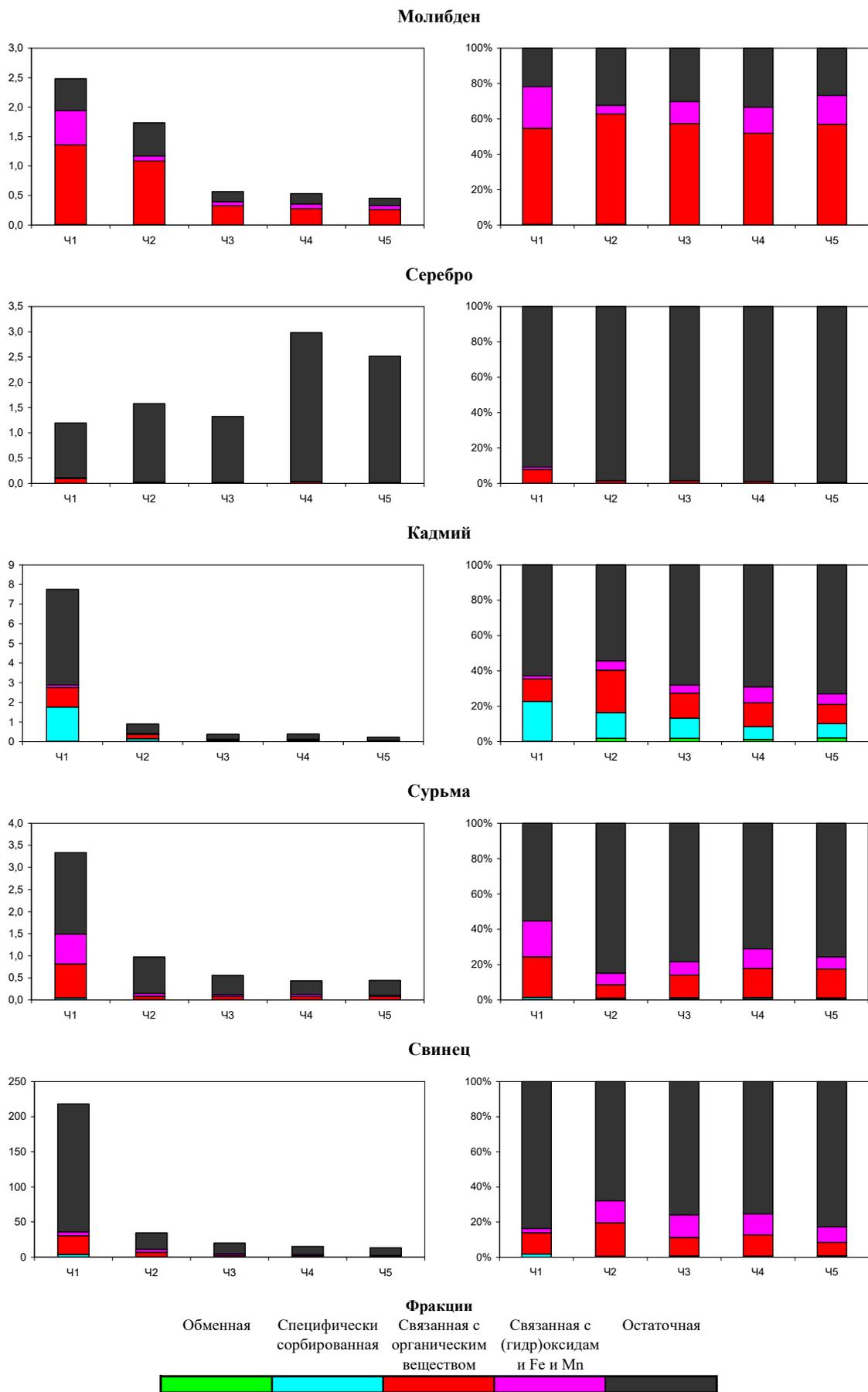


Рис. 6.4. Фракционный состав Mo, Ag, Cd, Sb и Pb в почвах зоны воздействия ЧерМК. Слева – мг/кг, справа - % от суммы фракций.

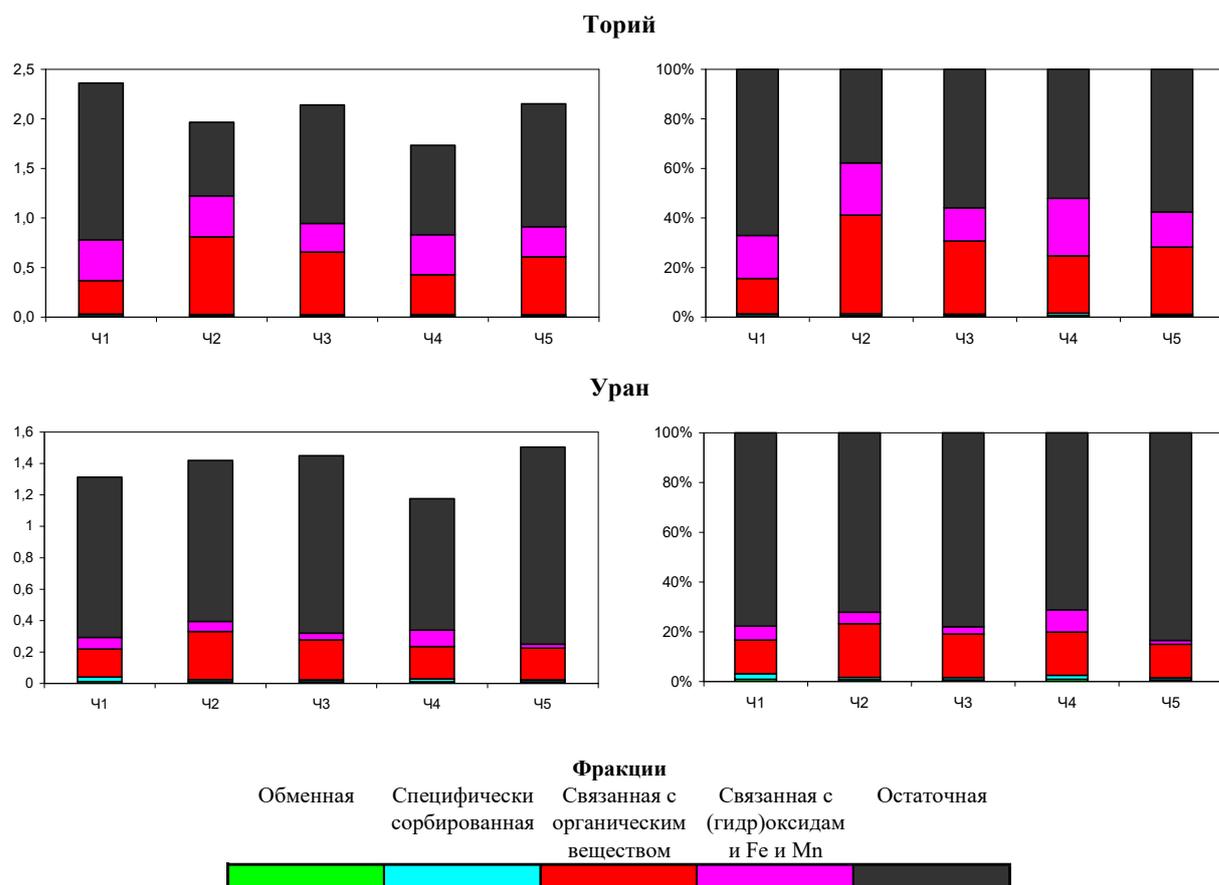


Рис. 6.5. Фракционный состав Th и U в почвах зоны воздействия ЧерМК. Слева – мг/кг, справа - % от суммы фракций.

Сравнение результатов определения фракционного состава ТМ в почвах разрезов Ч1-Ч5 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 (разрезы Ч1 и Ч2), что в сумме даёт заметное увеличение валового содержания элементов, (см. табл. 6.2. Для мышьяка это увеличение выражено в меньшей степени, а для таких элементов, как Y, Ag, Th и U какие-либо изменения фракционного состава в зависимости от расстояния до источника загрязнения не заметны на фоне варьирования, носящего либо случайный характер, либо связанного с незначительными изменениями состава почвообразующих пород.

Сравнивая между собой фракционный состав отдельных элементов, можно выявить несколько закономерностей. 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 оста-

точной фракции в одну группу можно объединить V, Cr, Mn, Co и Ni (рис. 6.2). Эти элементы, с одной стороны обладают в почвах близкими свойствами, а с другой – обычно сопутствуют железу как в геохимическом смысле, так и при его производстве. Таким образом, наблюдаемое увеличение содержания этих элементов в почвах вблизи ЧерМК является прямым следствием производственной деятельности этого предприятия.

Фракционный состав этих элементов говорит нам о том, что в целом они достаточно малоподвижны, так как содержание и доли наименее прочно связанных с твёрдофазными почвенными компонентами обменной и специфически сорбированной фракций незначительно (за исключением Mn). Также обращает на себя внимание тот факт, что содержание фракции, связанной с (гидр)оксидами Fe и Mn не так велико, как можно ожидать, исходя из специфики данного источника загрязнения. Предполагается, что металлы, присутствующие в газо-пылевых выбросах ЧерМК, находятся в основном в виде оксидов, причём основную массу составляет оксид железа. Если оксид железа легко растворим в реактиве Тамма благодаря его восстановительным свойствам, то растворение в слабокислом растворе оксалатного буфера V, Cr, Co и Ni, входящих в состав железной руды в качестве примесей, затруднено. Это и приводит к тому, что в наиболее загрязнённых почвах доля фракции, связанной с (гидр)оксидами Fe и Mn, будет занижена, а доля остаточной фракции, содержащей так и не растворённые при последовательном фракционировании техногенные оксиды, будет завышена. Отсутствие в методе последовательного фракционирования сильноокислого экстрагирующего раствора не позволяет в полной мере выделить из почвы техногенные соединения ТМ. В этой ситуации данные по содержанию кислоторастворимых форм ТМ (табл. 6.3, 6.4, 6.5) позволяют получить более полную информацию об особенностях загрязнения почв большим количеством элементов.

Цинк по своему фракционному составу (рис. 6.3) отличается от рассмотренных выше элементов большей долей специфически сорбированной и связанной с органическим веществом фракций. Так как одним из видов продук-

ции ЧерМК является оцинкованный прокат (официальный сайт ЧерМК www.severstal.ru/about), высокое содержание цинка в почвах вблизи источника загрязнения вполне ожидаемо. Действительно, по интенсивности поступления в почву этот элемент уступает только лишь железу. Цинк, как и марганец, отличается сложным поведением в почве, что отражается в характерном фракционном составе этих элементов – наряду с преобладанием фракций, прочно связанных с почвенными компонентами, мы наблюдаем и относительно высокую долю специфически поглощённой, а в ряде случаев – и обменной фракции. Подобные данные мы получили и при изучении почв ЮВАО г. Москвы.

Поступление цинка с выбросами ЧерМК, хотя и приводит к превышению ПДК в почве разреза Ч1, тем не менее не является критическим, так как почва остаётся способной к прочному удерживанию этого элемента. Это видно по отсутствию увеличения доли наименее прочно связанных с почвой обменной и специфически сорбированных фракций цинка вблизи источника загрязнения. Аналогичные рассуждения справедливы и для большинства других элементов, за исключением мышьяка, селена, кадмия, сурьмы и свинца, где в почве разреза Ч1 мы наблюдаем не только абсолютное увеличение, но и рост доли специфически сорбированной фракции.

Фракционный состав кадмия (рис. 6.4) похож на фракционный состав цинка с той лишь разницей, что доля фракции, связанной с (гидр)оксидами Fe и Mn у этого элемента заметно меньше. Сходства в химических свойствах цинка и кадмия в почвах, выявленные нами ранее (Ладонин, 1899), не проявляются в исследуемых почвах в полной мере, так как уровни поступления этих элементов в почву сильно различаются. Вероятно, формы поступления этих элементов тоже могут быть различными.

Фракционный состав меди (рис. 6.3) отличается от фракционного состава других элементов лишь небольшим увеличением доли остаточной фракции в наиболее загрязнённой почве и отсутствием существенного изменения долей остальных фракций в зависимости от расстояния до источника загряз-

нения. При этом абсолютные величины содержания всех фракций в почве разреза Ч1 значительно выше, чем в других почвах. 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.

Мышьяк, селен и молибден, как представители анионогенных элементов, имеют фракционный состав (рис. 6.3, 6.4), существенно отличающийся от фракционного состава традиционных ТМ. Прежде всего обращает на себя внимание высокая доля фракции этих элементов, связанной с органическим веществом. Здесь мы, скорее всего, видим не столько отражение сродства этих элементов к почвенному органическому веществу, сколько просто более лёгкий переход этих элементов в щелочной раствор, в отличие от катионогенных ТМ, для которых характерно преимущественное растворение в растворах кислот.

Если для молибдена содержание обменной и специфически сорбированной фракции не характерно ни в одном из разрезов, то для As и Se мы видим относительное увеличение доли обменной и специфически сорбированной фракций в почве разреза Ч1. Так как теоретическое обоснование использования применяемой методики фракционирования для анионогенных элементов не так очевидно, как для катионогенных металлов, нельзя напрямую сравнивать между собой их фракционный состав и говорить о схожести механизмов его формирования. Тем не менее чётко видно, что подвижность As и Se в почвах вблизи источника загрязнения выше, чем на удалении от него.

Интересная ситуация наблюдается с иттрием (рис. 6.3). По результатам определения валового содержания этого элемента (табл. 6.2) и по суммированию выделенных из почв фракций, содержание этого элемента в почвах всех разрезов, с учётом природного варьирования, приблизительно одинаковое. Тем не менее, в почвах первых двух разрезов распределение иттрия по

фракциям коренным образом отличается от двух последних. Почва разреза ЧЗ занимает промежуточное положение. На графиках отчётливо видно, что в почвах, приближенных к источнику загрязнения, преобладает фракция иттрия, связанная с органическим веществом, тогда как в почвах, удалённых от источника, существенно возрастает доля остаточной фракции и непрочно связанного с почвой иттрия. Данную ситуацию можно объяснить трудностями определения валового содержания иттрия в почвах используемыми нами методами. Значительная доля от валового содержания этого элемента представлена иттрием, прочно закреплённым в кристаллических решётках устойчивых почвенных минералов. Кроме того, при кислотном разложении не всегда возможно создать оптимальные условия для предотвращения осаждения или вторичного поглощения элементов. Как показали наши исследования, даже при разложении почв максимально жёстким методом кислотного разложения (смесью «царской водки» и фтористоводородной кислоты) в раствор переходит не более половины иттрия (см. гл. 3, табл. 3.3). В условиях, когда поступление элемента с техногенными выбросами незначительно, недоизвлечение иттрия из почвы не позволяет точно оценить масштабы загрязнения почв этим элементом.

Существенное увеличение содержания кислоторастворимого иттрия (табл. 6.3) в почвах вблизи ЧерМК и значительное увеличение содержания и доли фракции иттрия, связанного с органическим веществом, позволяют нам сделать вывод, что этот элемент всё-таки поступает на поверхность почвы вблизи источника загрязнения в составе соединений, менее химически устойчивых, чем иттрий в составе незагрязнённых почв.

Фракционный состав серебра показывает (рис. 6.4), что в почве разреза Ч1 имеется тенденция к увеличению доли фракции, связанной с органическим веществом. Это вполне согласуется с увеличением доли кислоторастворимого серебра (табл. 6.3), что является прямым следствием поступления в почву вблизи ЧерМК техногенных соединений серебра. Тем не менее, из-за очень низкого и подверженного сильному природному варьированию валово-

вого содержания этого элемента говорить о сколько-нибудь существенном загрязнении почв серебром не приходится.

Содержание и фракционный состав тория и урана (рис. 6.5) в исследованных почвах практически не зависит от расстояния до источника загрязнения (с учётом природного варьирования). Тем не менее, некоторое увеличение доли кислоторастворимых соединений Th и U (табл. 6.3) говорит о возможном незначительном поступлении этих элементов в почвы вблизи ЧерМК. Вероятно, с торием и ураном повторяется такая же ситуация, как и с иттрием. Отсутствие в нашем распоряжении стандартных образцов почв с аттестованным содержанием урана и тория не позволяет сделать однозначный вывод об эффективности кислотного разложения почв для определения этих элементов (см. гл. 3, табл. 3.3).

Фракционный состав сурьмы и свинца в исследуемых почвах весьма схож, что отражает близость химических свойств этих *p*-элементов (рис. 6.4). 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.

6.3. Заключение

Проведённое исследование показало, что почвы, находящиеся в зоне воздействия выбросов ЧерМК, загрязнены гораздо большим набором ТМ, чем считалось ранее. В почвах вблизи источника загрязнения обнаружены повышенные содержания Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Nb, Mo, Cd, Sn, Sb, Te, Ta, W, Au, Pb, РЗЭ и ЭПГ. Увеличение содержания в почвах ТМ, связанное с их техногенным поступлением, сильно отличается для отдельных элементов, что указывает на разную интенсивность их поступления на по-

верхность почвы с атмосферными выпадениями, и на изменение элементного состава атмосферных выпадений по мере удаления от источника загрязнения.

Техногенное поступление ТМ в почвы зоны воздействия ЧерМК сопровождается изменением степени извлечения кислоторастворимых форм металлов. Для большинства элементов (кроме Та) наблюдается её увеличение в загрязнённых почвах.

Обобщая полученные данные о фракционном составе ТМ в почвах зоны воздействия ЧерМК, можно сделать вывод, что форма поступления элементов в почву, связанная с характером деятельности предприятия – источника загрязнения, является важным фактором, этот состав определяющим. Для большинства химических элементов, содержание которых в почве существенно увеличивается вблизи источника загрязнения, характерно преобладание остаточной фракции. Это является следствием поступления в почву ТМ в составе относительно химически устойчивых соединений (оксидов металлов и, вероятно, частиц металлических сплавов). Свойства дерново-карбонатных почв и отсутствие заметного техногенного подкисления приводят к накоплению в почве техногенных соединений, к медленной скорости их трансформации и взаимодействия ионов металлов с почвенными компонентами. Именно из-за этого изменение доли фракций, представляющих собой продукты этого взаимодействия, в зависимости от расстояния до источника загрязнения, выражено не так очевидно, как в случае загрязнения почв в зоне воздействия предприятий цветной металлургии с совершенно иным составом поступающих в почву техногенных соединений ТМ (Ладонин, 1995).

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

7.1. Стабильные изотопы свинца в почвах

Свинец является распространенным загрязняющим веществом, увеличенное содержание которого особенно характерно для почв районов добычи и переработки руд цветных металлов, 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 таким путём в прошлые годы, остаётся в ней из-за низкой подвижности его соединений и прочного закрепления минеральными и органическими почвенными компонентами.

Свинец имеет четыре стабильных изотопа с массовыми числами 204, 206, 207 и 208, средняя распространённость которых в земной коре приведена в табл. 7.1 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 (Фор, 1989; Иванов, 1996, 1997), различное время полураспада и встречаются в земной коре в различных отношениях, изотопный состав свинца различных природных объектов может существенно различаться в зависимости от их возраста и места происхождения (Фор, 1989; Bernat, Church, 1989). Это отличает свинец от других нерадиоактивных ТМ, либо моноизотопных, либо имеющих независимый от происхождения постоянный изотопный состав.

На практике, при изучении изотопного состава свинца обычно не определяют содержание индивидуальных изотопов в исследуемом объекте, а ограничиваются нахождением так называемых изотопных отношений, представляющих собой простые отношения аналитических сигналов двух изото-

пов свинца, определённые методом масс-спектрометрии. Выбор изотопных отношений определяется целью исследования. В классической изотопной геохронологии принято выражать изотопный состав свинца отношением радиогенных изотопов к нерадиогенному, то есть $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$.

Таблица 7.1.

Стабильные изотопы свинца (Фор, 1989, Allèrge, 2005)

Изотоп	Происхождение	Средняя относительная распространённость в земной коре, %
^{204}Pb	Первичный нерадиогенный элемент	1,4
^{206}Pb	Продукт распада ^{238}U ($T_{1/2} = 4.47 \cdot 10^9$ лет)	24,1
^{207}Pb	Продукт распада ^{235}U ($T_{1/2} = 7.0 \cdot 10^8$ лет)	22,1
^{208}Pb	Продукт распада ^{232}Th ($T_{1/2} = 1.4 \cdot 10^{10}$ лет)	52,4

При использовании квадрупольных масс-спектрометров с индуктивно-связанной плазмой чувствительности определения ^{204}Pb может не хватать, учитывая низкую относительную распространённость этого изотопа, поэтому при изучении изотопного состава свинца в почвах часто используют отношения без участия этого изотопа, например, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. Отношение $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ наиболее популярно у исследователей, в том числе и из-за того, что содержание в природных объектах изотопов, находящиеся в числителе и знаменателе, близко (табл. 7.1), что снижает ошибку определения этого отношения. Эта ошибка связана с тем, что при большой разнице в содержании двух изотопов, измерение количества каждого из них на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой может проходить при разных режимах работы детектора. Низкие концентрации измеряются в импульсном режиме, тогда как высокие – в аналоговом. Диапазоны рабочих концентраций обоих режимов перекрываются, но соответствующие градуировочные графики могут иметь немного разный наклон. При настройке прибора, как

правило, изменение чувствительности в разных режимах работы детектора оценивается для последующей автоматической коррекции результатов (расчёт Р-А фактора), однако некоторая доля неопределённости после этого всё равно остаётся.

Изучение изотопного состава свинца широко используется с тридцатых годов XX века в геологии и геохимии для выявления различий в происхождении пород и минералов и определения их возраста (Пампура и др., 2013). Позднее, по мере роста научного интереса к изучению состояния окружающей среды и развития аналитических методов, данные об изотопном составе свинца стали всё чаще использовать для изучения техногенного загрязнения природных объектов и выявления их источников.

Неодинаковый изотопный состав природных объектов обусловлен различным содержанием радиогенного свинца в акцессорных минералах и в техногенных выбросах, а также малой геохимической подвижностью свинца (Фор, 1989; Kendall, Caldwell, 1998; Nimz, 1998).

Количество ^{204}Pb в объекте (породе, минерале) остается постоянным во времени, в то время как количества радиогенных изотопов возрастают с различными скоростями за счет радиоактивного распада материнских радионуклидов. Отношение изотопов, таким образом, определяется изначальным отношением Рb, U и Th и временем их сосуществования. Отношения U/Th, U/Pb, Th/Pb изменяются в ходе эволюции земли, формирования и фракционирования магмы, под влиянием метаморфизма, гидротермальных процессов и выветривания. Наиболее радиогенный свинец (т.е. обогащенный изотопами ^{206}Pb , ^{207}Pb и ^{208}Pb) присутствует в древних уран-содержащих и торий-содержащих минералах (например, урановых смолках, торите, монаците, цирконе). Менее радиогенными составами характеризуется свинец минералов с настолько низкими отношениями U/Pb и Th/Pb (например галенит PbS или К-полевой шпат, в котором Pb^{2+} изоморфно замещает K^+), что изотопный состав Рb со времени кристаллизации минерала почти не изменяется. Наиме-

нее радиогенный состав имеет свинец троилитовых (FeS) метеоритов, практически не содержащих U и Th.

Изотопный состав свинца земной коры, согласно модели Стейси-Крамерса (Stacey, Kramers, 1975), с момента образования Земли изменялся за счет распада U и Th от исходного состава «первозданного Pb» в сторону более радиогенного, вплоть до состава современного средне-корового Pb: $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=18,7$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=15,628$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=38,63$. Графическое представление изменения изотопного состава во времени называют кривой роста («growth curve»). Модель Стейси-Крамерса предполагает, что в течение последних 3,7 млрд. лет свинец эволюционировал в гомогенном «резервуаре» с определенными исходными параметрами $\mu=^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ и $\omega=^{232}\text{Th}/^{204}\text{Pb}$. Однако, в реальности Земля химически неоднородна, и эволюция свинца скорее описывается несколькими «кривыми роста», относящимися к разным «резервуарам» с разными параметрами μ и ω (Пампура и др., 2013).

Изотопный состав главного рудного минерала свинца галенита PbS после его образования практически не изменяется вследствие низкого содержания U и Th. Первичные вариации изотопного состава руд определяются, таким образом, их возрастом: более древние руды имеют менее радиогенные составы, чем более молодые. Вариации состава второго порядка связаны с химическим составом и возрастом первичного «резервуара» - источника свинца в рудной залежи. При этом одновозрастные руды, свинец которых поступил из «резервуаров», эволюционировавших вдоль разных «кривых роста» (с разными μ и ω), будут иметь отличающийся друг от друга изотопный состав (Sangster et al., 2000). Еще больше ситуация усложняется в случае изменения состава свинца после отделения от «резервуара» в результате смешения с другими свинцами в ходе транспортировки или в результате совместного нахождения с U и Th- минералами после образования руды (Фор, 1989). В результате изотопные отношения свинца в рудах, отражая сложную геологическую историю их формирования, варьируют в широких пределах,

но часто являются достаточно специфичными, чтобы служить как бы «отпечатками пальцев» конкретного месторождения или породы (рис. 7.1).

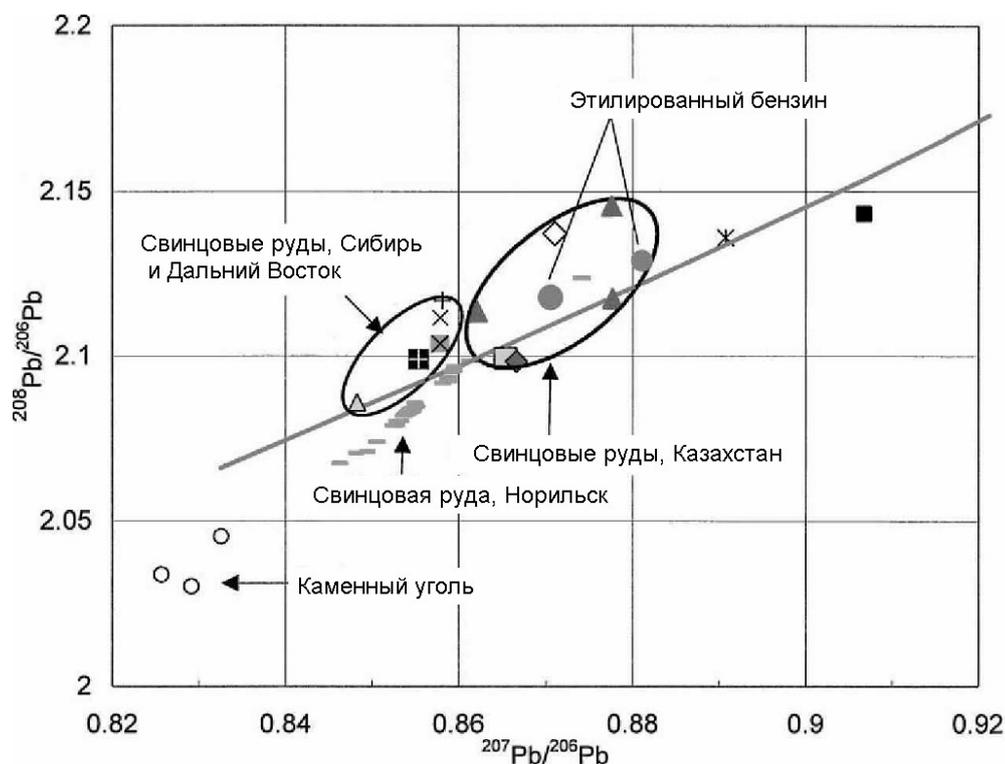


Рис. 7.1. Изотопный состав различных объектов в России и Казахстане (Mukai et al., 2001).

Известно, что живые организмы имеют большее сродство к лёгким изотомам. Это проявляется в увеличении доли легких изотопов таких элементов, как С, Н, N, O, S в живых организмах по сравнению с литосферой вследствие изотопного фракционирования. Важной особенностью является то, что в ходе биологических, биохимических, геохимических или промышленных процессов разделения изотопов свинца не происходит (либо до сих пор не доказано). Это связано с тем, что относительные различия атомной массы изотопов свинца во много раз меньше, чем у лёгких элементов. Действительно, относительное изменение массы атома на одну единицу в случае пары ^{12}C - ^{13}C составляет достаточно большую величину – 8,3%, тогда как для пары ^{206}Pb - ^{207}Pb оно составляет всего лишь 0,49%, то есть меньше в 17 раз. Это позволяет нам связывать наблюдаемые изменения изотопного состава свинца в почвах только лишь с поступлением туда соединений свинца, имеющих другое

происхождение (Ault et al., 1989; Parkinson, Cathpole, 1973; Rabinowitz, Wetherill, 1972).

Опубликовано большое количество работ, посвященных изучению изотопного состава свинца в озёрных и речных отложениях (Bindler et al., 2001; Ettler et al., 2006; Jackson et al., 2004; Ndzangou et al., 2005; Renberg et al., 2002), растительных объектах (Bacon et al., 1996; Dunlap et al., 1997; Klaminder et al., 2005; Mihaljevich et al., 2005) (рис. 7.2, 7.4), атмосферных выпадениях (Bellis et al., 2005; Chen et al., 2005; Desjardins et al., 2004; Dunlap et al., 1999; Gallon et al., 2005; Mirlean et al., 1989; Sturges, Barrie, 1989; Sturges et al., 1993; Veron et al., 1999) (рис. 7.3).

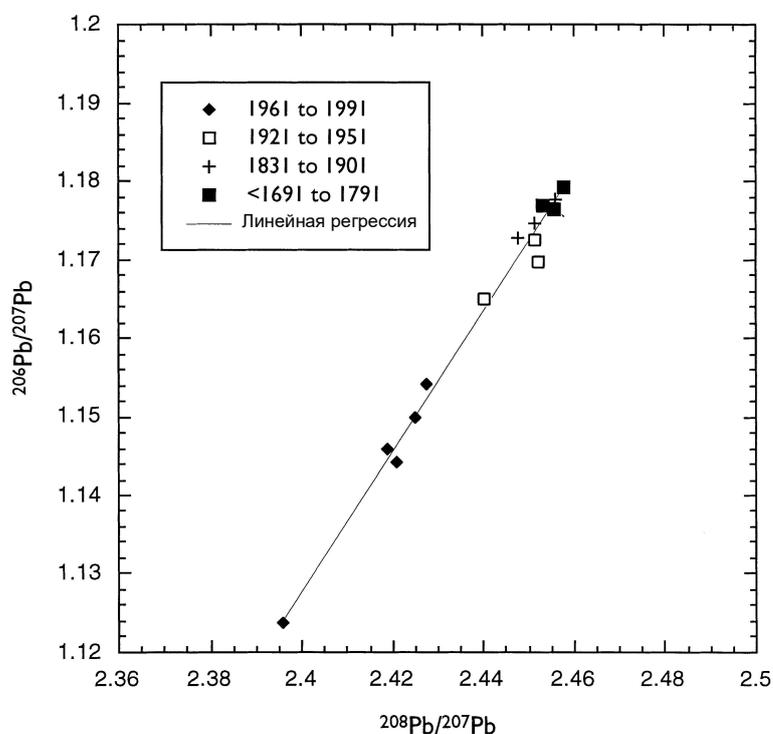


Рис. 7.2. Изотопный состав свинца в датированных торфяных отложениях южной Норвегии (Dunlap et al., 1999).

Наиболее успешные работы посвящены анализу атмосферных выпадений, так как последние имеют относительно простой состав (в отличие от почв и донных отложений) (Weiss et al., 1999).

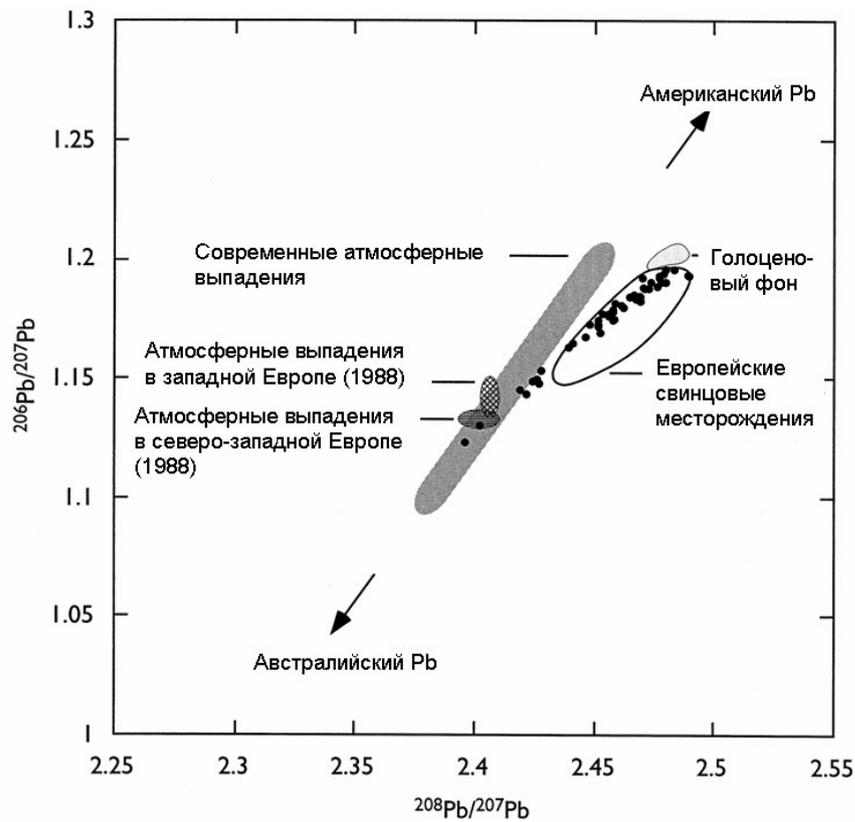


Рис. 7.3. Изотопный состав свинца атмосферных аэрозолей различного происхождения (Dunlap et al., 1999).

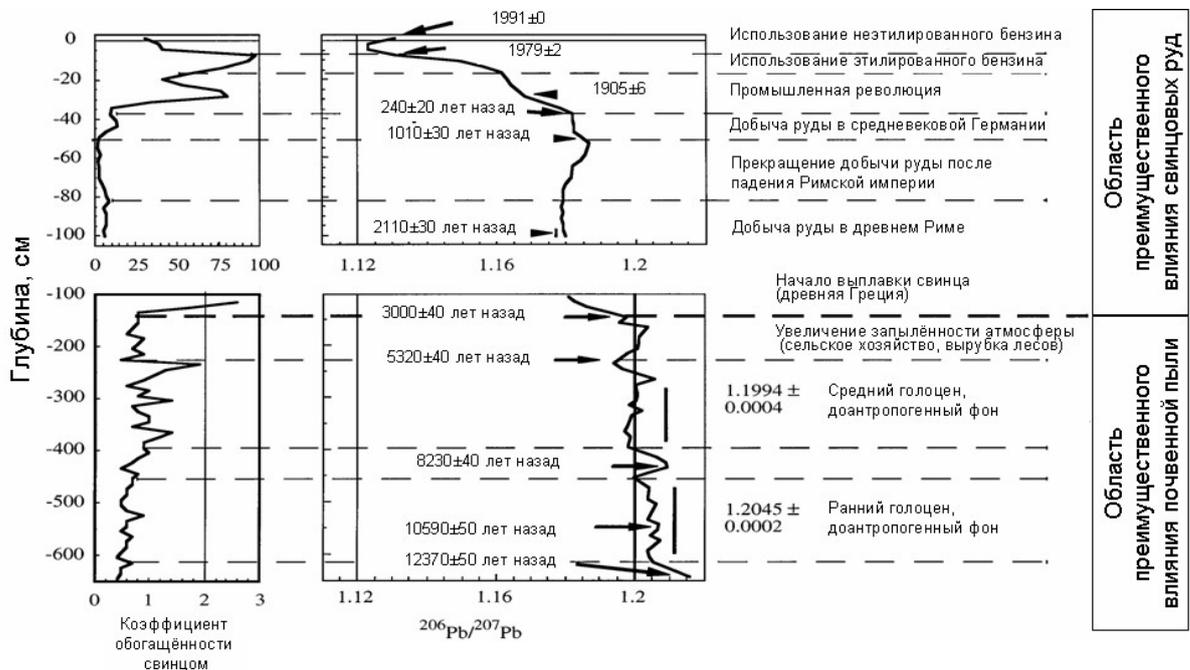


Рис. 7.4. Коэффициент обогащённости и изотопный состав свинца торфяников (Швейцария) в зависимости от их возраста и соответствующего уровня развития человеческого общества (Weiss et al., 1999).

Полученные результаты позволяют выделить в составе исследованных объектов свинец природного происхождения и свинец техногенных соединений из различных источников, а также количественно оценить их долю в общем содержании свинца решением простой задачи смешивания двухкомпонентной системы.

Работ, посвященных изотопному составу свинца в почвах и изучению загрязнения почв свинцом по его изотопному составу, значительно меньше. Это связано как с тем, что до сих пор надёжные методы определения изотопного состава свинца не всегда доступны для почвоведов, так и со сложностью почвы как объекта исследования.

Изотопный состав почвенного свинца, унаследованного от материнских пород, и техногенного свинца не всегда существенно различается. При низких уровнях загрязнения природное варьирование изотопного состава свинца в почвах может превысить его изменения, вызванные техногенными соединениями. Если присутствуют несколько источников загрязнения, выделить вклад каждого из них в общее содержание свинца в почве становится намного сложнее.

Несмотря на указанные сложности, использование данных по изотопному составу свинца для выявления источников загрязнения всё же возможно. В большинстве работ, опубликованных по результатам исследований, проведённых в Западной Европе, подчеркивается, что основными источниками поступления свинца в почву являются металлургические предприятия и тепловые электростанции, тогда как количество свинца, поступившего в почву в результате использования этилированного бензина, было относительно невелико по сравнению с этими мощными источниками загрязнения (Bacon, Dinev, 2005; Naack et al., 2005). Вместе с тем, влияние автотранспорта повсеместно чётко фиксировалось по уменьшению отношения $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, составляющего в среднем 1,16-1,19 в незагрязнённых почвах и в почвенной пыли и уменьшающегося до 1,12-1,14 в атмосферных выбросах автотранспорта в годы использования этилированного бензина (Sugden et al., 1993; Bacon et al.,

1995; Bacon, Dinev, 2005; Bacon, Hewitt, 2005; Bacon et al., 2006; Gulson et al., 1995; Haack et al., 2005; Stumpfl et al., 2001) (табл. 7.2).

Таблица 7.2.

**Изотопный состав свинца различных объектов в Шотландии
(Sugden et al., 1993)**

Объект (источник)	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	
	Среднее	Ст. откл.
Атмосферные осадки	1,082	0,024
Уличная пыль	1,109	0,016
Домашняя пыль	1,154	0,010
Питьевая вода	1,153	0,026
Свинцовая руда	1,173	0,002
Каменный уголь	1,185	0,002
Этилированный бензин	1,082	0,024

Совместное использование изотопного анализа и фракционирования соединений свинца в почвах показало, что техногенные соединения свинца накапливаются в верхней части почвенного профиля и проникновение их вглубь профиля затруднено (Bacon, Hewitt, 2005).

В большинстве работ, посвященных изучению свинца в почвах урбанизированных территорий, где отсутствуют такие мощные источники загрязнения, как предприятия цветной металлургии, подчёркивается, что изотопный состав свинца в них хоть и имеет тренд в сторону изотопного состава атмосферных выпадений, но никогда его не достигает. Следовательно, свинец техногенного происхождения в этих случаях часто составляет лишь небольшую часть от его общего содержания в почве (Bacon et al., 1996; Weiss et al., 1999).

Цель данного исследования: на основе совместного изучения содержания различных форм соединений и изотопных отношений свинца в почвах изучить особенности загрязнения почв свинцом и выявить возможные источники поступления техногенных соединений свинца в почву.

7.2. Изучение изотопного состава свинца в почвах, не испытывающих локального техногенного воздействия

Изучение изотопного состава кислоторастворимых и подвижных форм свинца в почвах

Соединения ТМ, находящиеся в почве, могут быть либо унаследованы от почвообразующих пород, либо являться результатом техногенного загрязнения. Для правильного понимания процессов, происходящих в почве с участием поступивших в неё соединений ТМ техногенного происхождения, необходимо детальное изучение поведения ТМ в почвах, удаленных от источников выбросов загрязняющих веществ на значительные расстояния. Одними из лучших объектов исследования, удовлетворяющих этому принципу, могут стать почвы особо охраняемых природных территорий (ООПТ).

Определяя содержание различных форм соединений ТМ в почвах ООПТ, мы получаем информацию о влиянии естественного почвообразовательного процесса на перераспределение ТМ между различными формами соединений, о роли отдельных почвенных компонентов в связывании ТМ почвой. Сравнивая полученные результаты с данными, полученными для загрязнённых почв, можно количественно оценить вклад техногенной составляющей в общее содержание ТМ.

Поведение ТМ в почвах районов, не подверженному сильному техногенному воздействию, изучено гораздо менее подробно, чем в почвах загрязнённых территорий. Это связано с отсутствием в таких районах острых экологических проблем, связанных с загрязнением почв ТМ. Необходимость использования чувствительных методов анализа и надежных критериев оценки,

позволяющих выделить небольшую техногенную составляющую из общего содержания химического элемента в почве, сильно затрудняет исследования слабозагрязнённых почв. Традиционные методы изучения поведения ТМ в почвах, основанные на определении фракционного состава соединений тяжелых металлов (Filgueiras et al., 2002), являются неэффективными, когда техногенная добавка к природному содержанию тяжелых металлов в почве не превышает погрешность метода, составляющую обычно несколько процентов.

Изучение изотопного состава свинца открывает принципиально новые возможности для идентификации незначительного техногенного загрязнения.

Цель данного исследования: изучить изотопный состав свинца некоторых почв территории ГПЗ «Кологривский лес» им. М. Г. Сеницына, не подверженных локальному техногенному загрязнению.

Задачи: изучить: 1) валовое содержание свинца и других ТМ в почвах и изотопный состав валового свинца; 2) содержание кислоторастворимых форм свинца в почвах и их изотопный состав; 3) содержание подвижных форм свинца в почвах и их изотопный состав.

Валовое содержание ТМ в почвах и изотопный состав валового свинца. Валовому содержанию свинца и других ТМ в почвах приведено в таблице 7.3. Результаты показывают, что исследуемые почвы по уровню содержания определенных нами ТМ вполне соответствуют литературным данным для почв незагрязненных территорий (Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989).

В разрезе К1 (подзол иллювиально-железистый псевдофибровый) наблюдается тенденция к увеличению содержания ТМ в иллювиальных горизонтах и к уменьшению содержания в горизонте Е, что свидетельствует о протекании элювиально-иллювиального процесса. Особенно отчетливо это заметно для элементов-сидерофилов, таких, как Cr, Co, Ni, Cu, ассоциирующихся в почве с минералами железа вследствие близости их химических свойств.

Профильное распределение валового свинца, в отличие от этих элементов, весьма равномерно. Известно, что свинец обладает большим сродством к железистым минералам и органическому веществу (Ладонин, 2003). Отсутствие профильного перераспределения свинца в данном случае может быть следствием того, что свинец в исследованных почвах представлен достаточно устойчивыми соединениями, не участвующими в перераспределении ТМ между горизонтами. Косвенно это подтверждается низким содержанием свинца во всех горизонтах.

В отличие от дерново-подзолистой почвы разреза К2, содержание всех ТМ в профиле почвы разреза К1 невелико, что связано с лёгким гранулометрическим составом почвы разреза К1. Также обращает на себя внимание отсутствие заметного накопления элементов в верхнем гумусо-аккумулятивном горизонте иллювиально-железистого псевдофибрового подзола, что является результатом гораздо менее выраженного дернового процесса по сравнению с дерново-подзолистой почвой.

Значительно более высокие содержания всех ТМ в юрской глине по сравнению с вышележащими горизонтами объясняются различиями в их происхождении, минералогическом и гранулометрическом составе.

В дерново-подзолистой почве разреза К2 мы видим гораздо более неоднородное распределение ТМ по профилю (табл. 7.3), выражающееся в обогащении ТМ верхних гумусовых горизонтов вследствие их биологического накопления, а также в более отчетливом проявлении подзолистого процесса, чему, в отличие от почвы разреза К1, способствует неоднородность горизонтов по гранулометрическому составу.

Минимальные содержания ТМ приурочены к элювиальному горизонту, имеющему наиболее лёгкий гранулометрический состав. Они очень близки к среднепрофильному содержанию ТМ в иллювиально-железистом псевдофибровом подзоле разреза К1. Увеличение содержания ТМ в иллювиальных горизонтах связано как с поступлением элементов из верхних частей профиля, так и со способностью этих горизонтов к прочному их удерживанию.

Таблица 7.3.

Валовое содержание элементов в почвах, средние значения, мг/кг

Горизонт, глубина (см)	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Разрез К1 (подзол иллювиально-железистый псевдофибровый)									
Ad (0-2)	9,73	10,93	158,6	1,92	5,04	2,73	25,16	0,09	3,23
E (2-30)	10,19	8,70	89,54	1,47	3,82	0,58	11,98	0,05	3,40
B ₁ (30-134)	17,86	13,52	77,32	3,04	7,89	3,91	16,90	0,05	3,17
B ₂ (134-226)	26,14	20,72	163,5	5,15	11,82	4,46	17,26	0,06	3,29
Глина (500)	78,02	78,32	685,4	17,96	76,18	36,56	57,8	0,12	10,79
Разрез К2 (дерново-подзолистая почва)									
Ad (0-3)	20,12	13,03	556,8	2,57	6,59	3,54	24,32	0,20	7,66
A (3-12)	24,36	16,39	170,8	2,60	6,47	6,38	12,20	0,12	9,33
E (21-26)	17,47	13,83	58,06	1,10	3,13	1,82	11,04	0,02	3,45
B _{g,f} (26-59)	22,34	21,84	111,6	2,45	6,92	2,04	9,42	0,03	3,62
BC _g (59-83)	43,28	47,94	129,2	7,06	26,72	25,02	28,94	0,07	6,74
C _g (83-101)	24,74	30,58	170,6	5,82	12,48	17,33	14,66	0,04	3,76

Таким образом, различия в составе, свойствах и в особенностях протекания почвенных процессов приводят к различиям в перераспределении ТМ по генетическим горизонтам исследованных почв.

В таблице 7.4 и на рис. 7.8 приведены изотопные отношения валового свинца в почвах. В целом, для минеральных горизонтов обеих почв характерны близкие значения отношений $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, что свидетельствует о единстве происхождения почвообразующих пород почв двух разрезов, несмотря на то, что почва разреза К1 сформирована на флювиогляциальных песчаных отложениях, а почва разреза К2 – на покровных суглинках, подстилаемых мореной.

Таблица 7.4.

Изотопные отношения валового свинца в почвах, средние и их 95% доверительные интервалы

Горизонт, глубина (см)	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$
Разрез К1 (подзол иллювиально-железистый псевдофибровый)				
Ad (0-2)	12,43±1,37	10,30±1,07	35,94±1,30	1,207±0,008
E (2-30)	18,02±0,76	14,70±0,59	37,23±0,90	1,226±0,008
B ₁ (30-134)	18,32±0,19	14,95±0,17	37,27±0,40	1,225±0,004
B ₂ (134-226)	18,22±0,49	14,89±0,35	37,16±0,85	1,224±0,006
Глина (500)	18,79±0,21	15,46±0,15	38,47±0,41	1,216±0,003
Разрез К2 (дерново-подзолистая почва)				
Ad (0-3)	17,86±0,64	14,97±0,54	37,01±1,36	1,193±0,003
A (3-12)	18,49±0,12	15,37±0,11	38,40±0,30	1,203±0,004
E (21-26)	18,21±0,68	14,89±0,54	37,47±1,32	1,223±0,008
B _{g,f} (26-59)	18,52±0,34	15,09±0,31	37,68±0,80	1,227±0,009
BC _g (59-83)	18,66±0,13	15,19±0,12	37,99±0,31	1,228±0,003
C _g (83-101)	18,63±0,39	15,18±0,31	37,90±0,80	1,227±0,006

Сходство изотопного состава свинца позволяет нам сделать вывод о том, что все указанные типы отложений в районе исследований происходят из одного географического региона и представляют собой продукты переработки ледником и постледниковыми процессами одного и того же исходного материала (Ладонин, Тюлюбаева, 2010).

В ряде случаев наблюдаются статистически значимые различия между отдельными горизонтами. Это относится к горизонту Ad разреза К1, горизонту юрской глины, а также к горизонтам Ad и А разреза К2. Другой изотопный состав свинца юрской глины несомненно, связан с совершенно иными условиями её образования по сравнению с остальными горизонтами, что подтверждается также и данными валового анализа (табл. 2.7). Особенно ярко

эти различия видны на примере отношения $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (рис. 7.8), которое в данном случае можно считать наиболее информативным. По другим отношениям статистически значимые отличия наблюдаются реже из-за гораздо более широких доверительных интервалов.

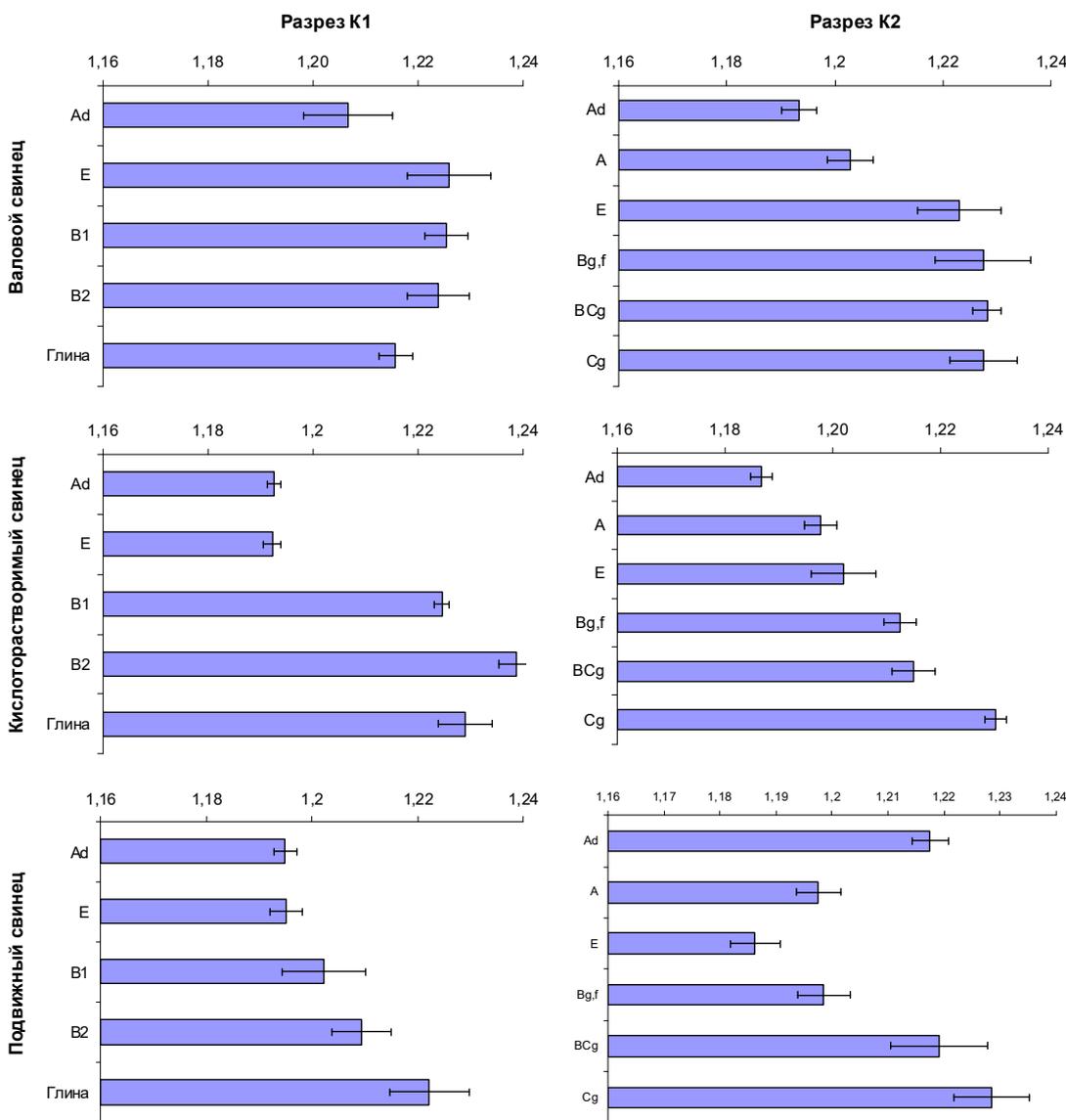


Рис. 7.8. Отношение $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ в исследованных почвах.

Причиной изменения изотопного состава валового свинца в верхних горизонтах может быть поступление загрязняющих веществ из атмосферы, имеющее в настоящее время глобальный характер. Действительно, по литературным данным, уменьшение отношения $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ в поверхностных слоях почв на 0,02-0,04 может свидетельствовать о наличии техногенного загрязне-

ния почв свинцом, связанного 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). Незначительное поступление техногенных атмосферных выпадений на поверхность почв территорий, удаленных от промышленных центров и мощных источников загрязнения на очень большое расстояние, не может быть зафиксировано по изменению валового содержания свинца в почве (табл. 2.7), но легко и с высокой степенью достоверности выявляется по изменению изотопного состава таким высокочувствительным методом, как ИСП-МС. При этом проникновение техногенного свинца, имеющего другой изотопный состав, вниз по профилю затруднено (Bacon, Hewitt, 2005), что связано с прочным закреплением свинца почвой (Карпухин, Ладонин, 2008).

Кислоторастворимый свинец в почвах и его изотопный состав. Содержание в исследованных почвах кислоторастворимого свинца сравнительно невелико (табл. 7.5) и слабо изменяется по почвенному профилю, за исключением юрской глины с более высоким его содержанием. Это связано с более тяжелым гранулометрическим составом глины по сравнению с остальными горизонтами, а также её происхождением (морские отложения).

Максимальное количество кислоторастворимого свинца зафиксировано в горизонте А почвы разреза К2. Такое накопление свинца может свидетельствовать о техногенном поступлении металла, либо о его биологическом накоплении. Повышенное содержание свинца в горизонте ВС может быть результатом переноса вещества из верхних горизонтов при элювиально-иллювиальном процессе.

Изотопные отношения кислоторастворимого свинца представлены в табл. 7.6. Полученные данные показывают, что кислоторастворимый свинец в горизонтах Ad и E почвы K1 и горизонтов Ad, A и E почвы K2 существенно отличается от изотопного состава свинца нижележащих горизонтов. Особенно чётко это видно на примере отношения $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$.

Таблица 7.5.

Содержание кислоторастворимого и подвижного свинца в почвах, средние и их 95% доверительные интервалы, мг/кг

Горизонт, глубина (см)	Кислоторастворимый свинец	Подвижный свинец
Разрез К1 (подзол иллювиально-железистый псевдофибровый)		
Ad (0-2)	2,62±0,03	0,66±0,03
E (2-30)	2,82±0,19	2,51±0,17
B ₁ (30-134)	1,81±0,08	1,07±0,19
B ₂ (134-226)	1,66±0,10	0,72±0,07
Глина (500)	6,96±0,32	1,51±0,06
Разрез К2 (дерново-подзолистая почва)		
Ad (0-3)	4,23±0,27	0,63±0,03
A (3-12)	8,57±0,34	0,91±0,13
E (21-26)	3,16±0,44	0,73±0,03
B _{g,f} (26-59)	2,25±0,11	0,39±0,07
BC _g (59-83)	4,61±0,18	0,33±0,02
C _g (83-101)	2,34±0,06	1,93±0,18

Снижение этого отношения в верхних горизонтах, так же, как и в случае валового содержания свинца, скорее всего связано с поступлением в почву этого элемента вследствие глобального атмосферного переноса загрязняющих веществ. Если бы кислоторастворимый свинец накапливался в верхних горизонтах вследствие биогенной аккумуляции, его изотопный состав не отличался бы от изотопного состава свинца нижележащих горизонтов, что особенно ярко проявляется для почвы разреза К1, сформированной на однородной породе большой мощности.

Таблица 7.6.

Изотопные отношения кислоторастворимого свинца в почвах, средние и их 95% доверительные интервалы

Горизонт, глубина (см)	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$
Разрез К1 (подзол иллювиально-железистый псевдофибровый)				
Ad (0-2)	18,11±0,04	15,19±0,04	39,74±0,14	1,193±0,002
E (2-30)	18,26±0,05	15,31±0,05	40,33±0,17	1,190±0,003
B ₁ (30-134)	18,81±0,06	15,36±0,05	40,62±0,54	1,227±0,003
B ₂ (134-226)	18,95±0,08	15,30±0,05	38,53±0,80	1,234±0,004
Глина (500)	13,80±0,69	11,22±0,54	27,83±1,36	1,226±0,013
Разрез К2 (дерново-подзолистая почва)				
Ad (0-3)	18,24±0,05	15,37±0,04	39,25±0,10	1,187±0,002
A (3-12)	18,79±0,04	15,69±0,03	38,73±0,05	1,198±0,003
E (21-26)	18,65±0,06	15,52±0,08	40,04±0,28	1,202±0,006
B _{g,f} (26-59)	19,09±0,07	15,75±0,06	39,23±0,18	1,213±0,003
BC _g (59-83)	19,42±0,07	15,99±0,07	40,29±0,34	1,215±0,004
C _g (83-101)	19,07±0,07	15,50±0,06	38,45±0,16	1,230±0,002

В отличие от валового свинца, неоднородность изотопного состава кислоторастворимого свинца по профилям исследованных почв выражена более отчетливо, что связано с меньшим разбавлением техногенного свинца природным, унаследованным от почвообразующих пород (Ладонин, Пляскина, 2009). Если по изотопному составу валового свинца проникновение свинца техногенного происхождения в горизонты E обеих почв не выявлено, то по изотопному составу кислоторастворимого свинца оно четко заметно (рис. 7.6). Таким образом, изотопный состав кислоторастворимого свинца, несмотря на различия в свойствах и строении профилей двух исследованных почв имеет следующие общие черты: в верхних горизонтах отношение $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ минимально (1,185-1,195), в нижних – максимально (1,210 – 1,238).

Подвижный свинец в почвах и его изотопный состав. Результаты определения содержания подвижного свинца приведены в таблице 7.5. В иллювиально-железистом подзоле разреза К1 наибольшее количество подвижного свинца извлекается из элювиального горизонта Е, значительно меньше - из горизонта глины и верхнего органогенного.

Такое распределение подвижного свинца по профилю говорит о возможном перемещении по профилю соединений свинца, извлекаемых ААБ, а также о том, что в элювиальном горизонте отсутствуют условия для более прочного закрепления свинца. В дерново-подзолистой почве, в отличие от иллювиально-железистого подзола, наибольшее количество подвижного свинца извлекается из горизонта С и в меньшей степени из органогенных горизонтов Ad, А. Это связано с тем, что в дерново-подзолистой почве разреза К2 свинец закрепляется более прочно, чем в иллювиально-железистом подзоле разреза К1, так как почва разреза К2 имеет более тяжелый гранулометрический состав и содержит больше гумуса.

Изотопный состав подвижного свинца приведен в таблице 7.7 и на рис. 7.8. Для почвы разреза К1 характерно постепенное возрастание отношения $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ подвижного свинца вниз по профилю. В отличие от кислоторастворимого свинца, где похожая картина наблюдается только в двух верхних горизонтах, в данном случае мы отмечаем проникновение свинца с низким отношением $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ в более глубокие слои почвы. Как известно, техногенные соединения тяжелых металлов, поступившие в почву, представлены более подвижными и менее прочно связанными с твердофазными почвенными компонентами соединениями, чем природные соединения тяжелых металлов, унаследованные от почвообразующих пород.

В почве разреза К1, развитой на лёгких отложениях и содержащей небольшое количество гумуса, отсутствуют условия для прочного закрепления соединений ТМ. Это приводит к их миграции вниз по профилю подвижного

свинца, имеющего иной изотопный состав, нежели свинец более глубоких горизонтов.

Таблица 7.7.

Изотопные отношения «подвижного» свинца в почвах, средние и их 95% доверительные интервалы

Горизонт, глубина (см)	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$
Разрез К1 (подзол иллювиально-железистый псевдофибровый)				
Ad (0-2)	18,41±0,09	15,41±0,08	37,81±0,19	1,196±0,002
E (2-30)	18,63±0,06	15,59±0,07	39,31±0,26	1,185±0,003
B ₁ (30-134)	18,75±0,18	15,59±0,11	38,79±0,19	1,209±0,008
B ₂ (134-226)	18,81±0,10	15,56±0,11	38,60±0,36	1,216±0,006
Глина (500)	19,07±0,14	15,60±0,13	39,42±0,35	1,225±0,007
Разрез К2 (дерново-подзолистая почва)				
Ad (0-3)	19,04±0,14	15,56±0,13	38,76±0,43	1,218±0,003
A (3-12)	18,52±0,10	15,47±0,11	38,04±0,32	1,198±0,004
E (21-26)	18,52±0,12	15,62±0,12	38,29±0,30	1,186±0,004
B _{g,f} (26-59)	18,63±0,17	15,55±0,15	38,19±0,28	1,199±0,005
BC _g (59-83)	18,84±0,11	15,46±0,11	38,06±0,27	1,219±0,009
C _g (83-101)	19,10±0,17	15,55±0,08	38,42±0,26	1,229±0,007

Аналогично, для почвы разреза К2 также наблюдается изменение изотопных отношений по горизонтам. Но в отличие от почвы разреза К1, а также от изотопного состава кислоторастворимого свинца, мы видим совершенно другую картину (рис. 7.8). Минимальное отношение $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, аналогичное таковому в верхнем горизонте разреза К1, наблюдается в элювиальном горизонте Е. В вышележащих и в нижележащих горизонтах отношение $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ существенно увеличивается.

Такие различия в изотопном составе подвижного свинца между двумя почвами можно объяснить различной интенсивностью биологического круговорота в почвах, сформированных под различной растительностью. Дерново-подзолистая почва разреза К2, расположенного на опушке соснового леса с хорошо развитым травянистым покровом и древесным подростом, отличается от почвы разреза К1 повышенным накоплением растительного опада на поверхности почвы, большим количеством корней на единицу объема почвы и более глубоким их проникновением вглубь почвенного профиля.

Это приводит к тому, что свинец, поглощенный корнями из более глубоких горизонтов, впоследствии накапливается в верхних дерновом и гумусо-аккумулятивном горизонтах в составе соединений, извлекаемых из почвы ААБ. Несмотря на то, что свинец не является жизненно необходимым для растений микроэлементом, высокое сродство свинца к органическим соединениям делает этот процесс весьма вероятным. Подвижный свинец почвенного происхождения, перемещенный в верхнюю часть профиля в результате биологического накопления, разбавляет техногенный свинец, поступающий на поверхность почвы с атмосферными выпадениями. При этом, из-за незначительного количества техногенного свинца, изменения в изотопном составе, связанные с атмосферными выпадениями, не видны на фоне подвижных соединений свинца природного происхождения.

Проведенные исследования показали, что использование такого чувствительного показателя, как изотопный состав свинца, позволяет обнаружить даже очень незначительное, но имеющее место техногенное воздействие на почвы фоновых территорий. Информативность изотопного состава свинца повышается ряду «валовой свинец < кислоторастворимый свинец < подвижный свинец». Вклад техногенной составляющей в изотопный состав свинца увеличивается при переходе от валового содержания элемента к наименее прочно связанным с почвой формам его соединений.

В иллювиально-железистом подзоле под травянистой растительностью наблюдается проникновение техногенного свинца вниз по профилю в составе подвижных соединений.

В дерново-подзолистой глеевой почве возникает более сложная картина изменения изотопного состава свинца по профилю из-за сочетания двух противоположно направленных процессов: миграции техногенных соединений свинца вниз по профилю и биологического накопления соединений металлов в верхней его части.

Совместное изучение изотопного состава и форм соединений свинца при последовательном фракционировании

Предыдущее исследование показало, что почвы фоновых территорий подвержены влиянию глобальных атмосферных выпадений, что можно определить по изменению изотопного состава свинца. Было показано, что на процессы миграции и трансформации в почве техногенных загрязняющих веществ накладываются естественные почвенные процессы и биологический круговорот веществ. В таких условиях оценить особенности техногенного загрязнения свинцом почв, отобранных в различных по свойствам и не связанных друг с другом ни генетически, ни потоками вещества элементах ландшафта может быть весьма затруднительно.

В условиях крайне незначительного поступления загрязняющих веществ на поверхность почвы, когда происходит их быстрая трансформация, большое значение для изучения вовлечения техногенных соединений ТМ в естественный круговорот веществ приобретает использование методов последовательного фракционирования.

Цель исследования: изучить изотопный состав форм соединений свинца почв заповедника «Кологривский лес», расположенных в различных элементах ландшафта и пространственно связанных друг с другом.

Задачи исследования: 1. Изучить основные свойства почв, влияющих на поведение ТМ. 2. Изучить фракционный состав свинца в почвах методом по-

следовательного фракционирования. 3. Изучить изотопный состав свинца в выделенных фракциях.

Валовое содержание свинца в исследованных почвах приведено в табл. 2.7. Оно невелико и хорошо соответствует данным, полученным нами при изучении других почв этого района. Кажущееся увеличение содержания свинца в подгоризонтах подстилки связано с их малой плотностью сложения и выражением результатов на единицу массы. Подобное явление хорошо известно и многократно описано в литературе (Сысо, 2013).

Результаты определения **фракционного состава свинца** показывают (рис. 7.13-7.15), что распределение свинца по фракциям во всех разрезах в целом близко. В условиях отсутствия интенсивного техногенного загрязнения фракционный состав соединений ТМ в первую очередь определяется составом и свойствами почвообразующих пород и особенностями почвенных процессов.

Фракционный состав свинца в торфянисто-подзолистой легкосуглинистой почве разреза КЗ. На рис 7.13 хорошо видно, что наибольшая доля свинца, связанного с органическим веществом, приходится на верхние органогенные горизонты, в особенности на верхний оторфованный горизонт L и гумусированный H. Для горизонта L это приблизительно 70%, в горизонте F – 55% и в горизонте H - около 65%. По абсолютному количеству это составляет 6, 10 и 15 мг/кг, соответственно.

Если кажущееся абсолютное накопление свинца в подстилке связано с неучётом её низкой плотности (см. выше), то относительное увеличение фракции свинца, связанной с органическим веществом объясняется высоким сродством свинца к органическому веществу почвы за счёт образования прочных комплексных соединений. В накоплении свинца в горизонтах подстилки может играть роль биологическое накопление металла.

Ниже по профилю содержание фракции свинца, связанного с органическим веществом, заметно уменьшается, хотя продолжает составлять значительную долю от его общего количества (около 40% в горизонте АЕ и 15% в

горизонте Bg), что закономерно объясняется снижением содержания органического вещества в этих горизонтах с одной стороны, а также возможностью миграции соединений свинца вниз по профилю в составе растворимых органических комплексов, в том числе с фульвокислотами.

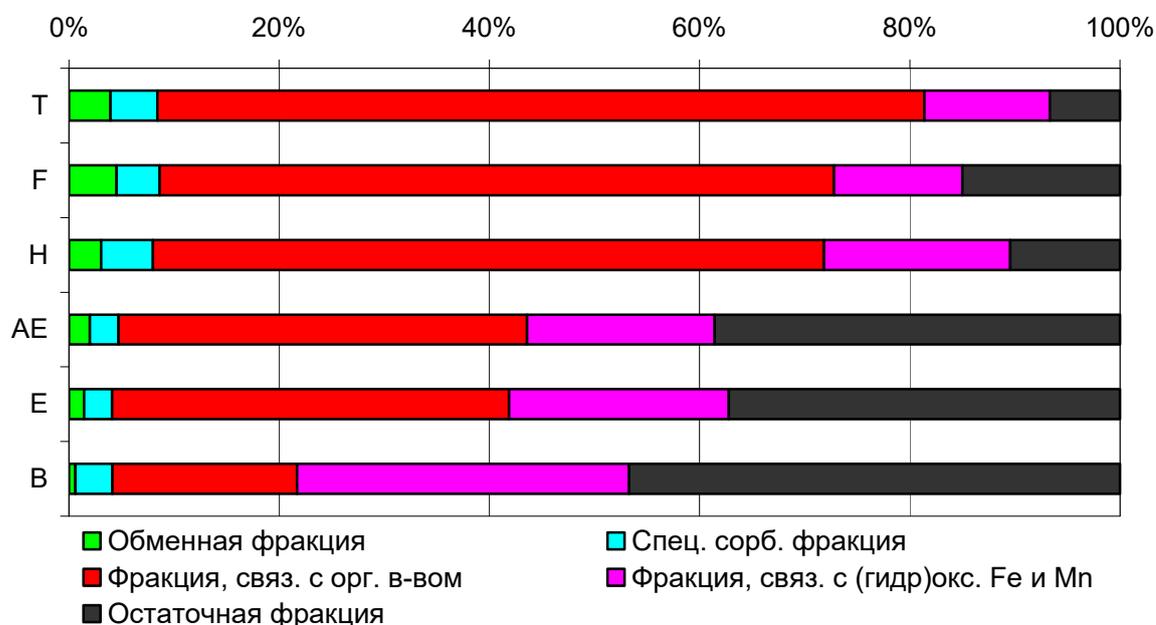


Рис 7.13. Фракционный состав Pb в торфянисто-подзолистой легкосуглинистой почве разреза КЗ, % от суммы фракций.

Доля фракции свинца, связанного с железистыми минералами, в горизонтах L, F, H составляет около 10-15%. К нижележащим горизонтам она заметно увеличивается до 35% в горизонте Bg). Эти значения хорошо коррелируют с содержанием железа в вытяжке Тамма. Необходимо отметить, что большое количество свинца, извлекаемого реактивом Тамма из верхних органогенных горизонтов, нельзя связывать лишь с содержанием в этих горизонтах железистых минералов. Скорее, это обусловлено тем, что в горизонтах подстилки высоко содержание непрочно связанных с твёрдофазными почвенными компонентами соединений ТМ, являющимися продуктами разложения растительного опада. Они легко извлекаются любыми экстрагирующими растворами, особенно содержащими комплексообразователи, в том числе и реактивом Тамма.

В нижележащих минеральных горизонтах почвы с небольшим содержанием органического вещества, свинец во фракции, извлекаемой реактивом Тамма, приурочен к находящимся в этих горизонтах железистым минералам.

Содержание остаточной фракции заметно увеличивается вниз по профилю почвы. В верхних горизонтах подстилки она составляет около 10% (L, H) и около 25% в F и увеличивается до 45% в горизонте Bg (рис 7.13, 7.14). Это можно объяснить тем, что в нижней части профиля менее выражено действие почвообразующих процессов, и ниже их интенсивность. Таким образом, для незагрязненных почв, при уменьшении степени изменённости почвообразующей породы увеличивается количество остаточной фракции металла, которая представляет собой свинец, прочно связанный с алюмосиликатами.

Количество наиболее подвижных и наименее прочно закрепленных обменной и специфически сорбированной фракций невелико и почти одинаково во всех горизонтах торфянисто-подзолистой легкосуглинистой почве разреза К3. Это видно как по абсолютному содержанию фракций, так и по их процентному соотношению (рис 7.13, 7.14). Для свинца характерно образование малоподвижных соединений, вследствие чего содержание его подвижных форм невелико. В горизонтах F, H содержание этих фракций максимально по сравнению с другими горизонтами почвы. Это может быть связано с образованием в этих горизонтах подвижных органических комплексов свинца.

Фракционный состав свинца в подзолистой легкосуглинистой почве разреза К4 (рис. 7.14). В верхних органогенных горизонтах данной почвы содержание фракции свинца, связанного с органическим веществом, заметно выше по сравнению с подстилкой торфянисто-подзолистой почвы предыдущего разреза К3. Это говорит о том, что в этой почве, даже при меньшем содержании органического вещества (табл. 2.7), свинец ассоциируется с органическим веществом в больших количествах. Причиной этого может быть специфичность органического вещества данной почвы, что подтверждается различными условиями почвообразования этих почв.

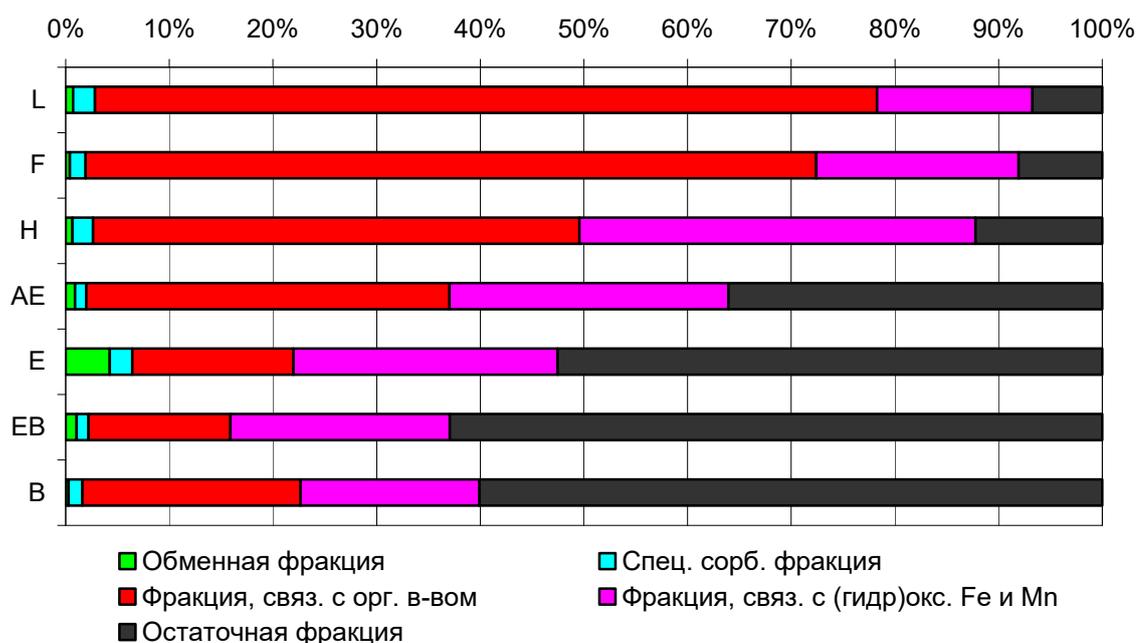


Рис. 7.14. Фракционный состав Рb в подзолистой легкосуглинистой почве разреза К4, % от суммы фракций.

Гумус в подзолистой легкосуглинистой почве транзитного ландшафта более полноценный, лучше сформирован за счет благоприятного водного режима (почва менее переувлажнена), повышенной биологической активности и другой растительности, в отличие от органогенных горизонтов торфянисто-подзолистой легкосуглинистой почвы разреза К3, где процесс гумификации растительных остатков идет медленнее за счет накопления преимущественно торфа. Далее, вниз по профилю, доля фракции свинца, связанного с органическим веществом, заметно снижается и составляет 15% в горизонтах Еh и ЕВ, и 35% - в горизонте В.

Содержание фракции свинца, связанного с железистыми минералами, сильно варьирует по всему профилю почвы. Для горизонтов подстилки его содержание несколько выше, чем для нижележащих горизонтов почвы. Оно изменяется от 3 мг/кг в горизонте L до 11 мг/кг в Н, затем равномерно снижается до 0,6 мг/кг в горизонте В (рис 7.15, 7.16). Полученные результаты хорошо коррелируют с содержанием железа, извлекаемого реактивом Тамма и похожи на результаты, полученные для предыдущего разреза К3.

Количество обменной и специфически сорбированной фракций свинца невелико, как и в торфянисто-подзолистой легкосуглинистой почве разреза К3. Максимальное количество обменного и специфически сорбированного свинца приходится на горизонт Eh, где отсутствуют условия для прочного закрепления металла.

Доля остаточной фракции свинца закономерно увеличивается вниз по профилю. Почвообразующий процесс в наименьшей степени затрагивает нижние горизонты, поэтому большая часть свинца остается связанной с алюмосиликатами и определяется в остаточной фракции.

Фракционный состав свинца в аллювиальной лугово-болотной почве разреза К5. Содержание органического вещества по всему профилю этой почвы невелико (рис. 7.15). Поэтому доля фракции свинца, связанного с органическим веществом, в данной почве заметно меньше по сравнению с предыдущими почвами разрезов К3 и К4.

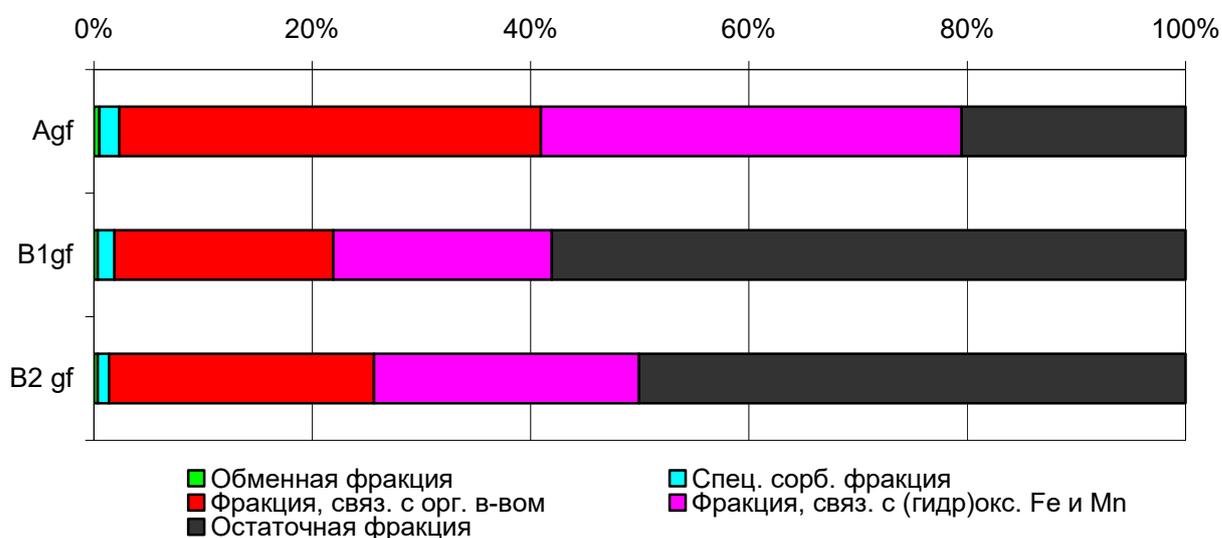


Рис. 7.15. Фракционный состав Pb в почве разреза К5, % от суммы фракций.

Количество фракции свинца, связанного с соединениями железа, также уменьшается вниз по профилю. Относительно большая доля этой фракции объясняется большим количеством железа во всех трех горизонтах аллювиальной лугово-болотной почвы разреза К5. Почва сформирована в гидроморфных условиях, в нижней части профиля прослеживаются признаки ог-

леения и обильные пятна ожелезнения. Вероятно, взаимодействие свинца с соединениями железа в условиях избыточного переувлажнения, характерных для горизонтов B_{1gf} и B_{2gf} , не способствует прочному закреплению свинца железистыми минералами.

Содержание обменной и специфически сорбированной фракций свинца невелико по всему профилю почвы. Как и в случае двух предыдущих почв, содержание остаточной фракции увеличивается вниз по профилю и составляет в горизонтах B_{1gf} и B_{2gf} более 50% от общего содержания свинца.

Изотопный состав выделенных фракций свинца. Нами был проанализирован изотопный состав свинца во всех фракциях по трем разрезам. Для правильной интерпретации полученных результатов большое значение имеет выбор изотопных отношений. Предыдущие исследования почв исследуемого района (разрезы К1 и К2) показали, что наиболее информативным в данном случае является отношение $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Отношения с участием изотопа ^{204}Pb , вследствие его очень низкого содержания в исследованных почвах, близкого в пределу обнаружения метода ИСП-МС, имеют высокое аналитическое варьирование (табл. 7.4, 7.6, 7.7). Результаты определения изотопного состава свинца в выделенных из почв разрезов К3, К4 и К5 приведены на рис. 7.16, 7.17 и 7.18.

Рассмотрим результаты определения изотопного состава фракций свинца в торфянисто-подзолистой легкосуглинистой почве разреза К3 (рис. 7.16). Все полученные нами величины отношения $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ можно отнести к одной из двух групп, статистически значимо отличающихся друг от друга. Для первой группы характерны более высокие величины $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, составляющие 1,18-1,23, а для второй группы – более низкие значения, составляющие 1,15-1,18.

По литературным данным (Weiss, Shotyk, Kempf, 1999), низкие значения отношения $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (1,10 и ниже) на территории Европы характерны для атмосферных выпадений, имеющих преимущественно техногенное происхождение. Снижение значений отношения $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ в поверхностных слоях и

горизонтах почв по сравнению с нижележащими горизонтами может свидетельствовать о наличии атмосферного поступления загрязняющих веществ техногенного происхождения на поверхность почвы.

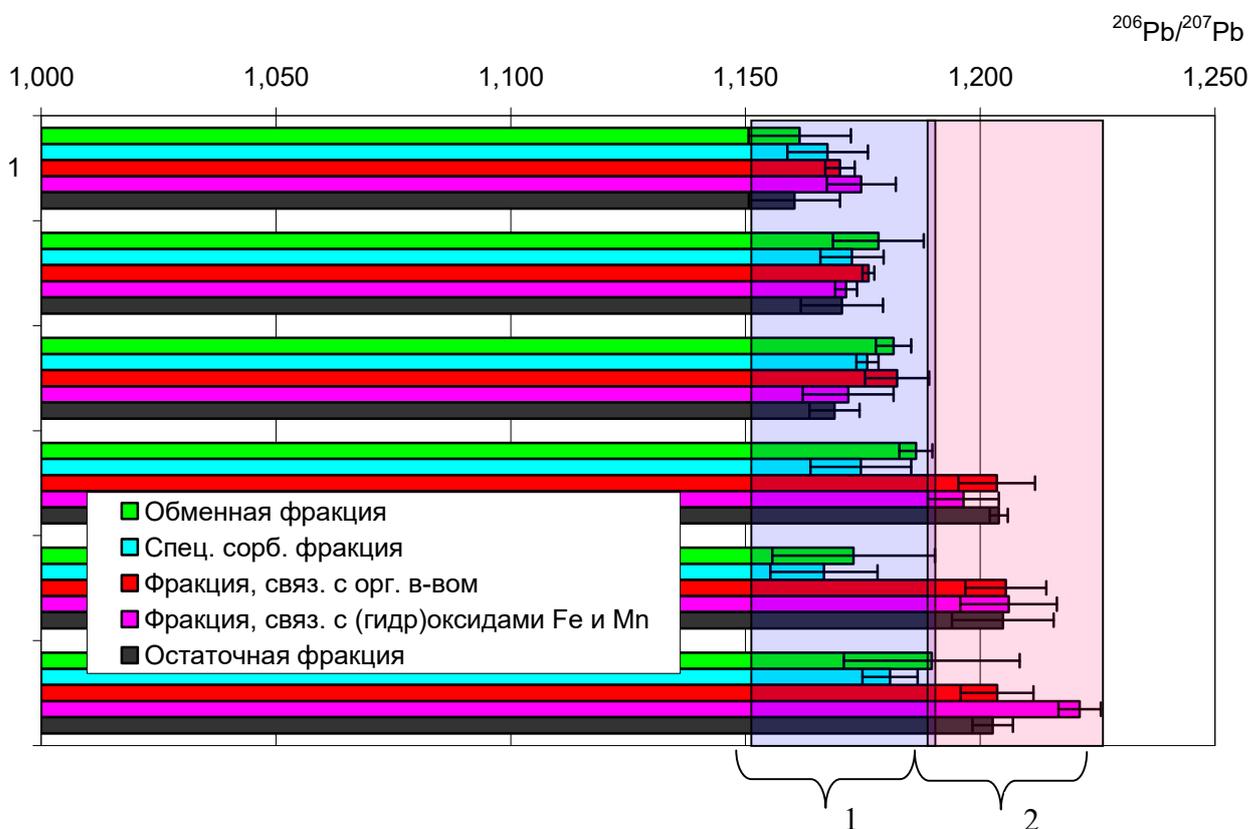


Рис. 7.16. Отношение $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ во фракциях свинца, выделенных из горизонтов разреза КЗ. 1 – область преимущественно техногенного свинца, 2 – область свинца, преимущественно литогенного происхождения.

Величины изотопных отношений для обменной и специфически сорбированной фракций значительно не отличаются во всех горизонтах. Это значит, что во всех горизонтах данной почвы наиболее подвижный свинец, находящийся в составе обменной и специфически сорбированной фракций, может иметь одно и то же происхождение, связанное с глобальным техногенным поступлением свинца на поверхность почвы. Подвижные формы соединений свинца, сформировавшиеся в верхних горизонтах, проникают вглубь профиля, не меняя своего изотопного состава.

Отношение $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ во фракции свинца, связанного с органическим веществом, в горизонтах подстилки низкое, близкое по величине с обменным и специфически сорбированным свинцом. Далее вниз по профилю происхо-

дит увеличение отношения $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ до величин, свойственных всем прочно связанным фракциям в нижних минеральных горизонтах. Таким образом, свинец, связанный с органическим веществом, в верхних горизонтах подстилки может иметь частично техногенное происхождение, а в более глубоких минеральных горизонтах скорее всего унаследован от материнской породы.

Аналогичная ситуация и с отношением $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ во фракции свинца, связанного с соединениями железа, и в остаточной фракции. Величины отношения в этих фракциях остаются неизменными в верхних органогенных горизонтах, но далее вниз по профилю значительно увеличиваются до значений, характерных для остаточной фракции свинца в минеральных горизонтах.

Таким образом, по величине отношения $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ в выделенных фракциях свинца мы можем сделать вывод о разном происхождении свинца в верхних и нижних горизонтах почвы. Свинец в верхних органогенных горизонтах подстилки частично имеет техногенное происхождение и был привнесен в почву вследствие атмосферного переноса загрязняющих веществ. Свинец, определяемый в составе обменной и специфически сорбированной фракций, слабо связан с почвой, способен перемещаться по всему профилю почвы и имеет преимущественно техногенное происхождение.

Сходный изотопный состав свинца во всех фракциях, выделенных из горизонтов подстилки, подтверждает наше предположение о том, что свинец, извлекаемый из подстилки и пирофосфатом калия, и реактивом Тамма, и определяемый в остаточной фракции, по большей части связан с органическим веществом, что делает малоинформативным применение метода последовательного фракционирования для изучения органогенных горизонтов.

Изотопный состав свинца в подзолистой легкосуглинистой почве разреза К4 приведён на рис. 7.17. Здесь прослеживаются те же самые закономерности, что и в почве предыдущего разреза К3, на которые накладываются особенности, присущие данной почве.

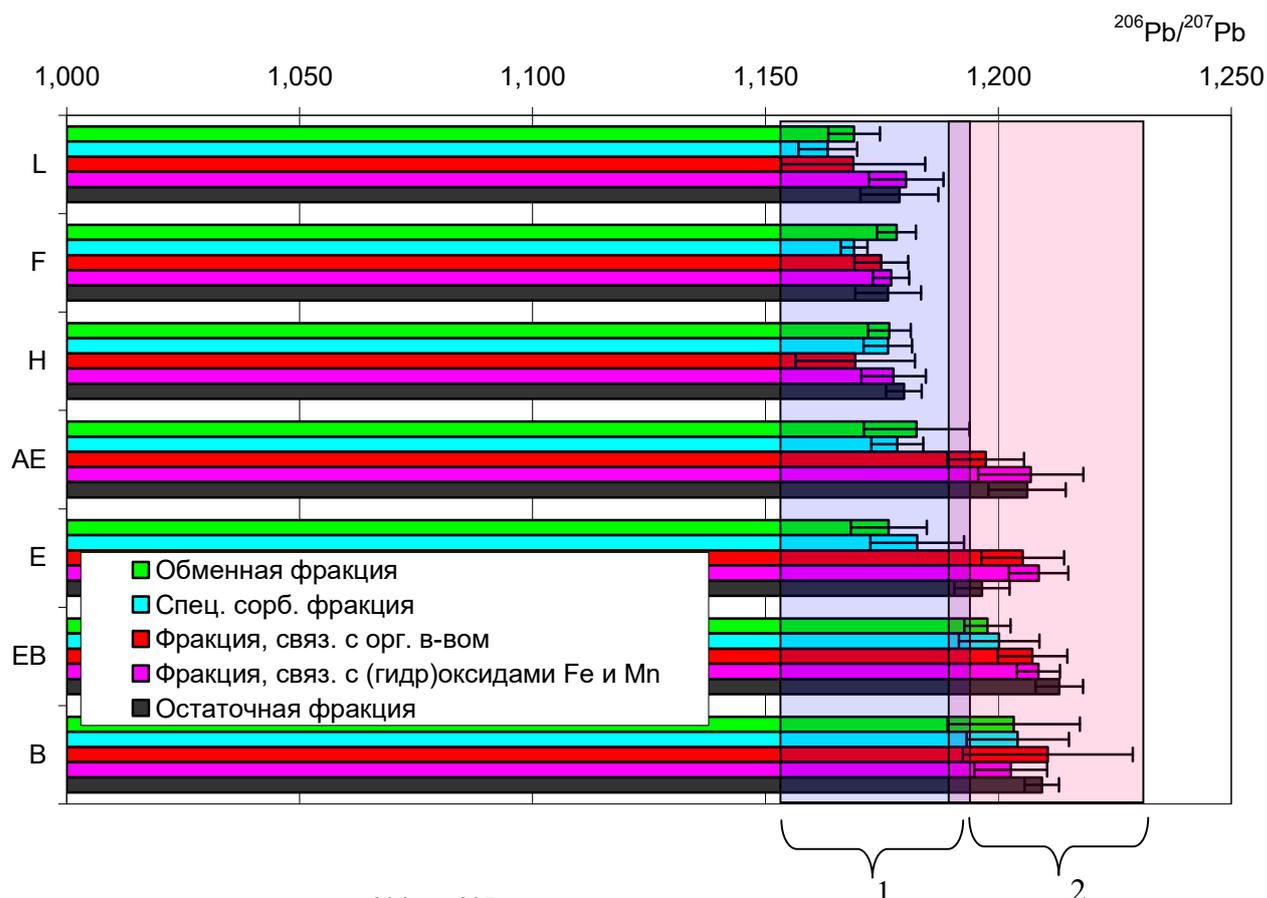


Рис. 7.17. Отношение $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ во фракциях свинца, выделенных из горизонтов разреза К4. 1 – область преимущественно техногенного свинца, 2 – область свинца, преимущественно литогенного происхождения.

Отношения $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ в обменной и специфически сорбированной фракциях свинца, остаются относительно неизменными для верхних горизонтов подстилки и начинают существенно увеличиваться только с горизонта EB. Такое изменение изотопных отношений говорит о том, что в верхних горизонтах в формирование изотопного состава свинца вносит вклад поступление на поверхность почвы атмосферных выпадений техногенного происхождения. В отличие от почвы разреза К3, мы не наблюдаем такого явного проникновения свинца с низким отношением $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ по всему профилю, вследствие других условий почвообразования. Начиная с горизонта EB, изотопные отношения свинца обменной и специфически сорбированной фракций увеличиваются и приближаются к свинцу природного происхождения, унаследованному от материнской породы.

Аналогичная картина наблюдается и для остальных фракций свинца. В верхних органогенных горизонтах для всех фракций свинца величины отношения $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ низкие, связанные с закреплением в подстилке техногенного свинца из состава атмосферных выпадений. Ниже по профилю, начиная с горизонта АЕ, отношение $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ значительно увеличиваются, что отражает усиление вклада унаследованного от почвообразующих пород свинца в формирование изотопного состава.

Для аллювиальной лугово-болотной почвы разреза К5 так же характерно увеличение отношения $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ в обменной и специфически сорбированной фракциях свинца вниз по профилю (рис. 7.18).

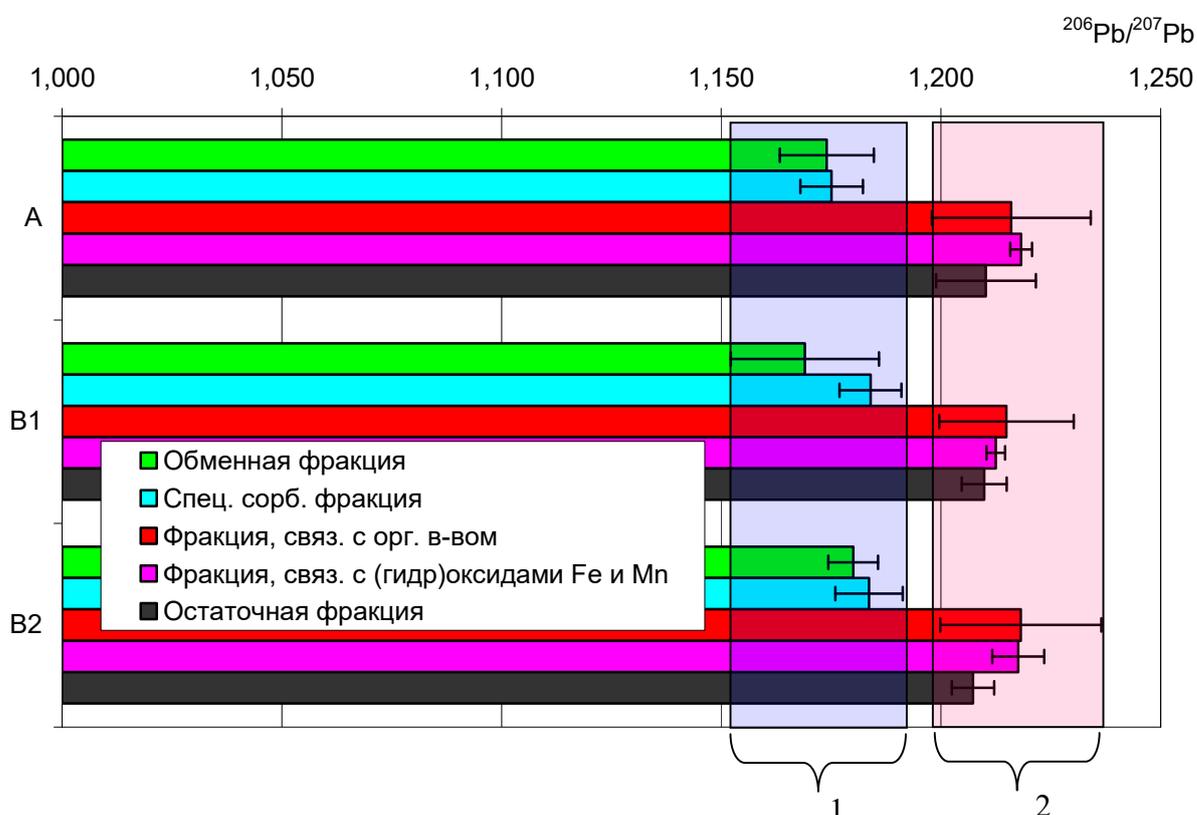


Рис. 7.18. Отношение $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ во фракциях свинца, выделенных из горизонтов разреза К5. 1 – область преимущественно техногенного свинца, 2 – область свинца, преимущественно литогенного происхождения.

В отличие от рассмотренных выше подзолистых почв автоморфных ландшафтов здесь не наблюдается снижения отношения $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ в верхней части профиля для прочно связанных фракций свинца, что связано с тем, что в данной почве, не имеющей органогенных горизонтов подстилки, фракци-

онный состав лучше отражает реальное распределение свинца между основными почвенными компонентами. Из-за крайне низкого поступления атмосферных выпадений на поверхность почвы, незначительная добавка техногенного свинца не способна существенно повлиять на изотопный состав свинца во фракциях, содержание которых в почве велико.

Проведённые исследования показали, что содержание и фракционный состав свинца в почвах ГПЗ «Кологривский лес» является характерным для фоновых территорий. Вместе с тем, по результатам изучения изотопного состава свинца чётко видно, что эти почвы испытывают некоторое техногенное воздействие из-за глобального атмосферного переноса загрязняющих веществ.

Свинец во фракциях, прочно связанных с почвенными компонентами, по своему изотопному составу соответствует свинцу из состава почвообразующих пород. Свинец, входящий в состав непрочно связанных с почвой фракций (обменной и специфически сорбированной), имеет изотопный состав, близкий к составу атмосферных выпадений, характерных для Европы.

Данные закономерности наблюдаются во всех изученных нами почвенных горизонтах, что говорит о проникновении техногенного свинца вглубь почвенного профиля, вероятно, в составе растворимых комплексов с органическим веществом.

7.3. Изучение изотопного состава свинца в техногенно-загрязнённых почвах

Изотопный состав свинца в почвах ЮВАО г. Москвы

Загрязнение ТМ территории крупных городов может являться существенным фактором риска для нормального функционирования городских экосистем. В отличие от зон воздействия точечных источников загрязнения - предприятий цветной металлургии - загрязнение почв крупных городов имеет особенности, касающиеся как поступления загрязняющих веществ на по-

верхность почвы, так и процессов, происходящих в почве с участием соединений ТМ техногенного происхождения.

При отсутствии крупных металлургических производств загрязнение городской территории ТМ характеризуется малой интенсивностью поступления загрязняющих веществ на поверхность в течение длительного периода времени. 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. Поступление в почву продуктов сгорания твёрдого топлива приводит к подщелачиванию поверхностного слоя почв и поверхностных вод, что снижает миграционную способность и тормозит процессы трансформации техногенных соединений ТМ (преимущественно оксидов) в соединения, характерные для незагрязнённых почв исследуемой территории.

Цель данного исследования: на основе совместного изучения содержания и изотопного состава свинца в почвах, уличной пыли и снеге выявить особенности и возможные источники загрязнения почв ЮВАО г. Москвы свинцом.

Задачи: 1. Определить валовое содержание свинца, содержание кислото-растворимого и подвижного свинца пробах почв ЮВАО (из слоя 0-10 см), валовое содержание свинца в пробах уличной пыли, снеговой воды, нерастворимого осадка снеговой воды, золы золошлакоотвала ТЭЦ и отложений в выхлопных трубах автомобилей. 2. Определить изотопные отношения свинца в перечисленных пробах. 3. Изучить зависимость изотопного состава свинца от уровня его содержания в почвах. 4. Сравнить изотопные отношения свинца в пробах различных объектов.

Валовое содержание свинца. Данные по валовому содержанию свинца в исследованных почвах приведены в таблице 7.8 и на рис. 7.19.

Результаты показывают, что содержание свинца в исследованных почвах в целом невелико. Менее, чем двукратное превышение ОДК для почв лёгкого

гранулометрического состава наблюдается в тринадцати пробах из 36-и. Более, чем двукратное превышение ОДК наблюдается только в четырёх пробах (рис. 7.19). Это говорит о невысокой интенсивности загрязнения почв ЮВАО г. Москвы свинцом, что подтверждается результатами анализа снега.

Таблица 7.8.

Валовое содержание свинца в почвах, мг/кг (количество проб – 36)

Среднее	Медиана	Минимум	Максимум
35,20	30,40	4,40	117,40

Средние для всех исследованных почв изотопные отношения свинца приведены в таблице 7.9. Для того, чтобы выяснить, как валовое содержание свинца в почвах ЮВАО влияет на его изотопный состав, вся совокупность исследованных почв была разделена нами на три группы, соответствующие условно низкому (менее 25 мг/кг), условно среднему (25-40 мг/кг) и условно высокому (более 40 мг/кг) уровню содержания свинца (в табл. 7.9 и на рис. 7.19-7.20 эти группы выделены разным цветом).

Таблица 7.9.

**Изотопные отношения валового свинца в почвах,
средние значения и их 95% доверительные интервалы**

Группы почв	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$
1 (менее 25 мг/кг)	18,28±0,10	15,45±0,06	38,35±0,19	1,183±0,004
2 (25-40 мг/кг)	18,03±0,08	15,45±0,06	38,56±0,18	1,167±0,002
3 (более 40 мг/кг)	18,22±0,12	15,78±0,10	38,07±0,29	1,150±0,009

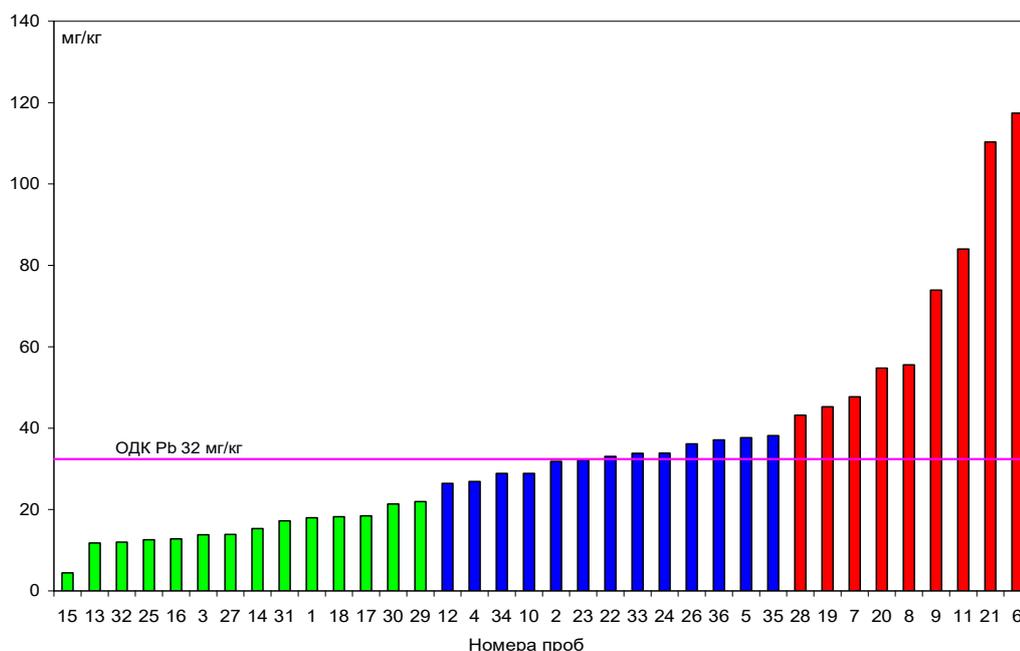


Рис. 7.19. Валовое содержание свинца в почвах ЮВАО, мг/кг.

- Группа 1 (содержание Pb < 25 мг/кг)
- Группа 2 (содержание Pb 25-40 мг/кг)
- Группа 3 (содержание Pb > 40 мг/кг)

На рис. 7.20 показана зависимость $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ от $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. Данная зависимость является слабо выраженной (коэффициент детерминации 0,17). Точки, соответствующие выделенным нами трём группам с разными уровнями содержания свинца, расположены вперемешку. Это говорит о том, что формирование изотопного состава валового свинца исследованных почв происходит по одному из следующих вариантов: 1) исследуемые почвы не подвержены сильному техногенному воздействию и наибольший вклад в формирование наблюдаемого изотопного состава вносит свинец почвенного происхождения; 2) почвы загрязнены свинцом, изотопный состав которого близок к изотопному составу незагрязненных почв; 3) почвы загрязнены свинцом из нескольких источников, причём суммарный изотопный состав свинца из всех источников слабо отличается от изотопного состава незагрязненных почв.

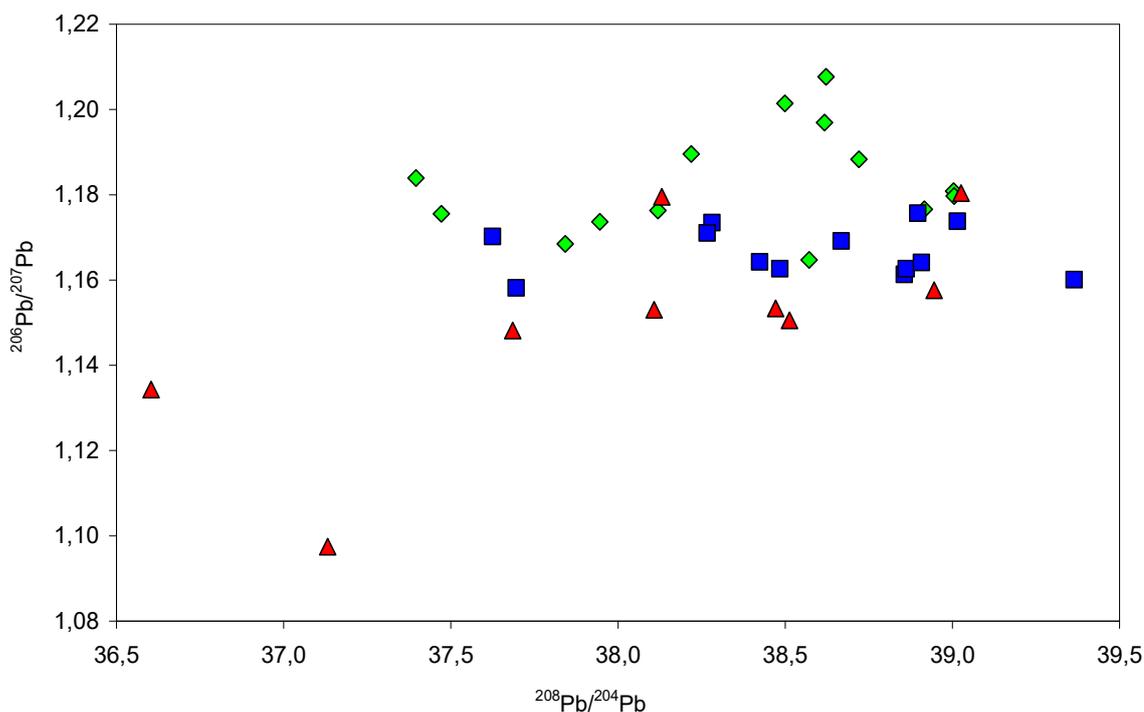


Рис. 7.20. Зависимость $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ от $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ для валового свинца в почвах ЮУАО.

Несмотря на это, по результатам сравнения доверительных интервалов мы выявили значимые различия отношения $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ между тремя выделенными нами группами почв, различающимися по валовому содержанию свинца (табл. 7.9). Увеличение содержания свинца приводит к снижению этого изотопного отношения. Данная зависимость отражает поступление в почву техногенного свинца и хорошо согласуется с литературными данными (Vascon, et al., 1995; Vascon, Hewitt, 2005; Dunlap et al., 1999; Wilcke et al, 2001). По другим отношениям (табл. 7.9) различия в зависимости от уровня содержания свинца удаётся выявить только в некоторых случаях.

Кислоторастворимые формы свинца. Содержание кислоторастворимых форм свинца приведено в таблице 7.10 и на рисунке 7.21.

Известно, что при техногенном загрязнении почвы ТМ увеличивается количество их кислоторастворимых и подвижных форм ТМ. Вследствие этого, доля техногенных соединений в составе кислоторастворимых и подвижных форм ТМ будет больше, чем при изучении валового содержания ТМ. Это было показано нами ранее при изучении почв Костромской обл. Изотопный

состав кислоторастворимых и подвижных соединений свинца должен быть более информативным для выявления загрязнения почв, испытывающих сильное техногенное воздействие.

Таблица 7.10.

Кислоторастворимый свинец в почвах (количество проб – 36)

Содержание	Среднее	Медиана	Минимум	Максимум
мг/кг	33,02	24,60	1,09	137,2
% от вала	81,2	80,1	46,0	100,0

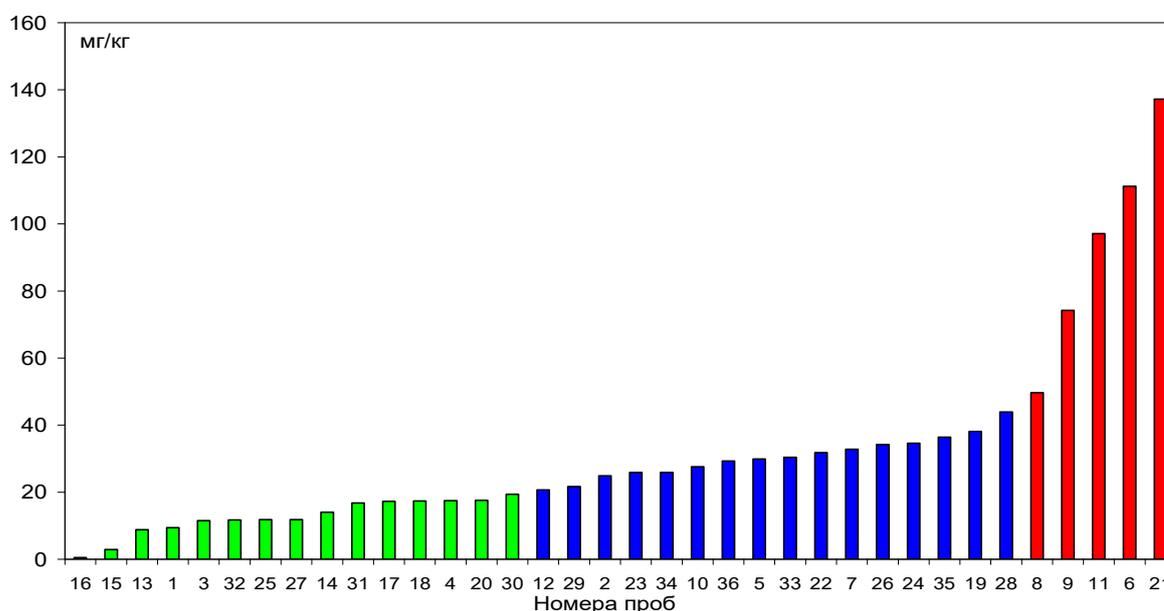


Рис. 7.21. Содержание кислоторастворимого свинца в почвах ЮВАО.

Полученные данные свидетельствуют о достаточно высоком содержании кислоторастворимых соединений свинца в исследованных почвах. Большая доля кислоторастворимых соединений от валового содержания (табл. 7.10) свидетельствует о том, что большая часть свинца в почвах представлена соединениями техногенного происхождения.

Для того, чтобы узнать, как изменяются изотопные отношения в зависимости от содержания в почвах кислоторастворимых форм свинца, исследованные почвы были разделены на три группы, соответствующие условно

низкому (менее 25 мг/кг), условно среднему (25-50 мг/кг) и условно высокому (более 50 мг/кг) уровню содержания свинца (в табл. 7.11 и на рис. 7.22 эти группы выделены разным цветом).

Таблица 7.11.

Изотопные отношения кислоторастворимого свинца в почвах, средние значения и их 95% доверительные интервалы

Группы почв	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$
1 (< 25 мг/кг)	18,20±0,09	15,28±0,05	37,17±0,01	1,191±0,006
2 (25-50 мг/кг)	17,90±0,07	15,15±0,01	36,66±0,09	1,181±0,006
3 (> 50 мг/кг)	17,58±0,01	15,23±0,04	36,16±0,02	1,155±0,009

На рис. 7.22 показана зависимость между отношениями $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ и $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ в азотнокислой вытяжке. По сравнению с аналогичной зависимостью для валового свинца, мы можем заметить, что произошла более чёткая дифференциация изотопного состава в зависимости от уровня содержания свинца, что видно также и по двукратному увеличению коэффициента детерминации (0,35 по сравнению с 0,17 для валового свинца). При низком содержании кислоторастворимого свинца почва является слабозагрязнённой и её изотопный состав в большей мере соответствует свинцу почвенного происхождения, чем в случае почвы с высокой долей кислоторастворимого свинца, представленного в основном техногенными соединениями.

Анализ 95%-ных доверительных интервалов изотопных отношений в зависимости от уровня содержания кислоторастворимого свинца в исследованных почвах показал (табл. 7.11), что различия между выделенными нами тремя группами почв гораздо более выражены, чем в случае валового свинца.

Увеличение содержания кислоторастворимого свинца в почвах приводит к существенному уменьшению отношения $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Одновременно происходит уменьшение отношения $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. Таким образом, в азотнокислые вытяжки, в зависимости от уровня содержания кислоторастворимого свинца, переходит свинец различного происхождения, что видно как по увеличению

доли свинца, являющегося продуктом распада ^{235}U , так и по уменьшению доли свинца ториевого происхождения. Всё это свидетельствует о том, что исследованные почвы подвержены воздействию различных источников загрязнения свинцом, различающихся как по интенсивности загрязнения, так и по изотопному составу свинца в составе загрязняющих веществ.

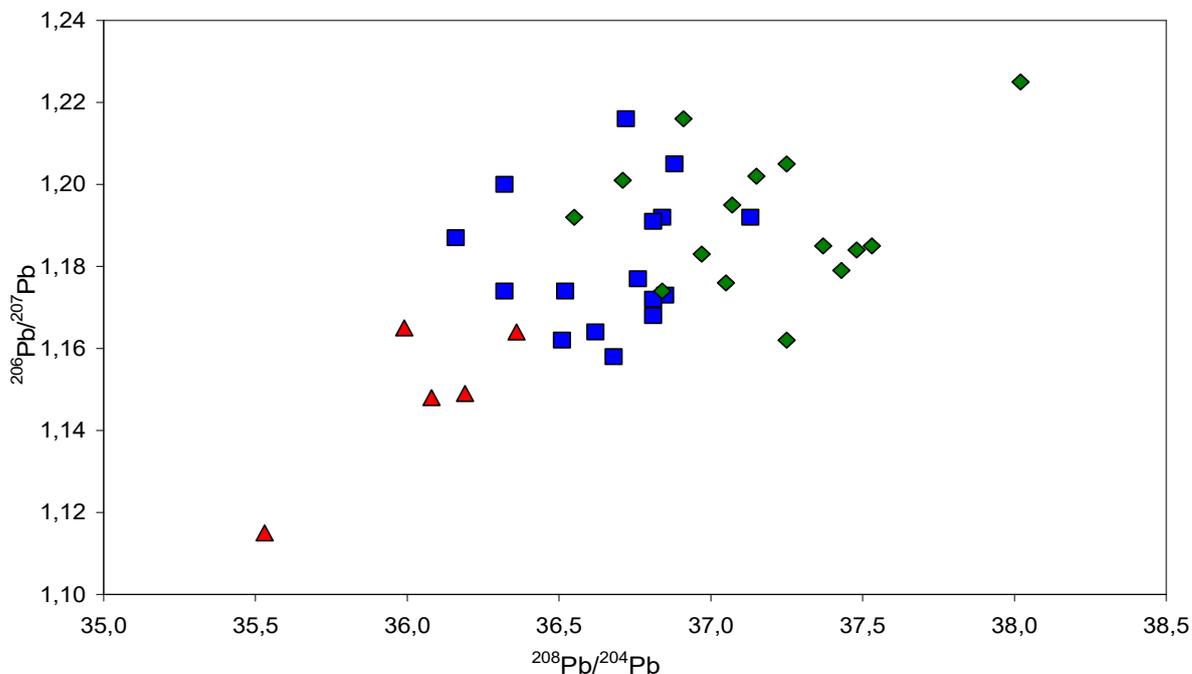


Рис. 7.22. Зависимость между отношениями $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ и $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ для кислоторастворимого свинца в почвах ЮВАО г. Москвы.

Рисунок 7.25 иллюстрирует уменьшение отношения $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ по мере увеличения содержания кислоторастворимого свинца. Обращает на себя внимание весьма чёткая зависимость между этими величинами, в отличие от валового содержания свинца, где такой зависимости в исследованных почвах не наблюдается. Степенной вид этой зависимости свидетельствует о том, что даже при небольшом уровне загрязнения почвы свинцом с иным изотопным составом изотопные отношения свинца в этой почве будут существенно отличаться от отношений, свойственных фоновым почвам. Полученные результаты подтверждают сделанный нами ранее вывод о том, что определение изотопных отношений свинца по результатам анализа кислоторастворимых форм соединений может служить чувствительным способом оценки степени загрязнения почв свинцом, чего нельзя сказать о валовом содержании

Подвижные формы свинца. Данные по содержанию подвижных форм свинца приведены в таблице 7.12 и на рис. 7.23. Количество проб, в которых содержание подвижного свинца превышает ПДК, больше, чем количество проб с валовым содержанием свинца выше ОДК.

Таблица 7.12.

Содержание подвижного свинца в почвах, мг/кг (количество проб – 36)

Среднее	Медиана	Минимум	Максимум
9,57	6,67	1,26	49,63

Так же, как и в предыдущих случаях, вся совокупность исследованных почв была разделена нами на три группы, различающиеся по содержанию «подвижного» свинца: 1 (менее 5 мг/кг), 2 (5-6 мг/кг) и 3 (более 6 мг/кг). Необходимость выделения второй группы с узким интервалом содержания свинца и состоящей всего из пяти проб обусловлена существенными различиями изотопного состава свинца, о чём будет сказано ниже.

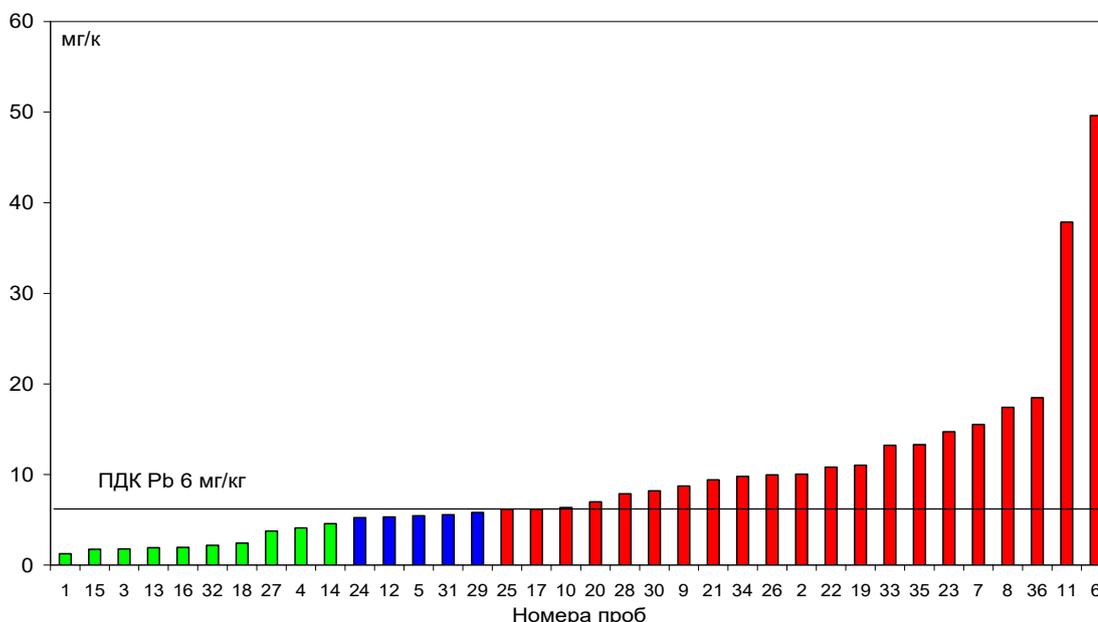


Рис. 7.23. Содержание подвижного свинца в почвах ЮВАО г. Москвы.

В таблице 7.13 приведены данные, свидетельствующие о существенных различиях в изотопном составе между выделенными нами группами с раз-

ными уровнями содержания извлекаемого ААБ свинца. Как и в случае с кислоторастворимым свинцом, по мере увеличения содержания подвижных форм свинца происходит увеличение доли ураногенных изотопов свинца.

Таблица 7.13.

Изотопные отношения подвижного свинца в почвах, средние значения и их 95% доверительные интервалы

Группы почв	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$
1 (< 5 мг/кг)	18,12±0,09	15,37±0,08	37,11±0,18	1,179±0,005
2 (5-6 мг/кг)	17,35±0,09	15,45±0,07	36,06±0,14	1,123±0,002
3 (> 6 мг/кг)	17,34±0,08	14,88±0,05	35,62±0,16	1,165±0,003

На рис. 7.24 представлена зависимость между отношениями $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ и $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ в ацетатно-аммонийных вытяжках. Из рисунка видно, что подвижный свинец по своему изотопному составу чётко делится на три группы в зависимости от принадлежности почвы к одной из трёх выделенных нами групп по уровню содержания свинца.

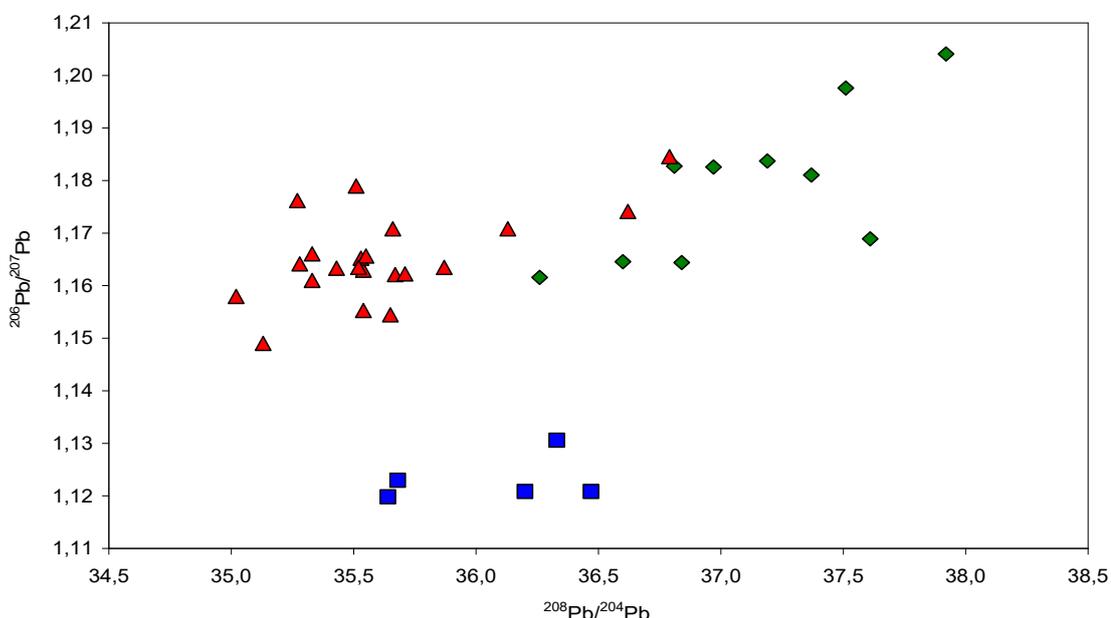


Рис. 7.24. Зависимость между $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ и $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ для подвижного свинца в почвах ЮВАО г. Москвы.

Среди исследованных нами почв имеется пять (рис. 7.24, табл. 7.13), которые имеют гораздо более низкое, чем остальные почвы, отношение

$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Вероятно, на содержание подвижного свинца в этих почвах оказали влияние источники загрязнения, влияние которых в других случаях не проявлялось. Так как количество свинца, извлекаемого ААБ с рН 4,8 невелико по сравнению с его валовым содержанием и даже с содержанием кислоторастворимых форм, данная аномалия не была замечена при изучении изотопного состава ни валового, ни кислоторастворимого свинца.

Сравнивая данные таблиц 7.13, 7.11 и 7.9, можно сделать вывод, что различия в изотопном составе свинца, связанные с уровнем его содержания, увеличиваются в ряду валовой свинец \ll кислоторастворимый свинец $<$ подвижный свинец. Таким образом, менее прочно связанные с почвой соединения свинца являются чётким индикатором изменения изотопного состава и, следовательно, степени техногенного загрязнения почв.

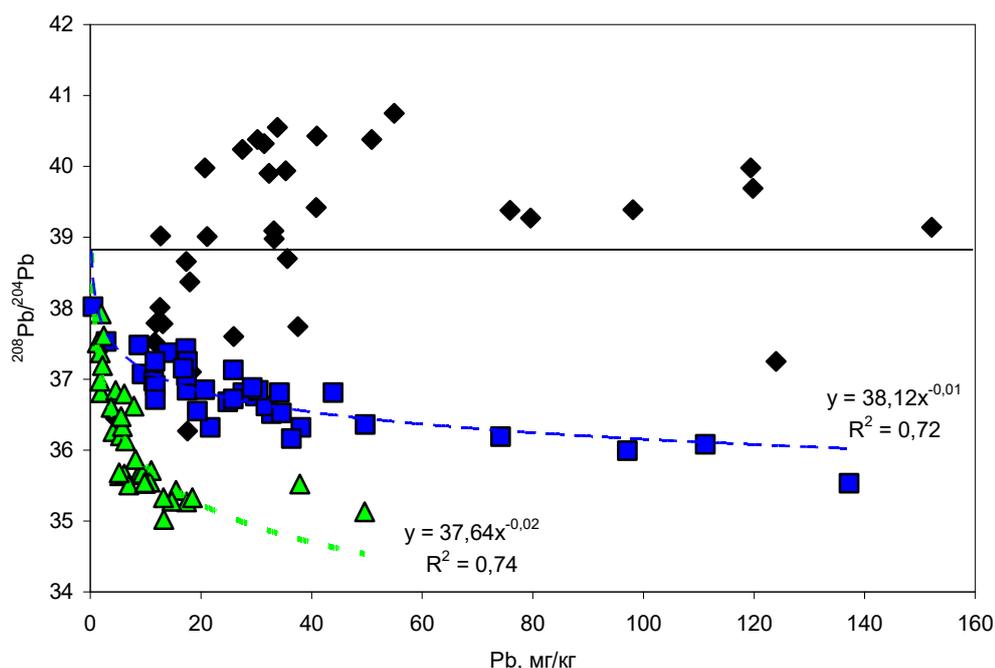


Рис. 7.25. Зависимость отношения $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ от содержания свинца в почвах.

- ◆ Валовой свинец
- Кислоторастворимый свинец
- ▲ Подвижный свинец

Этот вывод подтверждается рис. 7.25, где в общих координатах приведены зависимости отношения $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ от валового содержания свинца и содер-

жания его кислоторастворимых и подвижных форм. По мере увеличения количества подвижного свинца происходит наиболее быстрое изменение отношения $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. Менее выражено изменение этого отношения для кислоторастворимого свинца, а для валового свинца эта зависимость не наблюдается из-за разбавления техногенного свинца свинцом, унаследованным от почвообразующих пород и смешения в почве свинца от различных источников загрязнения.

Выявление возможных источников загрязнения почв ЮВАО свинцом

Для выявления возможных источников загрязнения почв ЮВАО свинцом мы определили изотопных отношений свинца в почвах и других объектах, связанных с почвой потоками вещества. Приведённые выше результаты показывают, что наибольшие различия в изотопном составе свинца в исследованных почвах связаны с изменением доли изотопа ^{208}Pb . Вследствие этого нами был построен график изотопных отношений в координатах $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ – $(^{206}\text{Pb}+^{207}\text{Pb})/^{204}\text{Pb}$. 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.

Сводные данные по всем исследованным объектам приведены в табл. 7.14 и на рис. 7.26. Полученные данные свидетельствуют о сложной картине загрязнения исследованных объектов свинцом. Прежде всего обращает на себя внимание различия в изотопном составе валового, кислоторастворимого и извлекаемого из почв ААБ свинца. Проанализировав изотопный состав свинца в золе ТЭЦ и в саже из выхлопных труб автомобилей, можно предположить, что суммарный изотопный состав почвенного свинца (по данным анализа валового 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.

Таблица 7.14.

Средние изотопные отношения свинца в исследованных объектах и их 95% доверительные интервалы

Объект	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$
Уличная пыль	17,74 ±0,13	15,13 ±0,08	36,45 ±0,17	1,173 ±0,007
Снеговая вода	17,57 ±0,21	15,08 ±0,20	36,72 ±0,43	1,166 ±0,008
Снеговой остаток	18,46 ±0,12	15,56 ±0,10	38,62 ±0,22	1,187 ±0,005
Зола ТЭЦ-22	17,34 ±0,23	14,76 ±0,14	36,00 ±0,40	1,175 ±0,006
Сажа из выхлопных труб автомобилей	18,11 ±0,08	15,66 ±0,05	39,20 ±0,22	1,157 ±0,006

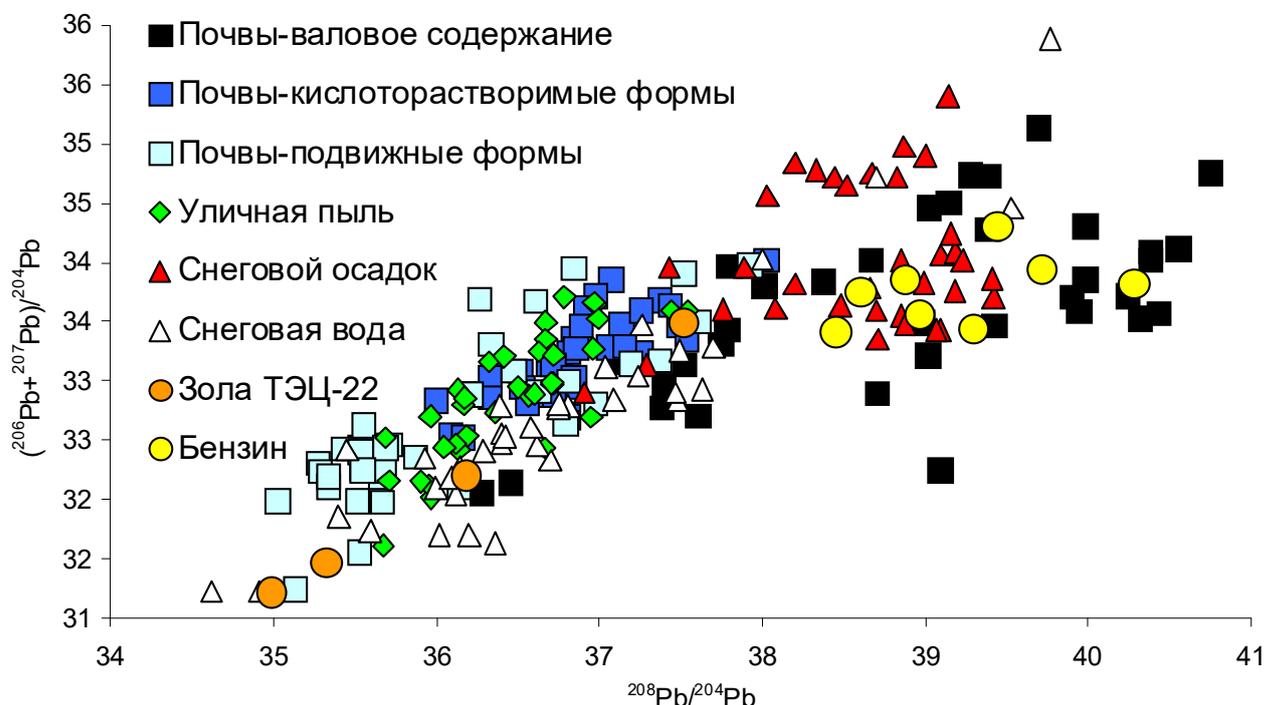


Рис. 7.26. Изотопный состав свинца различных объектов ЮВАО г. Москвы.

Изотопный состав кислоторастворимого и подвижного свинца существенно отличается от изотопного состава валового почвенного свинца и при-

ближается к изотопному составу свинца из золы ТЭЦ. Скорее всего, свинец из золы ТЭЦ представлен соединениями, менее устойчивыми к воздействию использованных нами экстрагирующих растворов, 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, см. гл. 2), тогда как свинец из состава этилированного бензина за долгие годы его использования закрепился почвой более прочно.

Анализ изотопного состава свинца уличной пыли (рис. 7.26, табл. 7.14) подтверждает наши выводы. Несмотря на то, что пробы уличной пыли были отобраны нами, в основном, с краевых частей автомобильных дорог, изотопный состав свинца уличной пыли гораздо ближе к изотопному составу свинца из азотнокислой и ацетатно-аммонийной вытяжек из почв и из золы ТЭЦ, чем к изотопному составу «бензинового» свинца. Кроме того, интересно отметить, что изотопный состав валового свинца уличной пыли, существенно отличается от изотопного состава валового свинца почвы. Это связано с происхождением уличной пыли, где концентрация компонентов современных атмосферных выпадений на единицу массы оказывается во много раз больше, чем в смешенных пробах почв из слоя 0-10 см, где они оказываются разбавлены почвенной массой. Это делает уличную пыль удобным объектом для мониторинга химического загрязнения городской среды, например, в тех случаях, когда невозможно провести анализ снега.

Анализ изотопного состава свинца снега показал существенные различия между снеговой водой и нерастворимым остатком (рис. 7.26, табл. 7.14). 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 исследованную территорию. 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). Поскольку, свинец из нерастворимого остатка имеет в среднем более высокие, чем валовой почвенный свинец, отношения $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (табл. 7.14, 7.9), можно предположить, что в данном случае мы можем иметь дело по крайней мере с ещё одним, пока неидентифицированным источником загрязнения свинцом исследованной территории.

Изотопный состав свинца в почвах в зоне воздействия Череповецкого металлургического комбината

ЧерМК ООО «Северсталь» (Вологодская обл.) является одним из мощнейших источников загрязнения почв ТМ центра европейской территории России. В зону воздействия его газо-пылевых выбросов входит г. Череповец и прилегающие к городу территории. 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 ЧМЗ, поступление свинца в эти почвы может быть связано с деятельностью разнообразных городских промышленных предприятий и ТЭЦ. Кроме того, в почвах остаётся аккумулярованным большое количество свинца, поступившего туда до прекращения использования этилированного бензина.

Несмотря на то, что содержание ТМ, и свинца в том числе, в почвах Череповецкого промышленного района многократно и детально изучалось (Водяницкий, 2009), отсутствие в литературе данных об изотопном составе свинца не позволяет в полной мере оценить особенности загрязнения почв этим химическим элементом.

Цель исследования: на основе совместного использования данных о содержании различных форм соединений и изотопном составе изучить особенности загрязнения почв свинцом в зоне воздействия выбросов ЧерМК.

Задачи исследования: Изучить валовое содержание свинца, содержание его кислоторастворимых и подвижных форм соединений в генетических горизонтах почв, находящихся на различном расстоянии от источника загрязнения. Изучить изотопный состав указанных форм соединений свинца.

Содержание свинца в почвах. Содержание свинца в горизонтах исследованных почвах приведено на рис. 7.27-7.29. По мере удаления от металлургического комбината (при движении от разреза Ч1 к разрезу Ч5) происходит закономерное уменьшение валового содержания свинца в почве и снижение содержания кислоторастворимых и подвижных форм его соединений. Однако, одновременно происходит и удаление точек отбора проб от крупного промышленного города и автомобильной дороги с интенсивным движением.

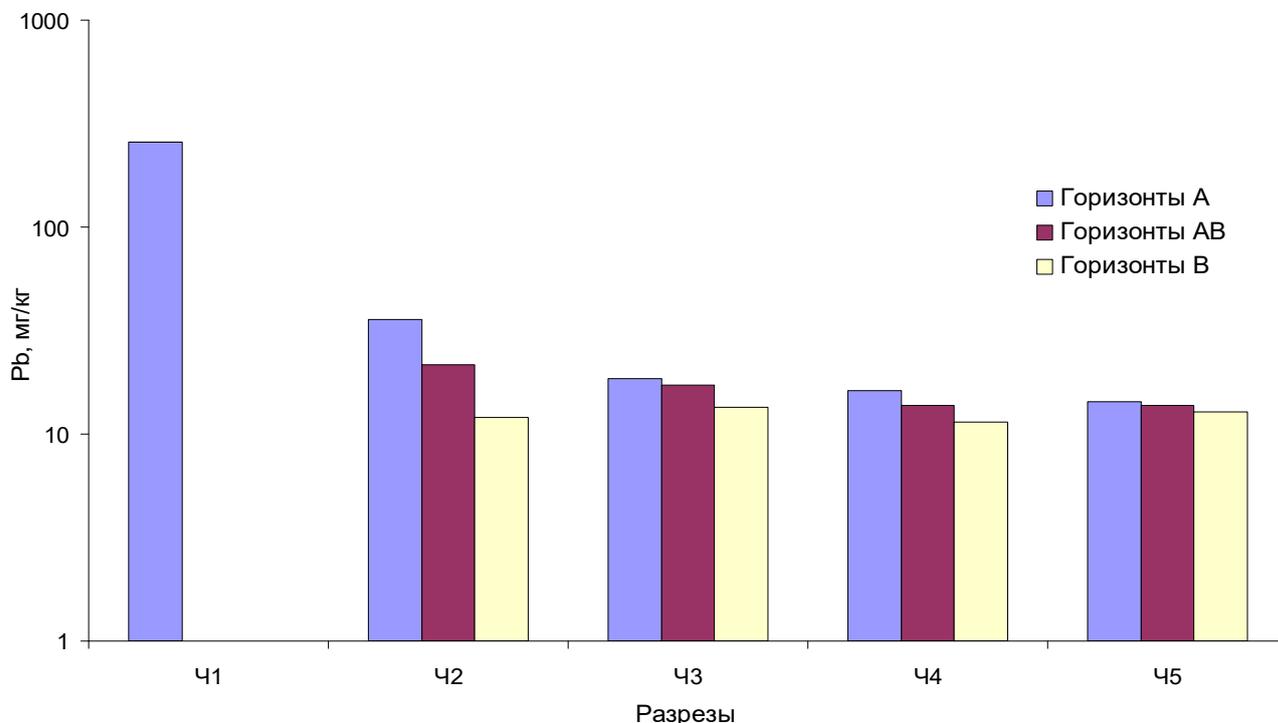


Рис. 7.27. Валовое содержание свинца в почвах зоны воздействия ЧерМК

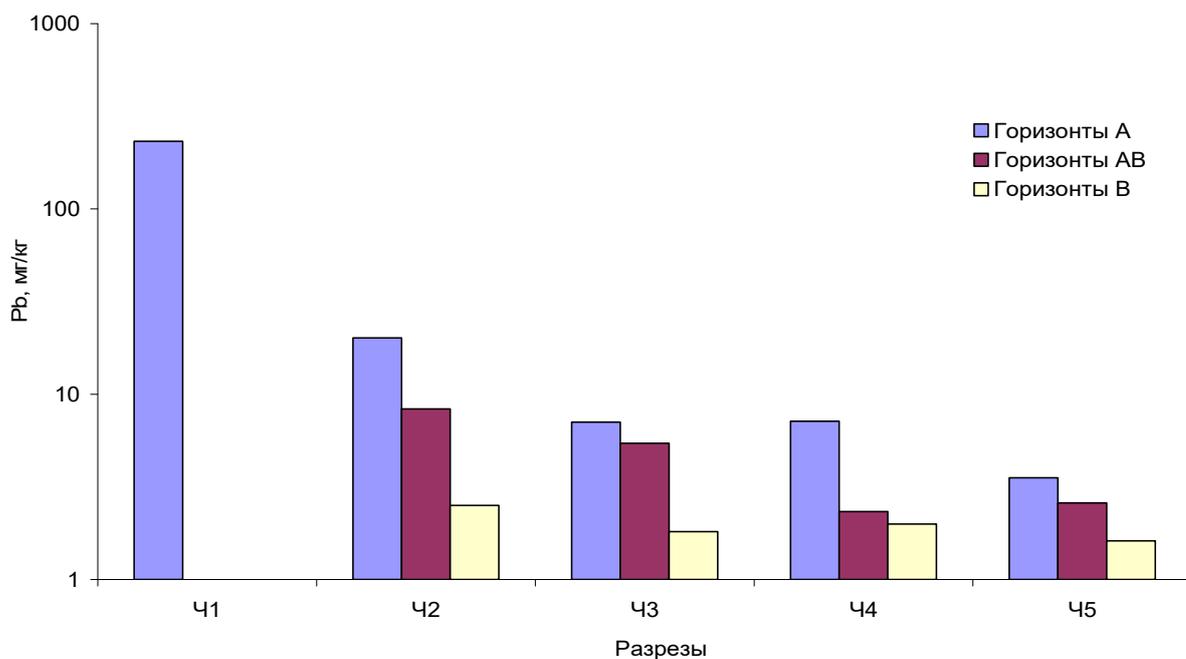


Рис. 7.28. Содержание кислоторастворимых форм соединений свинца в почвах зоны воздействия ЧерМК

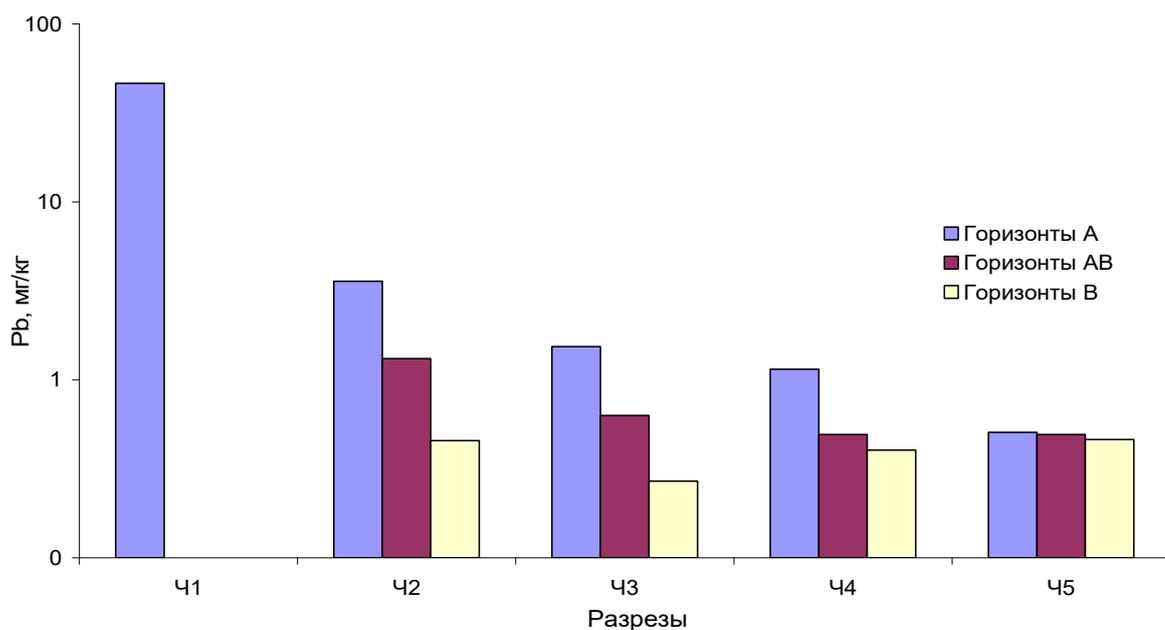


Рис. 7.29. Содержание подвижных форм соединений свинца в почвах ЧерМК

Изотопный состав свинца в почвах. Является ли ЧерМК единственным источником загрязнения почв свинцом? Для выяснения этого были построены зависимости изотопного состава свинца от содержания элемента в почве. Результаты представлены на рис. 7.30-7.32.

Из рис. 7.30 следует, что в условиях интенсивного техногенного загрязнения отношение $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ однозначно зависит от содержания свинца в почве. Так же, как и в случае с почвами ГПЗ «Кологривский лес», техногенное загрязнение приводит к снижению этого отношения. Поскольку доля техногенных соединений в азотнокислой и ААБ – вытяжках выше, чем в случае валового содержания, для данных форм соединений эта зависимость выражена более отчётливо. Экстраполяция представленных зависимостей в область низких концентраций даёт величину отношения $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ в интервале 1,19-1,25, что соответствует изотопному составу валового свинца фоновых почв ГПЗ «Кологривский лес» (табл. 7.6, рис. 7.19-7.21).

На рис. 7.31. показана зависимость отношения $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ от содержания свинца. Также, как и в предыдущем случае, видно, что изменения изотопного состава гораздо отчётливее проявляются для подвижных форм соединений свинца, где доля техногенного свинца максимальна. Для отношения $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, так же, как и для отношения $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, мы видим одинаковую направленность зависимости для всех форм соединений свинца. Это свидетельствует о наличии техногенного загрязнения почв, но не позволяет идентифицировать различные его источники.

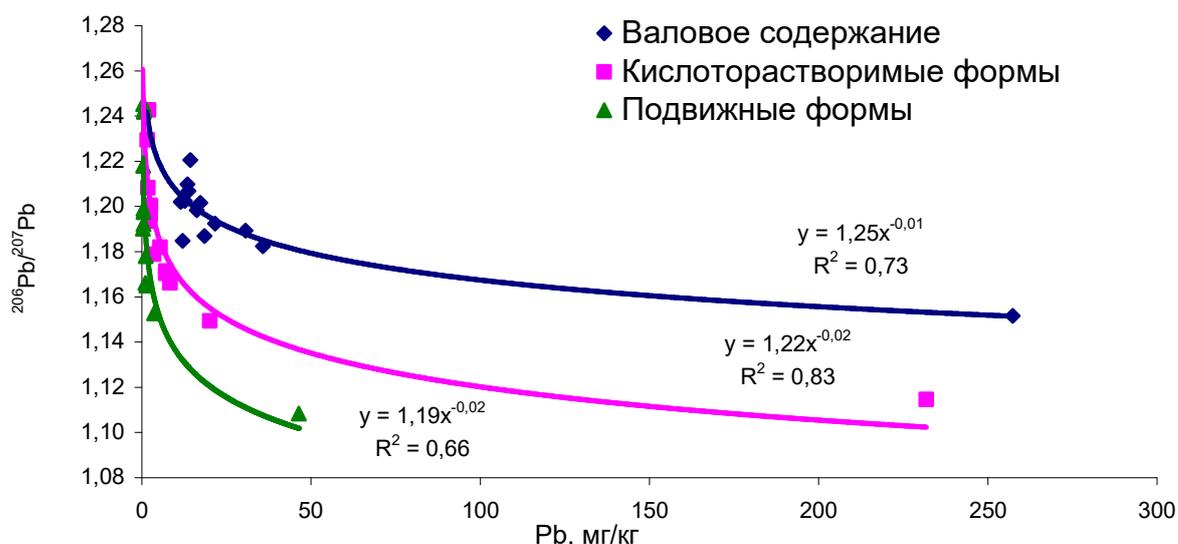


Рис. 7.30. Зависимость отношения $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ от содержания свинца в почвах

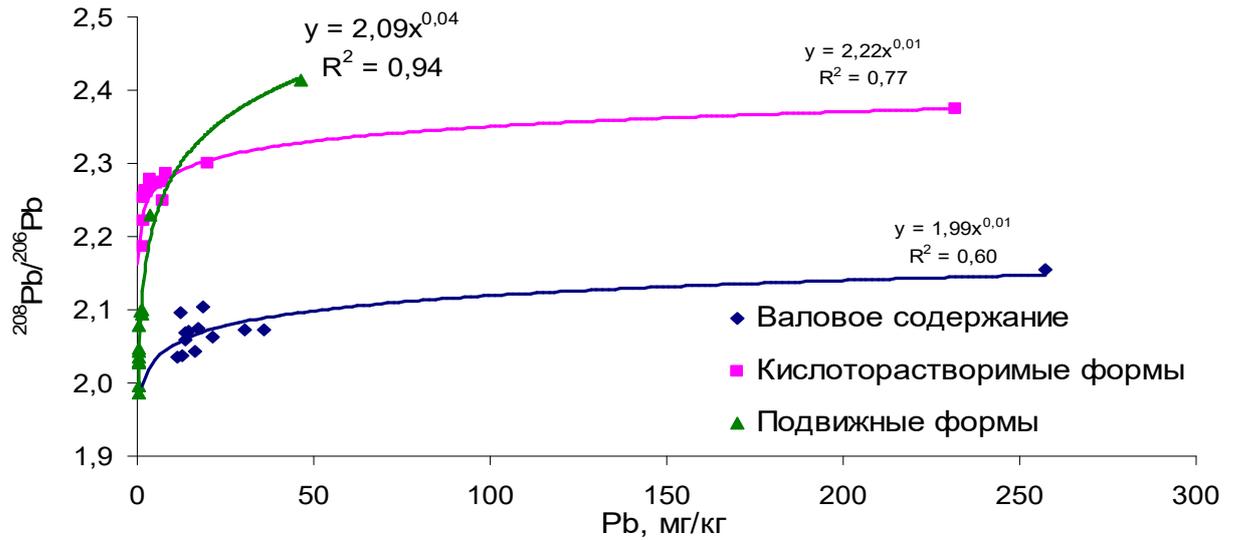


Рис. 7.31. Зависимость отношения $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ от содержания свинца в почвах

Совершенно иная картина наблюдается для отношения $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (рис. 7.32). Зависимость этого отношения 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 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ от валового содержания свинца отсутствует.

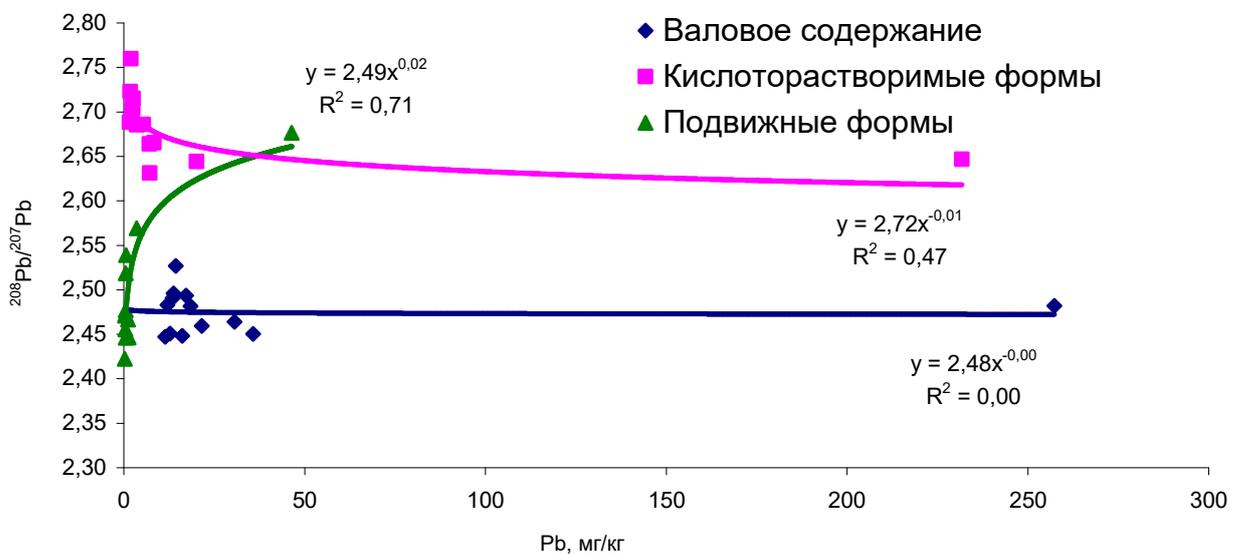


Рис. 7.32. Зависимость отношения $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ от содержания свинца в почвах

Экстраполяция зависимостей в область высоких концентраций свинца показывает, что отношение $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ кислоторастворимого свинца будет приближаться к величине, характерной для валового свинца, а отношение для подвижного свинца будет отличаться от этой величины всё больше и больше. Таким образом, техногенный свинец, переходящий в азотнокислую вытяжку, является основным источником увеличения содержания свинца в почве.

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. Подвижный свинец с более низким отношением $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ может поступать в почву вместе с золой, образующейся в результате сжигания каменного угля. По нашим данным (Ладонин, Пляскина, 2009), отношение $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ в каменноугольной золе московской ТЭЦ-22 колеблется от 2,42 до 2,46, что вполне соответствует изотопному составу подвижного свинца в исследуемых почвах.

7.4. Заключение

1. Возможности современных квадрупольных масс-спектрометров с индуктивно-связанной плазмой позволяют надёжно определять и выявлять достоверные различия в изотопном составе свинца почв и других природных объектов с целью изучения особенностей их загрязнения.

2. Изотопные отношения свинца являются чувствительным показателем, позволяющим обнаружить факт техногенного загрязнения в условиях незначительного загрязнения, когда его трудно выявить по увеличению содержания элемента в почве. Совместное использование данных по изотопному составу и содержанию в почве различных форм соединений свинца позволяет чётко разделить почвенный свинец, унаследованный от почвообразующих пород и свинец, поступивший в почву при загрязнении.

3. Для получения правильных выводов и наглядного представления результатов большое значение имеет правильный подбор изотопных отношений, так как не все из них в одинаковой степени позволяют выявить различия в изотопном составе свинца.

4. В ряду «валовой свинец < кислоторастворимый свинец < подвижный свинец» возрастает вклад техногенных соединений свинца в его изотопный состав.

5. В поверхностных горизонтах почвах территорий, не испытывающих локального техногенного загрязнения ТМ, наблюдается достоверное снижение отношения $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, связанное с глобальным атмосферным переносом загрязняющих веществ. В этих почвах свинец, унаследованный от почвообразующих пород, сосредоточен во фракциях, прочно связанных с твердофазными почвенными компонентами (связанные с органическим веществом, железистыми минералами и остаточная). Во фракциях свинца, менее прочно связанных с почвой – обменной и специфически сорбированной – значительная часть свинца, согласно изотопному составу, имеет непочвенное техногенное происхождение.

6. Увеличение количества кислоторастворимого и подвижного свинца, извлекаемого из почв ЮВАО г. Москвы, сопровождается резким уменьшением отношений $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ и $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$.

8. По своему изотопному составу кислоторастворимый и подвижный свинец, извлекаемый из почв ЮВАО г. Москвы, соответствует изотопному составу свинца золы ТЭЦ и снеговой воды, что свидетельствует о том, что данный источник вносит большой вклад в современное поступление загрязняющих веществ на поверхность почвы.

9. Изучение изотопного состава уличной пыли показало, что на его формирование наибольшее влияние также оказывают современные атмосферные выпадения, связанные с работой ТЭЦ. Уличная пыль может служить удобным объектом для мониторинга современного загрязнения городских территорий в летний период или при отсутствии устойчивого снежного покрова.

10. Изотопный состав свинца нерастворимого снегового остатка аналогичен изотопному составу валового свинца большинства почв и продуктов сгорания этилированного бензина. Свинец, входивший в состав этилированного бензина, прочно связан с почвой и практически не извлекается в раствор 1 н. азотной кислотой и ААБ с рН 4,8.

Глава 8. Лантаноиды в почвах

Лантаноиды (Ln) – группа из 14-и элементов, находящихся в шестом периоде, побочной подгруппе 3-й группы Периодической системы элементов (лантан, церий, празеодим, неодим, самарий, европий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий и лютеций). Прометий, также относящийся к лантаноидам, не имеет стабильных изотопов и в земной коре не встречается. Вместе со скандием и иттрием лантаноиды относят к группе редкоземельных элементов (РЗЭ). В силу своих особых химических свойств, уровней содержания и особенностей накопления в почвах, использования, методов определения в природных объектах лантаноиды и РЗЭ в целом обычно рассматривают как обособленную от других ТМ группу элементов. Поэтому особенностям поведения лантаноидов в почвах при техногенном загрязнении посвящена в настоящей работе отдельная глава.

8.1. Использование лантаноидов в промышленности

История изучения лантаноидов насчитывает полтора-два века, что намного меньше, чем у многих других металлов. Использование РЗЭ в промышленности, и, как следствие, загрязнение ими биосферы, приняло заметные масштабы только в последние десятилетия, что связано с появлением и развитием новых технологий и материалов, получаемых на их основе (Rare Earth Elements—Critical Resources for High Technology, 2002; Косынкин, Глебов, 2010). Насчитывается большое количество областей применения РЗЭ. В ряде случаев использованию РЗЭ нет альтернативы. Например, без использования лантаноидов было бы невозможным производство и широкое распространение таких высокотехнологичных устройств, как миниатюрные жёсткие диски высокой ёмкости или DVD-приводы.

Традиционно лантаноиды используются в металлургии в качестве легирующих добавок к чугунам, сталям и сплавам цветных металлов (Mg, Al, Cu, Nb, Ti). В качестве добавок используют как отдельные элементы (в первую очередь, Ce и Nd), так и их более дешёвые смеси (мишметалл). Добавки лан-

таноидов увеличивают пластичность, вязкость, ударопрочность и коррозионную стойкость металлургической продукции. Се – главный компонент пиррофорного сплава, используемого в зажигалках. Yb и Y незаменимы при изготовлении огнеупорных материалов на основе диоксида циркония.

Лантаноиды (и в первую очередь Се) используют при производстве стёкол для придания им особых оптических свойств – селективного светопропускания, высокого коэффициента преломления. Почти все РЗЭ применяют для изготовления лазеров. Соединения Er используют в оптико-волоконных кабелях. Eu входит в состав красного люминофора жидкокристаллических экранов.

Сплавы на основе Nd, Sm, Gd, Dy и Pr применяют для изготовления мощных постоянных магнитов, отличающихся низкой массой и малыми размерами. Гадолиний используется в высокоэффективных магнитокалорических холодильных установках.

РЗЭ обладают высокой каталитической активностью. Их используют при переработке нефти, а также в автомобильных каталитических нейтрализаторах выхлопных газов.

Всё большее количество лантаноидов находит применение при изготовлении электрических аккумуляторов. Например, в наиболее продаваемом в мире автомобиле с гибридной силовой установкой Toyota Prius содержится 1 кг Nd в электромагнитах и 10-15 кг La в аккумуляторах (материалы сайта www.reuters.com). Учитывая мировой уровень продаж гибридных автомобилей, составляющий сотни тысяч в год, нетрудно представить масштабы использования РЗЭ в настоящее время. Замена Cd-Ni и Pb аккумуляторов, содержащих гораздо более токсичные ТМ, на лантановые или цериевые позволяет существенно снизить их массу и повысить эффективность.

Токсичность соединений лантаноидов для живых организмов невелика. Более того, доказана эффективность лантаноид-содержащих удобрений, которые широко используются в сельском хозяйстве Китая (Водяницкий, 2009). Однако экологические риски, связанные с изменением содержания, степени

подвижности и соотношений элементов в почвах вследствие усиливающегося уровня техногенного загрязнения почв лантаноидами, до сих пор остаются до конца не выявленными.

8.2. Химические свойства РЗЭ и их распространённость

Лантаноиды объединяют на основе сходного строения их электронных оболочек и, соответственно, химических свойств. Скандий и иттрий имеют на внешних электронных уровнях по одному d и по два s -электрона. У лантаноидов появляется $4f$ -подуровень, заполнение которого происходит постепенно в ряду Ce – Lu. Такое строение электронных оболочек является причиной того, что основной степенью окисления РЗЭ является $3+$ (табл. 8.1.). Хотя для церия, празеодима и тербия известна степень окисления $4+$, а для самария, европия и иттербия – степень окисления $2+$, в природных условиях только лишь церий и европий проявляют степени окисления, отличные от $3+$ (Рябчиков, Рябухин, 1996).

Лантан, церий, тербий и эрбий были открыты в первой половине XIX века, остальные лантаноиды – на рубеже XIX и XX веков (Трифонов, 1966). Существовавший в то время уровень развития аналитической химии и трудности выделения отдельных лантаноидов из пород, содержащих их смесь, привели к формированию устойчивого мнения о том, что эти элементы обладают очень похожими химическими свойствами и геохимическим поведением (Vodyanitskii, 2012). Дальнейшие исследования показали, что в ряду лантаноидов наблюдаются закономерные изменения свойств элементов, связанные с особенностями строения их электронных оболочек (табл. 8.1). В отличие от других ТМ, химические свойства которых от элемента к элементу меняются не всегда очевидно, хотя, безусловно, в строгом соответствии со строением своих электронных оболочек, в ряду лантаноидов прослеживаются интересные закономерности.

Таблица 8.1.

Строение электронных оболочек, атомные и ионные радиусы лантаноидов (Shannon, 1976; Войткевич и др., 1977; Дубинин, 2006)

Элемент	Строение внешних электронных оболочек		Атомный радиус, нм	Ионный радиус Ln^{3+} , нм	
	нейтральный атом	трёхзарядный катион		КЧ=6	КЧ=8
La	$5d^1 6s^2$	$4f^0$	0,187	0,1032	0,1160
Ce	$4f^1 5d^1 6s^2$	$4f^1$	0,183	0,1010	0,1143
Pr	$4f^3 6s^2$	$4f^2$	0,182	0,0990	0,126
Nd	$4f^4 6s^2$	$4f^3$	0,182	0,0983	0,109
Sm	$4f^6 6s^2$	$4f^5$	0,181	0,0958	0,1079
Eu	$4f^7 6s^2$	$4f^6$	0,202	0,0947	0,1066
Gd	$4f^7 5d^1 6s^2$	$4f^7$	0,179	0,0938	0,1053
Tb	$4f^9 6s^2$	$4f^8$	0,177	0,0923	0,1040
Dy	$4f^{10} 6s^2$	$4f^9$	0,17	0,0912	0,1027
Ho	$4f^{11} 6s^2$	$4f^{10}$	0,176	0,0901	0,1015
Er	$4f^{12} 6s^2$	$4f^{11}$	0,175	0,0890	0,1004
Tm	$4f^{13} 6s^2$	$4f^{12}$	0,174	0,0880	0,0994
Yb	$4f^{14} 6s^2$	$4f^{13}$	0,193	0,0868	0,0985
Lu	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	$4f^{14}$	0,174	0,0861	0,0977

Заполнение электронами $4f$ -слоя приводит к плавному уменьшению атомных (за исключением Eu и Yb) и ионных радиусов элементов (табл. 8.1). Это, в свою очередь, приводит к столь же закономерному увеличению констант устойчивости комплексных соединений, констант гидролиза и снижению рН начала осаждения гидроксидов лантаноидов (Рябчиков, Рябухин, 1966; Балашов, 1976; Дубинин, 2006).

Поскольку в почвенных условиях случаев образования собственных твёрдых фаз лантаноидов не зафиксировано, можно предположить, что перераспределение лантаноидов между почвенными компонентами в ходе почвообразовательных процессов и техногенного загрязнения в основном происходит за счёт ионообменных и сорбционных взаимодействий. Изучены закономерности сорбции лантаноидов основными почвенными компонентами, оказывающими влияние на поведение ТМ – (гидр)оксидами железа и марганца, а также глинистыми минералами. Показано, что сорбция лантаноидов существенно возрастает при увеличении рН контактирующего с сорбентом раствора (Maza-Rodriguez, 1992; Ozaki et al., 2000; Coppin et al., 2002).

При сорбции лантаноидов глинистыми минералами, (гидр)оксидами железа и марганца из растворов с высокой ионной силой (то есть в условиях проведения экспериментов по специфической сорбции) прочность связи элементов с сорбентом элемента растёт по мере увеличения порядкового номера элемента, соответственно изменению ионных радиусов. При сорбции из растворов с низкой ионной силой (то есть в условиях проведения экспериментов по неспецифической сорбции) эта закономерность отсутствует (Bonnot-Courtois, Jaffrezic-Renault, 1982; Choppin et al., 2002).

Таким образом можно предположить, что в ходе почвообразования, а также при поступлении лантаноидов в почву в результате техногенного загрязнения следует ожидать различного перераспределения этих элементов между формами соединений. Это связано с проявлением индивидуальных химических свойств лантанидов, находящихся в их составе.

Типичные интервалы содержания лантаноидов в породах различного происхождения приведены в таблице 8.2. Можно выделить закономерности, связанные как с составом и свойствами содержащих лантаноиды пород, так и со свойствами самих элементов. Нужно отметить, что наиболее обогащёнными лантаноидами среди магматических пород являются кислые, а среди осадочных – глинистые. Эта закономерность верна не только для рассматриваемых элементов, но и для большинства ТМ вообще.

Таблица 8.2.

**Среднее содержание РЗЭ в породах, мг/кг
(Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007)**

Элемент	Земная кора	Магматические породы		Осадочные породы		
		основные	кислые	глинистые	песчаные	карбонатные
La	16-39	2-70	30-150	30-90	17-40	4-10
Ce	33-67	4-60	80-250	3-90	25-80	7-20
Pr	3,9-9,2	1-15	6-30	6-10	4-9	1-2,5
Nd	16-42	2-30	18-80	18-35	16-48	5-9
Sm	3,5-7,1	0,1-1,7	6-11	5-7	4-10	1-2
Eu	1,1-2,0	0,01-4	1-2	1-2	0,7-2	0,2-0,4
Gd	3,3-6,2	0,1-8	4-10	5-7,5	3-10	1,3-2,7
Tb	0,6-1,2	0,1-1,2	1-2,5	0,9-1,1	1,6-2	0,2-0,4
Dy	3,7-5,2	0,05-7	5-8	4-6	2,6-7,2	0,8-2
Ho	0,8-1,3	0,1-1,5	1,3-2	1-1,8	0,05-2	0,2-0,3
Er	2,1-3,5	0,1-1	0,7-3,4	2,5-4	1,5-6	0,4-1,7
Tm	0,3-0,5	0,1-0,6	0,3-0,7	0,2-0,6	0,3	0,03-0,2
Yb	2,0-3,2	0,1-3,5	3-4,5	2,2-4	1,2-4,4	0,3-1,6
Lu	0,3-0,8	0,1-0,6	0,5-1,2	0,2-0,7	0,8-1,2	0,03-0,2

Другой характерной особенностью распределения лантаноидов в земной коре и её отдельных компонентах является ярко выраженная «пилообразность» графиков, где на оси абсцисс отложен порядковый номер элемента, а на оси ординат – его содержание (т. н. геохимических спектров) (рис. 8.1). Подобный вид графиков наглядно демонстрирует одно из основных правил геохимии – правило Оддо-Гаркинса, гласящее, что элементы с чётными порядковыми номерами имеют более высокую распространённость, чем нечётные элементы. Также обращает на себя внимание, что чётные лантаноиды

состоят из большего количества стабильных изотопов (4-7), чем нечётные, имеющие по 1-2 изотопа (Pr, тоже нечётный элемент, стабильных изотопов не имеет вообще).

Различия в распространённости чётных и нечётных элементов, а также гораздо более высокая распространённость лёгких лантаноидов затрудняет сравнение особенностей их поведения и нахождения в природных объектах, включая почвы. В геохимии для исключения влияния этих различий принято проводить нормирование (нормализацию) содержания элементов в изучаемых объектах по их содержанию в стандартных объектах. Содержание элементов в стандартных объектах, используемых для геохимического нормирования, является в высокой степени достоверным и принимается без возражений большинством учёных.

При изучении лантаноидов обычно принято проводить нормирование по составу хондритов или сланцев (табл. 8.3, рис. 8.1). Нормирование по хондритам (каменным метеоритам) позволяет оценить изменения состава лантаноидов в гипогенных процессах, так как считается, что состав лантаноидов в хондритах в наибольшей степени отражает их состав в исходном протопланетном веществе (Хендерсон, 1985). Нормирование состава лантаноидов по составу сланцев или глин позволяет учесть изменения состава объектов, происходящие в гипергенных процессах относительно среднего состава метаморфических и осадочных пород.

Для изучения лантаноидов в почвах нормирование по хондритам менее пригодно, учитывая большие различия в происхождении и составе этих объектов. Кроме того, состав хондритов также неоднороден (Korotev, 2009). Чаще для нормирования используют постархейский австралийский сланец (PAAS) (Grommet et al., 1984), североамериканский сланец (NASC) (McLennan, 1989), т. н. мировой сланец (невзвешенное среднее содержание лантаноидов в сланцах северной Америки, Европы и СССР) (Piper, 1974).

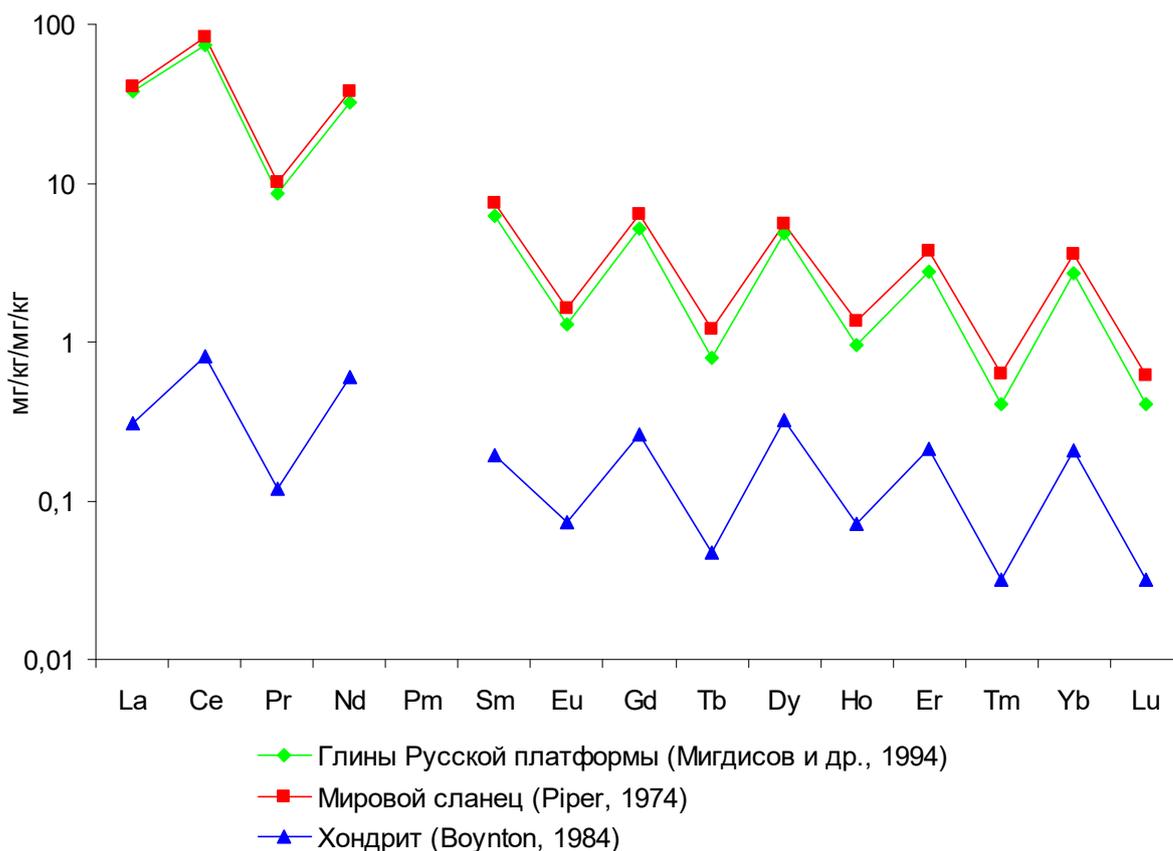


Рис. 8.1. Содержание лантаноидов в стандартных объектах, используемых для геохимического нормирования.

При изучении почв, обсуждаемых в данной работе, на наш взгляд, лучшим объектом для нормирования является глина Русской платформы (Мигдисов и др., 1994). Почвы таёжно-лесной зоны Русской равнины, сформированные на отложениях ледникового и постледникового происхождения (морены, покровные суглинки, флювиогляциальные отложения), имеют сходные элементные отношения для валового содержания ТМ, так как эти породы представляют собой продукты переработки одного и того же исходного материала, принесённого ледником (Богатырёв и др., 2003). Главные различия в элементном составе этих отложений связаны с гранулометрическим составом и определяются соотношением глинистых минералов с максимальным содержанием ТМ и кварца, обеднённого микропримесями.

Таблица 8.3.

Содержание РЗЭ в объектах, используемых для геохимического нормирования, мг/кг

Элемент	Глины Русской платформы (Мигдисов и др., 1994)	Мировой сланец (Piper, 1974)	Хондрит (Boynnton, 1984)
La	37,5	41,00	0,31
Ce	74,8	83,00	0,808
Pr	8,6	10,10	0,122
Nd	32,2	38,00	0,60
Sm	6,2	7,50	0,195
Eu	1,30	1,61	0,074
Gd	5,21	6,35	0,259
Tb	0,79	1,21	0,047
Dy	4,88	5,50	0,322
Ho	0,96	1,34	0,072
Er	2,78	3,75	0,210
Tm	0,41	0,63	0,032
Yb	2,73	3,53	0,209
Lu	0,41	0,61	0,032

Цель данного исследования: изучить лантаноиды в почвах, испытывающих техногенное воздействие на примере почв ЮВАО г. Москвы и зоны воздействия ЧерМК. Задачи: 1. Изучить валовое содержание лантаноидов, содержание кислоторастворимых и подвижных форм соединений лантаноидов в почвах, испытывающих техногенное воздействие. 2. Изучить формы соединений лантаноидов методом последовательного фракционирования.

8.3. Лантаноиды в исследованных почвах

Почвы зоны воздействия ЧерМК

Валовое содержание лантаноидов. Валовое содержание лантаноидов в почвах приведено в табл. 8.4. Анализ результатов показывает, что в наибольшей степени изменения валового содержания лантаноидов приурочены к почвам разрезов Ч1 и Ч2, находящихся в непосредственной близости от источника загрязнения. Так же, как и для других ТМ, здесь мы наблюдаем либо его существенное увеличение (прежде всего это касается Pr и Tb), либо некоторое уменьшение по сравнению с почвами, находящимися на значительном расстоянии от источника загрязнения. Обращает на себя внимание и некоторое увеличение содержания лантаноидов в горизонтах В, характерное для всех почв и носящее, таким образом, литогенный характер.

Таблица 8.4.

**Валовое содержание лантаноидов в почвах зоны воздействия ЧерМК,
мг/кг**

Разрез	Горизонт	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
Ч1	U	24,76	30,88**	8,65*	14,39	2,95	0,60	2,49
Ч2	A	26,15	52,10	7,98	23,02	4,20	0,74	3,66
	B	28,52	55,45	6,42	24,46	4,44	0,77	3,92
	C	29,57	56,25	6,48	25,22	4,76	0,89	4,74
Ч3	A	26,40	51,09	5,98	23,55	4,31	0,71	3,55
	B	27,79	52,17	6,12	25,47	4,74	0,81	3,90
	C	28,64	55,48	6,63	26,21	5,32	0,87	4,51
Ч4	A	22,98	44,28	5,31	20,36	3,85	0,70	3,22
	B	24,15	48,95	5,80	22,61	4,26	0,76	3,66
	C	27,30	52,78	6,63	26,20	5,15	0,98	4,52
Ч5	A	22,86	44,38	5,23	20,05	3,74	0,66	3,13
	B	27,10	52,68	6,16	23,48	4,31	0,74	3,64
	C	27,90	54,46	6,41	24,08	5,29	0,84	4,29

Таблица 8.4 (окончание).

**Валовое содержание лантаноидов в почвах зоны воздействия ЧерМК,
мг/кг**

Разрез	Горизонт	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ч1	U	0,88	1,72	0,34	0,98	0,13	0,78	0,16
Ч2	A	0,37	2,04	0,37	1,09	0,19	1,06	0,17
	B	0,40	2,50	0,47	1,27	0,20	1,18	0,21
	C	0,46	2,69	0,49	1,39	0,25	1,96	0,21
Ч3	A	0,40	2,43	0,42	1,27	0,19	1,12	0,20
	B	0,49	2,44	0,46	1,29	0,21	1,34	0,20
	C	0,56	2,76	0,51	1,48	0,22	1,64	0,23
Ч4	A	0,42	2,29	0,44	1,22	0,19	1,07	0,20
	B	0,49	2,53	0,48	1,30	0,20	1,10	0,20
	C	0,53	3,31	0,63	1,83	0,27	1,62	0,29
Ч5	A	0,42	2,24	0,44	1,24	0,19	1,15	0,22
	B	0,49	2,55	0,48	1,40	0,21	1,24	0,23
	C	0,51	2,78	0,57	1,75	0,24	1,41	0,26

Примечания: * - существенное увеличение содержания элемента по сравнению с разрезами Ч4 и Ч5.
** - существенное уменьшение содержания элемента по сравнению с разрезами Ч4 и Ч5.

На рис. 8.2 приведено содержание лантаноидов в верхних горизонтах исследованных почв. Различные уровни содержания элементов в почвах и пилообразный характер распределения элементов на рисунке затрудняет выявление сходства и различий в поведении в почве изучаемых элементов и влияния выбросов ЧерМК на их содержание в почве.

На рис. 8.3 и 8.4 показано нормированное содержание лантаноидов в наиболее контрастных по химическому составу и различающихся по степени техногенного воздействия поверхностных горизонтах индустриэма разреза Ч1 и дерново-карбонатной почвы разреза Ч5. Для наглядности на рисунках также приведено ненормированное содержание лантаноидов. Результаты нормирования показывают, что по сравнению с хондритами исследованные

почвы сильно обогащены лантаноидами, причём степень обогащённости плавно уменьшается по мере увеличения порядкового номера элемента.

В незагрязненной дерново-карбонатной почве разреза Ч5 (рис. 8.4) на фоне общей картины выделяется европий, чья точка лежит ниже общей линии тренда, и лютеций, лежащий несколько выше неё. Эта особенность проявляется и при нормировании по другим объектам и является характерной для всех исследованных почв (рис. 8.3-8.5).

Так как нас в наибольшей степени интересует не изменение содержания лантаноидов в почвах в геологическом масштабе времени (что можно оценить нормированием по хондритам), а возможное влияние техногенного загрязнения, то в качестве объекта для нормирования мы выбираем породы, чей состав наиболее близок к составу исследуемых почв.

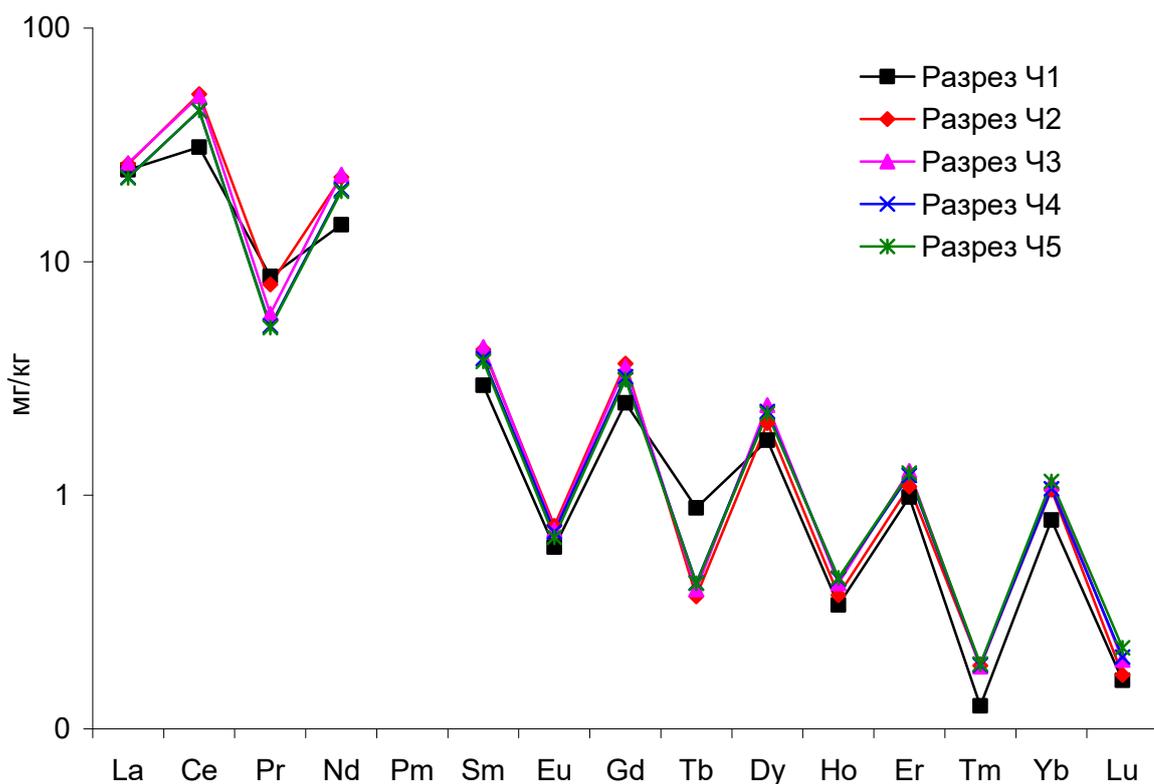


Рис. 8.2. Валовое содержание лантаноидов в поверхностных горизонтах почв зоны воздействия ЧерМК, мг/кг

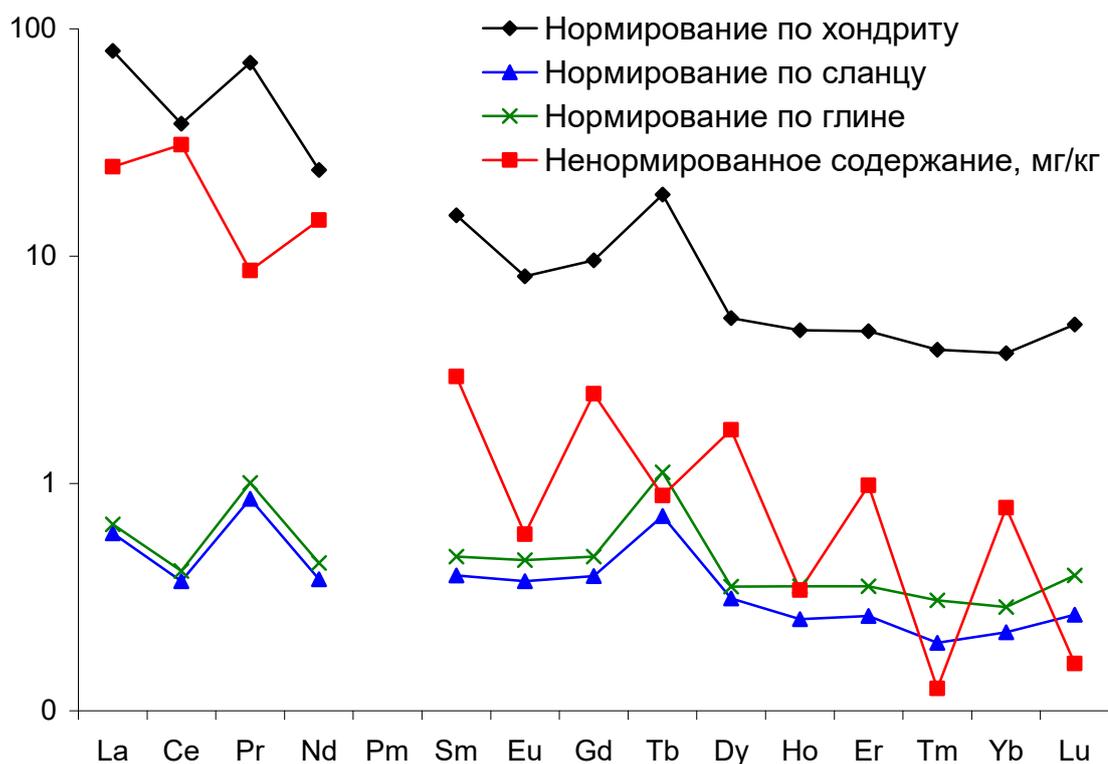


Рис. 8.3. Валовое содержание лантаноидов в поверхностном горизонте индустриэма разреза Ч1.

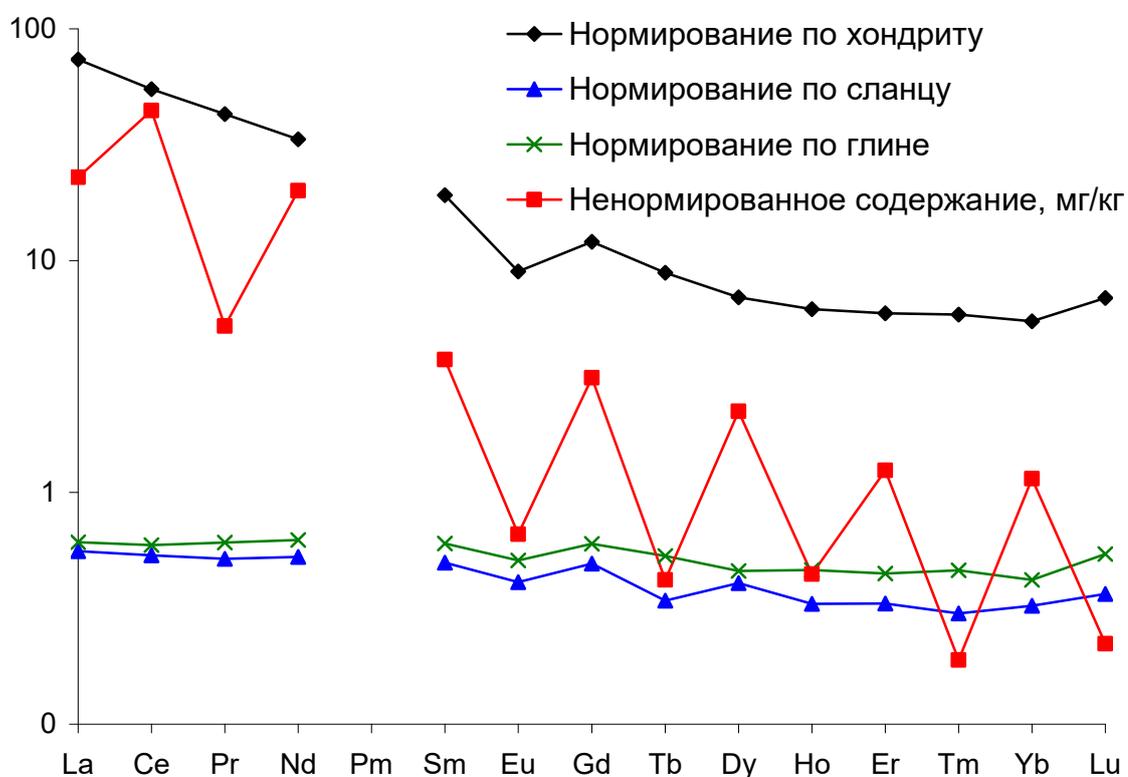


Рис. 8.4. Валовое содержание лантаноидов в поверхностном горизонте дерново-карбонатной почвы разреза Ч5.

Нормирование полученных данных по мировому сланцу и особенно по глинам Русской платформы показывает (рис. 8.3-8.5), что содержание лантаноидов в незагрязненных почвах хорошо соответствует этим объектам. Поскольку исследованные почвы сформированы на легкосуглинистых отложениях, вследствие разбавления кварцем содержание многих химических элементов будет заведомо заниженным по сравнению со сланцами или глинами.

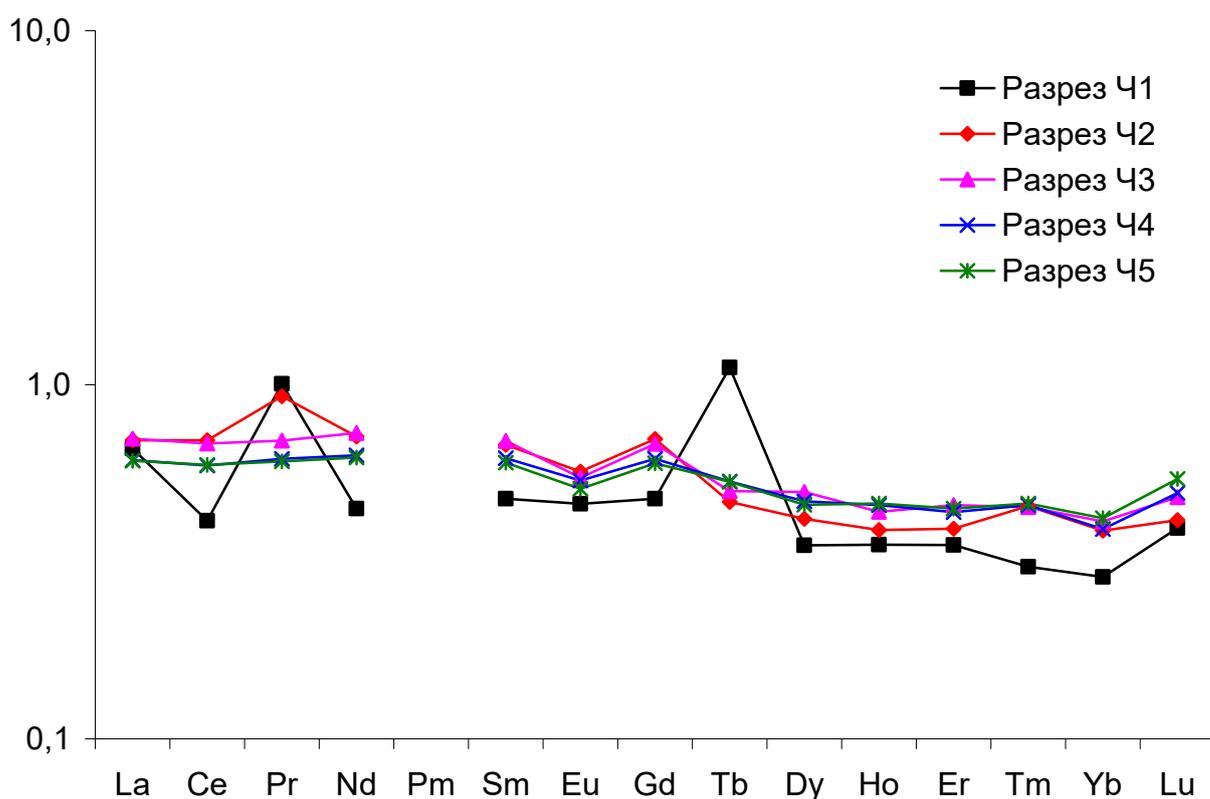


Рис. 8.5. Валовое содержание лантаноидов в поверхностных горизонтах почв зоны воздействия ЧерМК. Нормирование по глине Русской платформы.

При нормировании по глине Русской платформы графики содержания лантаноидов в незагрязнённых почвах (рис. 8.4, 8.5) имеют пологий, почти горизонтальный характер с отсутствием на них ярко выраженных максимумов и минимумов. Это свидетельствует о том, что увеличение в легкосуглинистых отложениях содержания кварца и других минералов, обеднённых редкоземельными элементами, в одинаковой степени влияет на содержание в почве всех лантаноидов.

Техногенное загрязнение почв, связанное с деятельностью ЧерМК, существенно изменяет соотношения элементов (рис. 8.3, 8.5). Прежде всего, обращает на себя внимание увеличение содержания празеодима и тербия, хорошо заметное при нормировании по всем трём объектам. Максимальное по величине увеличение содержания наблюдается для тербия в разрезе Ч1. Увеличение содержания празеодима в этом разрезе несколько меньшее, но оно, в отличие от тербия, прослеживается также и в разрезе Ч2 (рис. 8.5). Всё это может свидетельствовать о существенном изменении элементного состава атмосферных выпадений по мере удаления от источника загрязнения. Подобную картину мы наблюдаем и для других ТМ (см. гл. 6, табл. 6.2). Кроме празеодима, в почвах разрезов Ч2 и Ч3 наблюдается тенденция и к увеличению содержания других лёгких лантаноидов – от лантана до гадолиния включительно. В разрезе Ч1 отмечается снижение содержания лантаноидов из-за разбавления почвенной массы большим количеством техногенных соединений железа (см. главу 6, табл. 6.2.).

Содержание кислоторастворимых форм лантаноидов. Содержание кислоторастворимых форм лантаноидов в поверхностных горизонтах исследуемых почв приведено в табл. 8.5 и на рис. 8.6. Видно, что главная закономерность распределения лантаноидов в почвах, связанная с правилом Оддо-Гаркинса, в основном сохраняется и при переходе от валового содержания к кислоторастворимым формам элементов.

В дерново-карбонатных почвах разрезов Ч1 и Ч2 отмечается повышенное по сравнению с остальными разрезами содержание кислоторастворимых форм лантаноидов. Очевидно, это является следствием загрязнения территории вблизи ЧерМК рассматриваемыми элементами, так как использование РЗЭ при производстве стали широко распространено.

Поскольку на содержание кислоторастворимых форм ТМ в почвах оказывают влияние не только особенности техногенного загрязнения, но и исходное содержание элементов в породах, химические свойства элементов, их сродство к почвенным компонентам, необходимо провести более детальный

анализ особенностей содержания кислоторастворимых форм лантаноидов в исследованных почвах. Для этого мы рассчитали степень извлечения кислоторастворимых форм лантаноидов из почвы и пронормировали их содержание по данным для глин Русской платформы.

Таблица 8.5.

Содержание кислоторастворимых форм лантаноидов в поверхностных горизонтах почв зоны воздействия ЧерМК, мг/кг

Разрез	Горизонт	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
Ч1	U	5,19*	11,58	1,27	4,98	1,03	0,28	0,97
Ч2	A	4,20	8,89	1,11	4,26	0,78	0,18	0,77
Ч3	A	1,63	5,64	0,66	2,47	0,54	0,11	0,57
Ч4	A	1,67	5,07	0,58	2,57	0,50	0,10	0,51
Ч5	A	1,45	4,83	0,51	2,48	0,49	0,12	0,45
Разрез	Горизонт	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ч1	U	0,15	0,72	0,13	0,35	0,05	0,27	0,04
Ч2	A	0,11	0,56	0,10	0,25	0,03	0,17	0,02
Ч3	A	0,09	0,36	0,07	0,15	0,02	0,12	0,02
Ч4	A	0,09	0,48	0,09	0,23	0,03	0,18	0,03
Ч5	A	0,09	0,45	0,08	0,18	0,03	0,13	0,02

Примечание: * - выделено существенное увеличение содержания элемента по сравнению с разрезами Ч4 и Ч5.

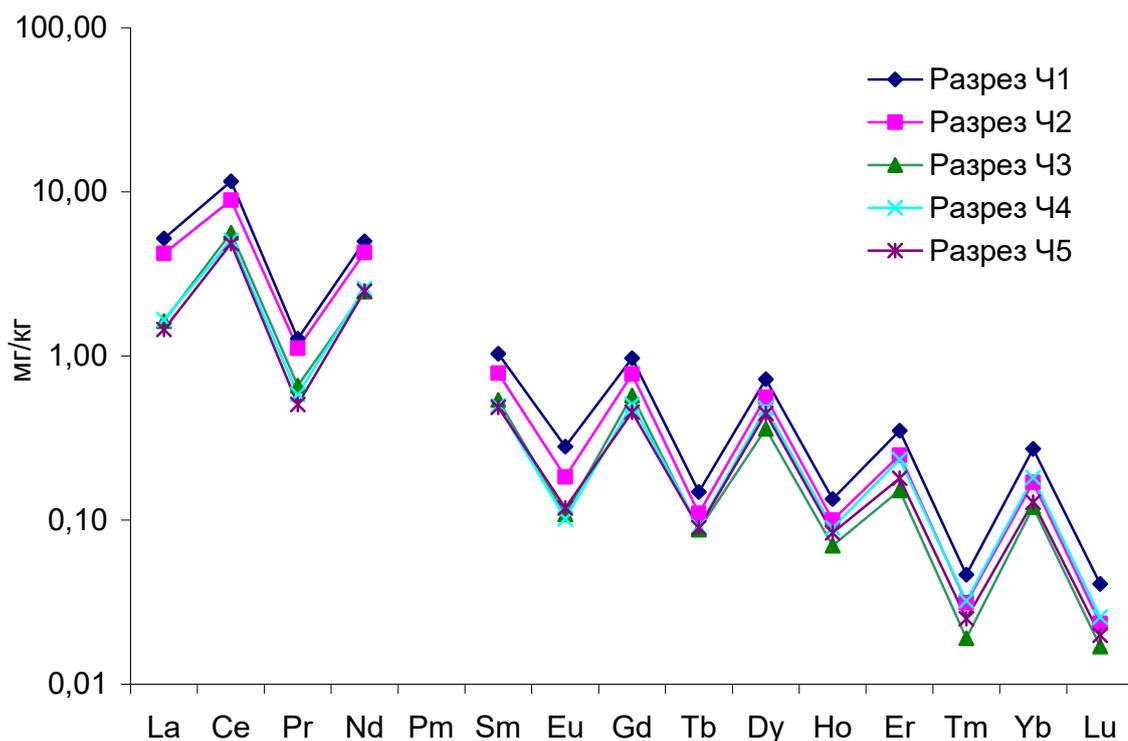


Рис. 8.6. Содержание кислоторастворимых форм лантаноидов в поверхностных горизонтах почв зоны воздействия ЧерМК, мг/кг.

На рис. 8.7 показана степень извлечения кислоторастворимых форм лантаноидов, выраженная в процентах от валового содержания. Прослеживается существенное увеличение степени извлечения всех лантаноидов, кроме празеодима и тербия, из почвы разреза Ч1 и менее выраженное увеличение степени извлечения элементов от лантана до эрбия включительно из почвы разреза Ч2. По результатам определения содержания кислоторастворимых форм чётко проявляется тенденция к увеличению степени извлечения из почвы средних лантаноидов – от неодима до эрбия включительно. Эта тенденция, на наш взгляд, связана с комбинацией двух факторов – более высоким средством тяжёлых лантаноидов к почвенным компонентам (в первую очередь за счёт адсорбции), приводящим к худшему извлечению тяжёлых лантаноидов в азотнокислую вытяжку с одной стороны, и уменьшением масштабов техногенного поступления лантаноидов в почву по мере увеличения порядкового номера элемента с другой стороны.

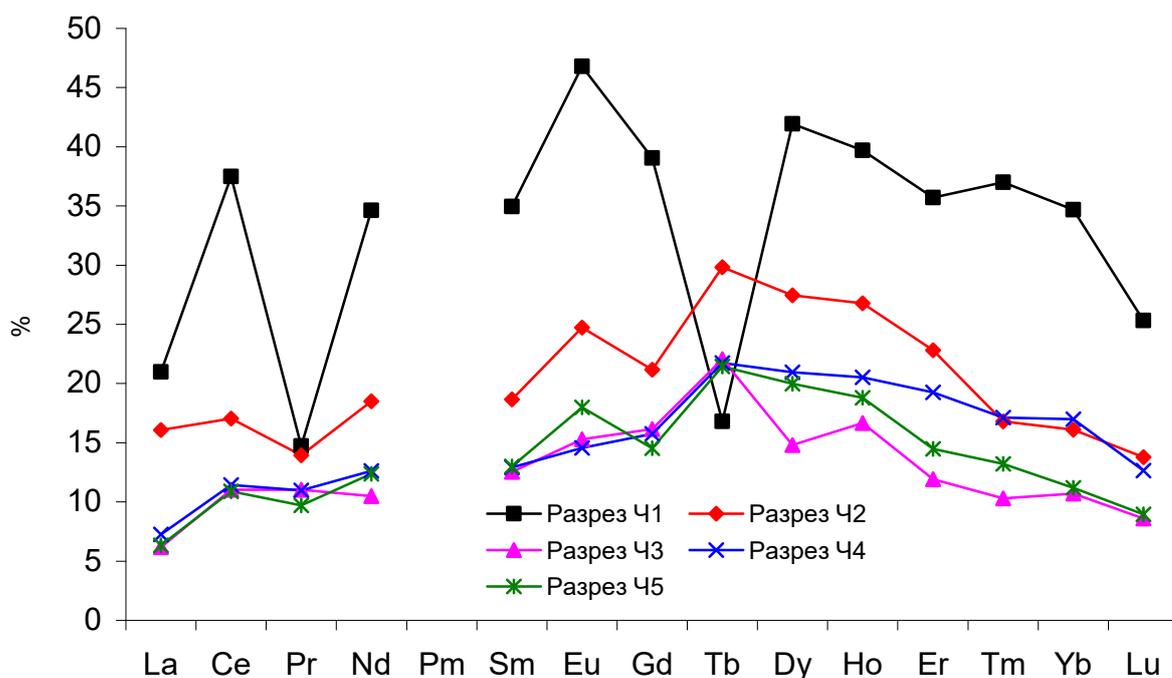


Рис. 8.7. Степень извлечения кислоторастворимых форм лантаноидов из почв, % от валового содержания.

По результатам определения степени извлечения кислоторастворимых форм можно выделить три группы Ln, различающихся по поведению в загрязнённых почвах зоны воздействия ЧерМК (рис. 8.7). 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 (табл. 8.4, рис. 8.5). 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.

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. В составе более мел-

ких 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 Ln происходит постепенное уменьшение их вовлечения в техногенные потоки вещества в зоне воздействия выбросов ЧерМК.

Дополнительную информацию о перераспределении лантаноидов в исследуемых почвах можно получить, нормируя содержание кислоторастворимых форм элементов по содержанию элементов в глинах Русской платформы (рис. 8.8). Сравнивая данные, полученные для валового содержания и содержания кислоторастворимых форм, видно, что почти горизонтальные линии, характерные для распределения валового содержания лантаноидов (рис. 8.5) в случае кислоторастворимых форм сменяются линиями более сложной формы, с явно выделяемым максимумом, приблизительно соответствующим середине средним Ln (европию, гадолинию и тербию).

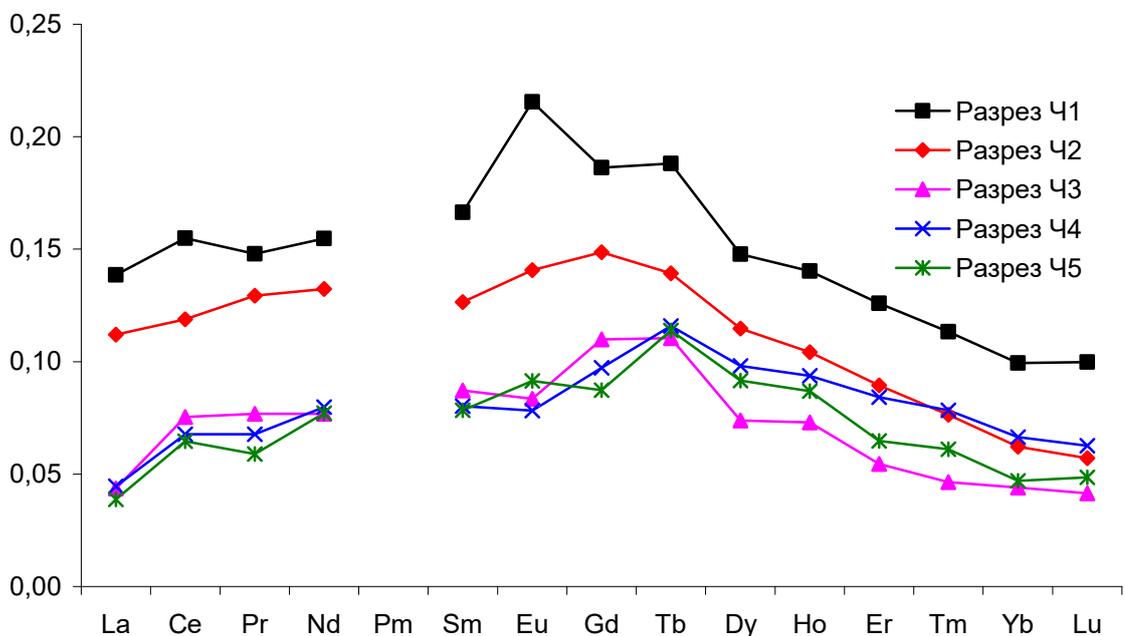


Рис. 8.8. Содержание кислоторастворимых форм лантаноидов в поверхностных горизонтах почв зоны воздействия ЧерМК. Нормирование по глине Русской платформы.

Так как приведённое на рис. 8.8 содержание кислоторастворимых форм Ln не привязано к валовому содержанию элементов в исследуемых почвах, то оценить загрязнение почв лантаноидами только на их основе затруднительно. Так, на рис. 8.8 отсутствуют минимумы, наблюдаемые для празеодима и тербия на рис. 8.7. Тем не менее, за этим исключением, общий вид кривых на рис. 8.7 и 8.8 близок, что подтверждает наши предположения об изменении степени извлечения кислоторастворимых форм лантаноидов в зависимости от порядкового номера элемента.

Фракционный состав соединений лантаноидов. Методом последовательного фракционирования был исследован фракционный состав соединений лантаноидов в поверхностных горизонтах почв разрезов Ч1-Ч4. Полученные данные, выраженные в мг/кг и в процентах от суммы фракций, приведены на рис. 8.9-8.12. Для всех лантаноидов и для всех почв, вне зависимости от расстояния до источника загрязнения, характерным является значительное преобладание остаточной фракции над остальными (80-95% от суммы фракций). 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. В итоге большая часть техногенных лантаноидов оказывается в остаточной фракции.

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. 8.12). Доля этой фракции составляет от 5 до 18% от суммы фракций.

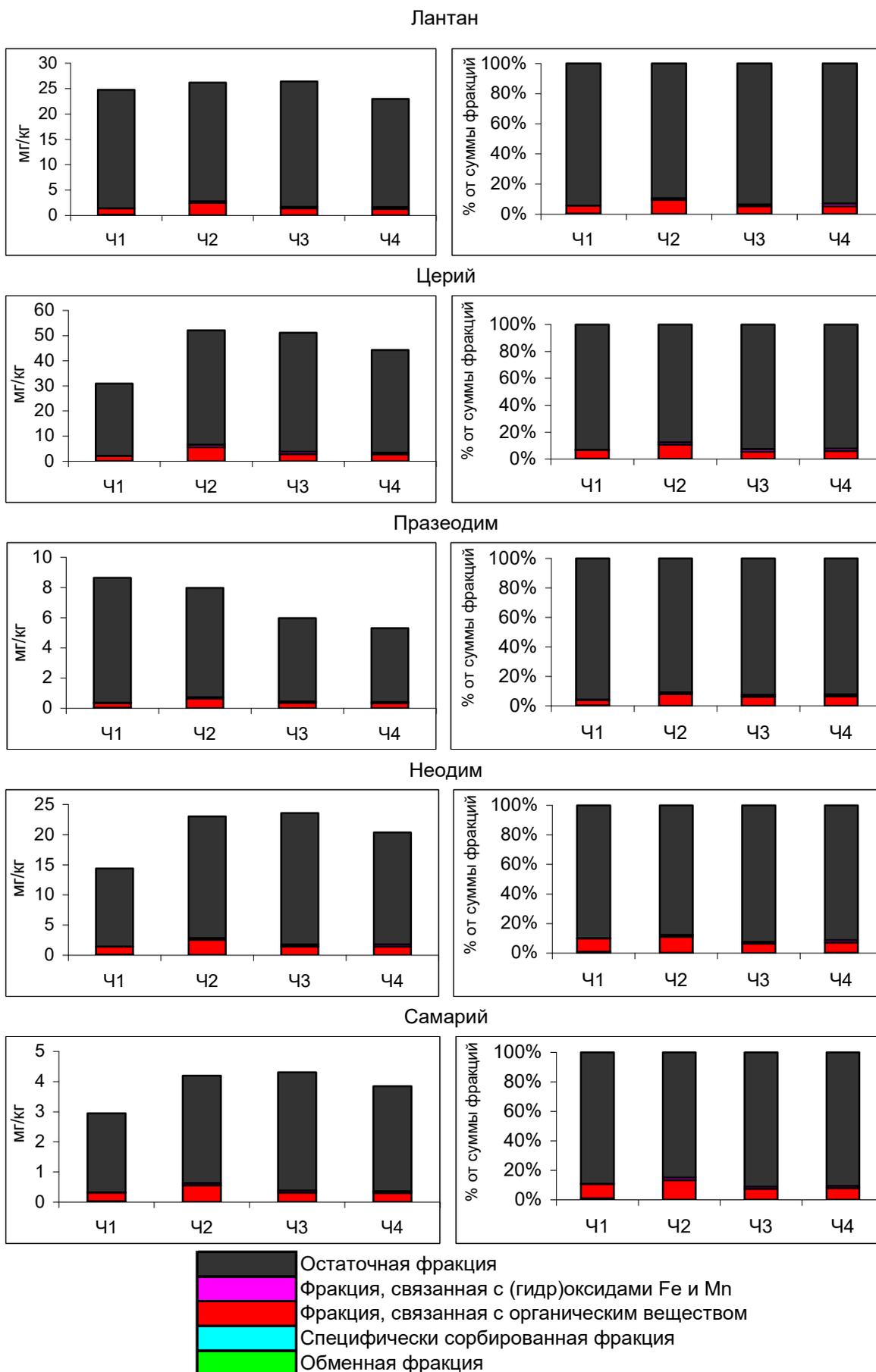
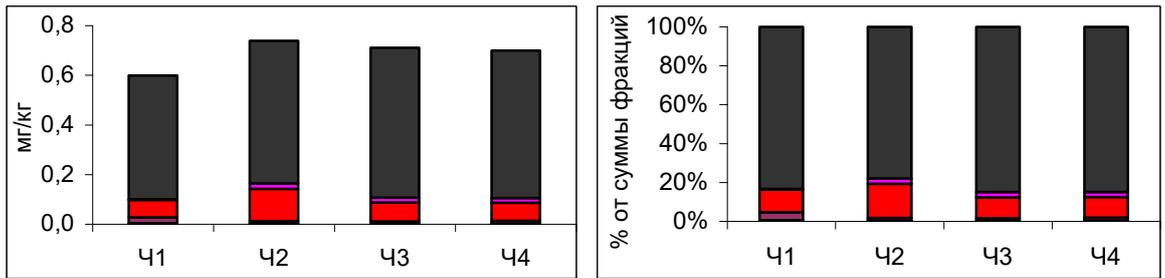
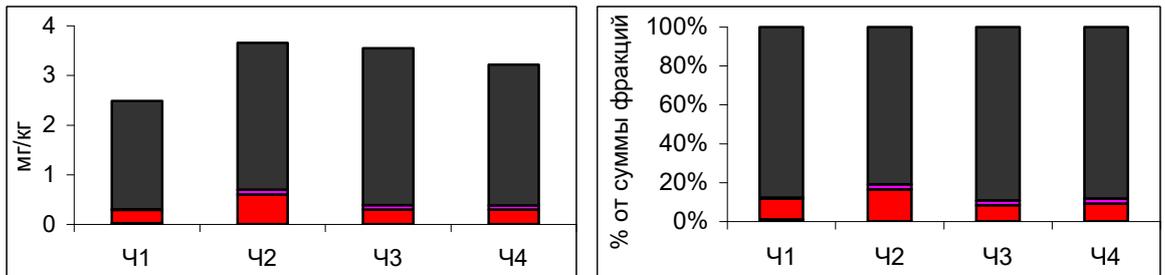


Рис. 8.9. Фракционный состав La, Ce, Pr, Nd, Sm в почвах зоны воздействия ЧерМК.

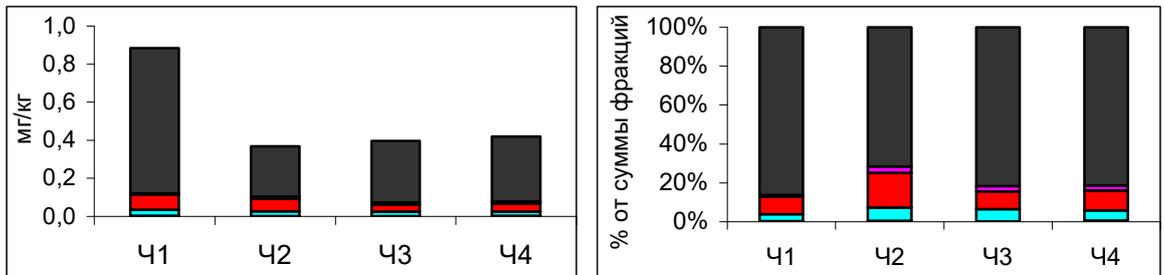
Европий



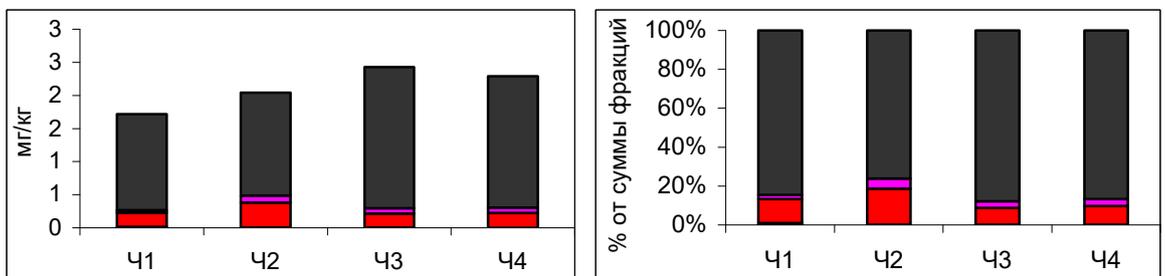
Гадолиний



Тербий



Диспрозий



Гольмий

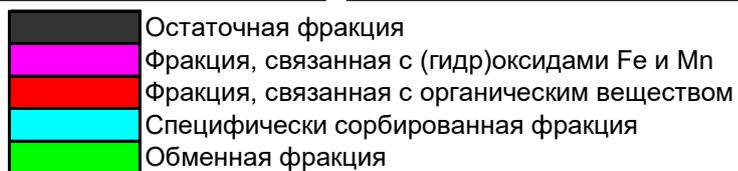
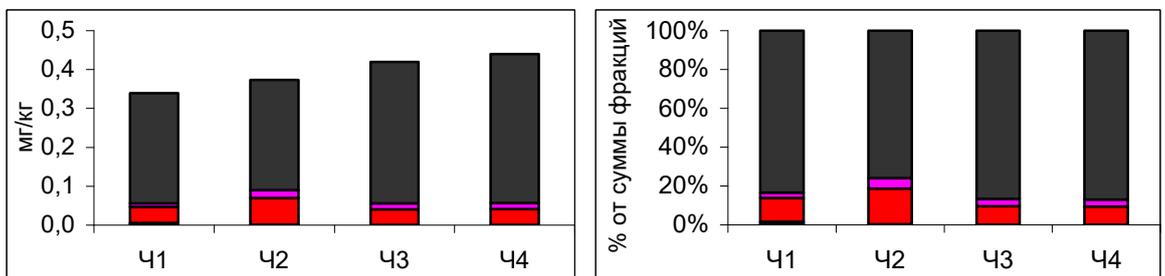


Рис. 8.10. Фракционный состав Eu, Gd, Tb, Dy, Ho в почвах зоны воздействия ЧерМК.

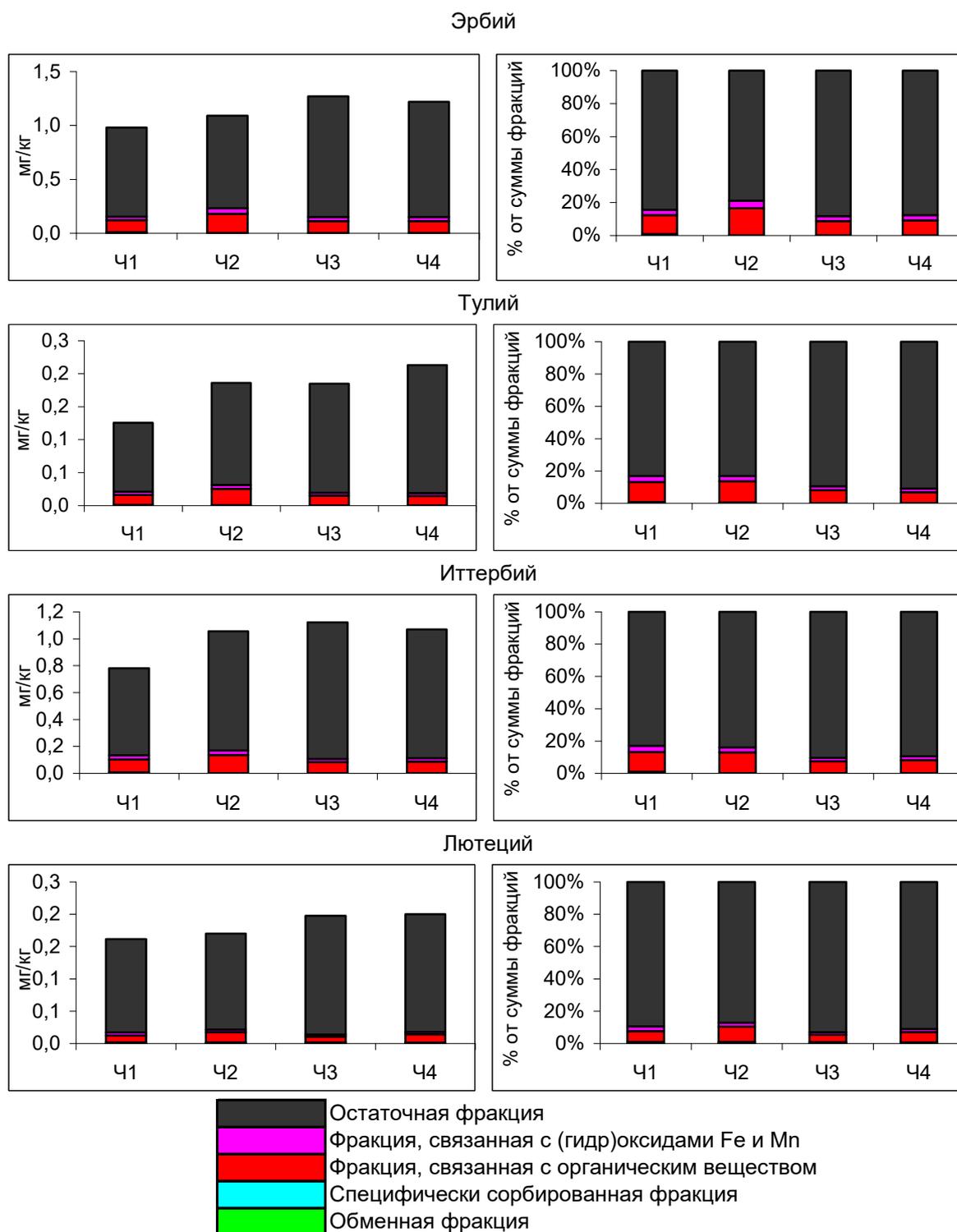


Рис. 8.11. Фракционный состав Er, Tm, Yb, Lu в почвах зоны воздействия ЧерМК.

По мере изменения порядкового номера элементов для этой фракции наблюдается закономерность, похожая на ту, что характерна для кислоторастворимых форм соединений (см. рис. 8.8) – наибольшая доля фракции, связанной с органическим веществом, приходится на середину ряда лантаноидов.

дов. Как лёгкие, так и тяжёлые лантаноиды имеют к органическому веществу меньшее сродство.

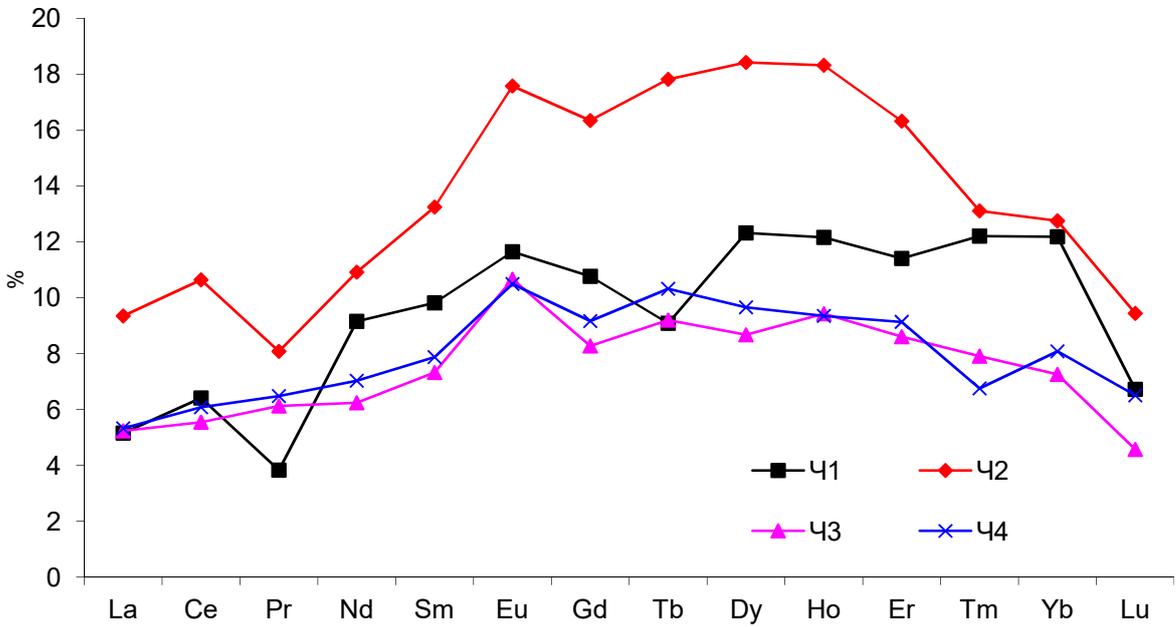


Рис. 8.12. Фракция, связанная с органическим веществом, % от суммы фракций.

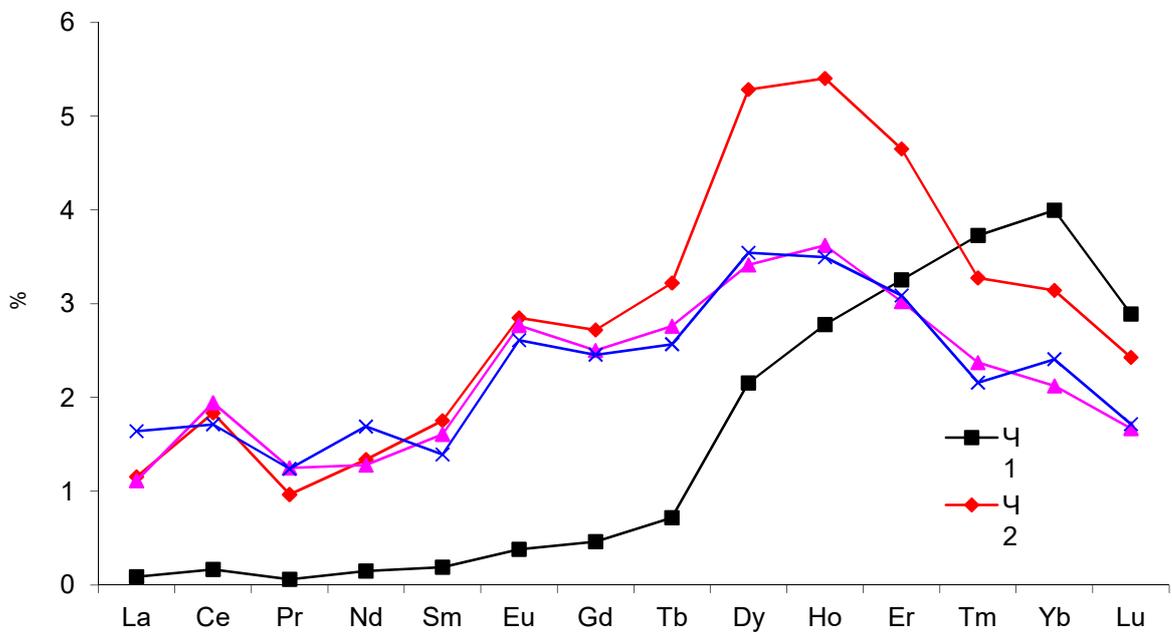


Рис. 8.13. Фракция, связанная с (гидр)оксидами Fe и Mn, % от суммы фракций.

Содержание и доля фракции, связанной с (гидр)оксидами Fe и Mn, значительно меньше рассмотренной выше фракции и колеблется от 0,1 до 5% от суммы фракций (рис. 8.13). 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. Смещение максимальной доли извлечения фракции, связанной с (гидр)оксидами Fe и Mn в сторону тяжёлых лантаноидов может свидетельствовать 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 (см. табл. 8.4, рис. 8.5). Причиной этого может быть также увеличение прочности закрепления лантаноидов на поверхности железистых минералов по мере увеличения их порядкового номера, что хорошо согласуется с общепринятыми представлениями о химических свойствах РЗЭ лантаноидов (Рябчиков, Рябухин, 1966; Балашов, 1976; Дубинин, 2006). Вследствие этого реакционной способности реактива Тамма может быть недостаточно для полного извлечения данной фракции тяжелых Ln из почвы.

Содержание и доля специфически сорбированной фракции лантаноидов невелика, что естественно, учитывая в целом низкую подвижность лантаноидов в почвах и умеренный характер загрязнения. Имеется только лишь два случая, когда содержание этой фракции достигает достойных упоминания величин (рис. 8.10). Во-первых, наблюдается высокое содержание специфически сорбированной фракции европия в почве разреза Ч1 (0,02 мг/кг, 4% от суммы фракций). Вероятно, это связано с особенностями свойств данного элемента, так как по результатам определения валового содержания загрязнение почв европием почти не выражено (см. рис. 8.5), но, тем не менее, для этого

элемента в почве разреза Ч1 мы наблюдаем максимум степени извлечения кислоторастворимых форм (см. рис. 8.7, 8.8).

Во-вторых, высокое содержание (0,02-0,03 мг/кг) и доля специфически сорбированной фракции тербия (4-7% от суммы фракций) установлено во всех исследованных почвах. В данном случае, скорее всего, это является следствием техногенного загрязнения почв этим элементом, так как именно тербий наиболее интенсивно из всех лантаноидов поступает в почвы вблизи источника загрязнения (рис. 8.5). Кроме того, и европий, и тербий могут существовать в двух различных степенях окисления (Eu^{2+} и Eu^{3+} , Tb^{3+} и Tb^{4+} , Рябчиков, Рябухин, 1966). Смена окислительно-восстановительных условий при выплавке металла вполне может оказывать влияние на состояние лантаноидов, поступающих в почву при загрязнении.

Содержание обменной фракции лантаноидов в исследуемых почвах находится на уровне предела обнаружения метода ИСП-МС, составляя доли процента от суммы фракций, что подтверждает низкую подвижность этих элементов в почвах.

Последовательное фракционирование лантаноидов показало преобладание остаточной фракции и не выявило существенных различий между почвами, расположенными на различном расстоянии от источника загрязнения. Это подтверждает сделанный нами ранее вывод о том, что из-за отсутствия в схемах фракционирования экстрагирующих растворов, действие которых направлено на извлечение из почв устойчивых техногенных соединений ТМ, проведение последовательного фракционирования соединений ТМ не позволяет адекватно оценить особенности загрязнения почв без проведения дополнительных исследований.

В этой связи представляет большой интерес сравнение суммарной экстрагирующей способности используемого нами метода последовательного фракционирования и 1 н. азотной кислоты. На рис. 8.14 приведены отношения количества кислоторастворимых форм лантаноидов к суммарному коли-

честву лантаноидов во всех выделенных из почвы фракциях (кроме остаточной).

На рис. 8.14 чётко видно, что извлечение лантаноидов однонормальной кислотой из наиболее загрязнённой почвы Ч1 в несколько раз превосходит сумму выделенных фракций. В остальных менее загрязнённых почвах оба эти показателя практически равны. Из общего ряда в почве Ч1 в очередной раз выбивается тербий, а также церий, отличия в поведении которого, не замеченные нами ранее, могут быть связаны не с загрязнением почвы этим элементом, а с его переменной валентностью и её изменением при выделении из почвы форм соединений. Извлечение азотной кислотой из почвы Ч1 большого, по сравнению с суммой выделенных фракций, количества лантаноидов, однозначно свидетельствует о поступлении в почву разреза Ч1 химически устойчивых соединений (предположительно, оксидов или сложных сплавов металлов), не извлекаемых их почвы при проведении последовательного фракционирования. Полученные закономерности (рис. 8.11, 8.12) хорошо согласуются с результатами, полученными для других ТМ в главе 3 (см. рис. 3.11, 3.12).

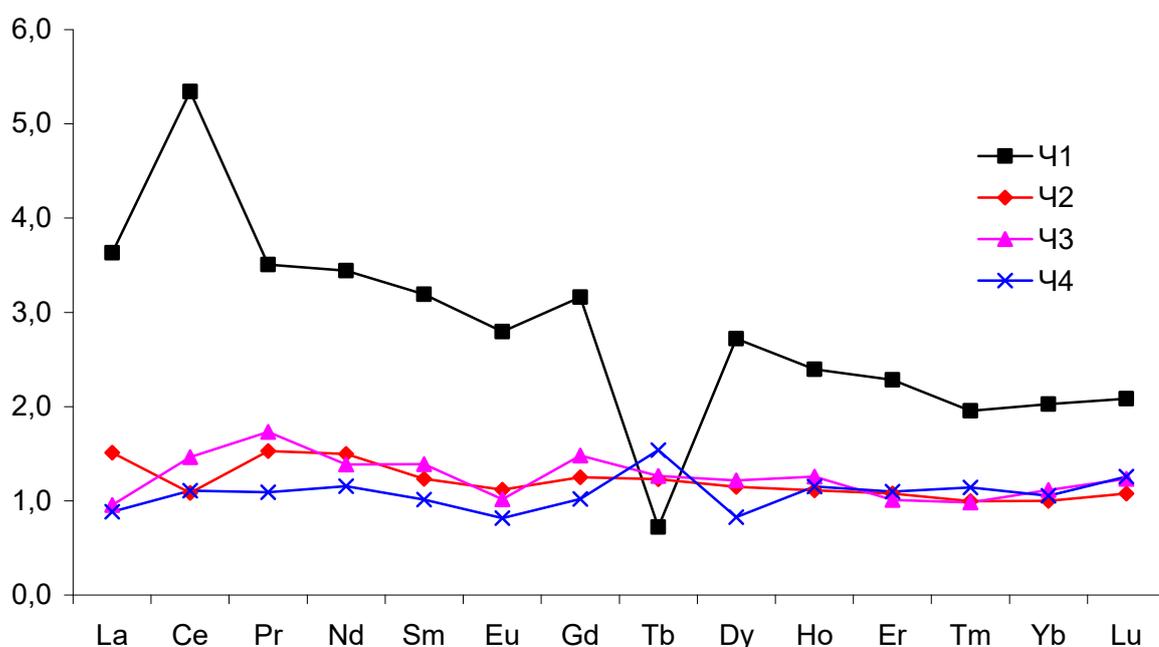


Рис. 8.14. Отношение количества кислоторастворимых форм лантаноидов к сумме фракций (без остаточной).

Таким образом, изучение валового содержания и различных форм соединений лантаноидов в почвах, находящихся в зоне воздействия выбросов ЧерМК позволило выявить загрязнение почв практически всеми лантаноидами, причём вблизи источника загрязнения в почву в наибольшей степени поступают празеодим и тербий. За исключением этих элементов, наблюдается постепенное уменьшение техногенного загрязнения исследованных почв по мере увеличения порядкового номера элемента. Это видно при нормировании содержания лантаноидов по глине Русской платформы.

Лантаноиды, как присутствующие в незагрязнённых почвах, так и находящиеся в составе вещества техногенных выбросов ЧерМК, обладают низкой степенью подвижности и представлены относительно устойчивыми соединениями. Наличие устойчивых техногенных соединений лантаноидов в наиболее загрязнённой почве вблизи источника загрязнения идентифицируется по существенному превышению количества кислоторастворимых форм лантаноидов над суммой выделенных при фракционировании фракций элементов.

Резкое преобладание остаточной фракции лантаноидов над остальными фракциями свидетельствует о слабом вовлечении этих элементов в протекающие в почве процессы с участием органического вещества и (гидр)оксидов железа и марганца.

Почвы ЮВАО г. Москвы

Выше были рассмотрены особенности загрязнения лантаноидами почв, расположенных на различном расстоянии от мощного стационарного источника загрязнения, которым является ЧерМК. В выявлении загрязнения в этом случае большую роль играет отбор проб почвы на различном расстоянии от источника и выявление различий в содержании и составе форм соединений ТМ, связанных именно с этим фактором.

В крупных городах, где отсутствуют мощные стационарные источники загрязнения, выявление загрязнения, основанное на таком принципе, весьма затруднительно или просто невозможно. Поэтому при изучении лантаноидов

в почвах ЮВАО г. Москвы мы уделили главное внимание изменению соотношения элементов, а также степени извлечения из почвы кислоторастворимых и подвижных форм элементов.

Валовое содержание лантаноидов. Валовое содержание лантаноидов в почвах ЮВАО г. Москвы приведено в таблице 8.6 и на рисунке 8.16.

Таблица 8.6.

Валовое содержание лантаноидов в почвах ЮВАО г. Москвы

Элемент	Среднее	Медиана	Ст. откл.	Отн. ст. откл.	Максимум	Минимум
La	14,76	14,58	3,02	20,48%	21,84	8,13
Ce	30,33	29,51	6,21	20,48%	46,79	17,64
Pr	3,57	3,45	0,78	21,73%	5,74	2,05
Nd	13,52	13,07	2,76	20,40%	21,36	8,33
Sm	2,59	2,49	0,55	21,31%	4,30	1,70
Eu	0,47	0,46	0,10	21,86%	0,81	0,32
Gd	2,27	2,19	0,48	20,96%	3,78	1,53
Tb	0,30	0,30	0,06	20,70%	0,50	0,20
Dy	1,69	1,63	0,36	21,44%	2,84	1,13
Ho	0,31	0,30	0,07	21,47%	0,52	0,21
Er	0,86	0,80	0,19	21,86%	1,44	0,56
Tm	0,12	0,11	0,03	21,80%	0,19	0,08
Yb	0,72	0,67	0,17	23,17%	1,21	0,45
Lu	0,11	0,10	0,02	22,16%	0,17	0,07

Полученные результаты показывают, что валовое содержание лантаноидов в исследованных почвах ЮВАО г. Москвы характеризуется умеренным разбросом значений всех элементов и незначительной положительной асимметрией распределения некоторых из них. По сравнению с почвами зоны воздействия ЧерМК содержание лантаноидов в исследованных почвах в пол-

тора-два раза меньше. Несмотря на это, делать какие либо выводы о возможном загрязнении почв ЮВАО лантаноидов, основываясь лишь на результатах валового анализа, невозможно.

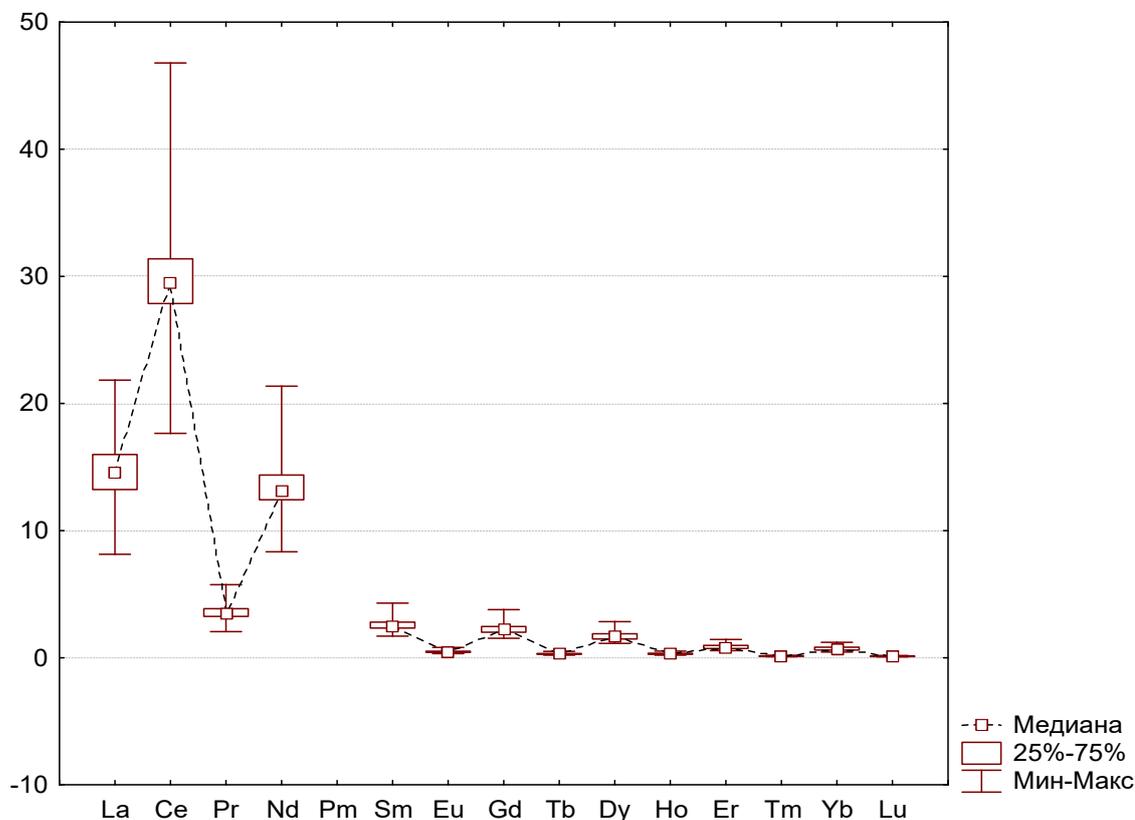


Рис. 8.16. Валовое содержание лантаноидов в почвах ЮВАО г. Москвы, мг/кг.

Почвы ЮВАО г. Москвы, сформированные на лёгких породах преимущественно водно-ледникового происхождения и испытывающие постоянное антропогенное облегчение гранулометрического состава, связанное с поступлением большого количества песчаных частиц различного происхождения, должны быть обеднены многими ТМ по сравнению с более тяжёлыми почвами юга Вологодской области, сформированных на покровных суглинках, подстилаемых карбонатной мореной.

Снижение относительного накопления тяжёлых лантаноидов в почвах лёгкого гранулометрического состава можно объяснить тем, что тяжёлые лантаноиды, имеющие большее сродство к глинистым и железистым минера-

лам, в большей степени накапливаются в тонких гранулометрических фракциях, содержание которых в исследуемых почвах невелико.

Нормирование полученных данных по содержанию лантаноидов в глинах Русской платформы (рис. 8.17) позволяет нам не только оценить изменения относительного накопления в почвах ЮВАО отдельных элементов, но и сравнить между собой графики распределения лантаноидов для почв двух исследованных территорий (рис. 8.5 и 8.17).

Линии распределения лантаноидов в почвах ЮВАО, приведённые на рис. 8.17, коренным образом отличаются от аналогичных линий, полученных для почв зоны воздействия ЧерМК (см. рис. 8.5). Во втором случае мы видим практически горизонтальные линии, слегка наклонённые в сторону тяжёлых лантаноидов, с явными отличиями в распределении отдельных элементов из-за воздействия техногенного загрязнения. В почвах ЮВАО мы наблюдаем более сложную форму распределения элементов. Исследованные почвы имеют как ряд общих черт в распределении лантаноидов, так и отличия.

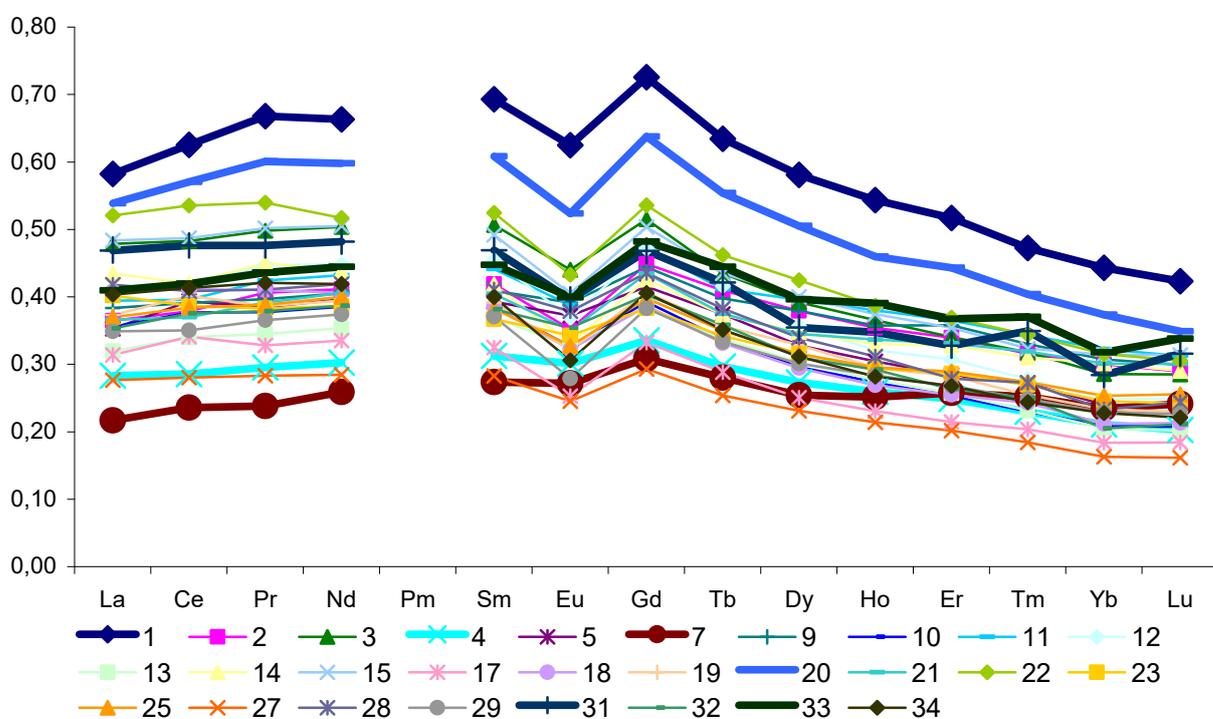


Рис. 8.17. Нормированное по глине Русской платформы валовое содержание лантаноидов в почвах ЮВАО г. Москвы.

Главными общими признаками распределения лантаноидов в большинстве исследованных почв ЮАО являются: 1) относительное накопление средних (по атомным массам) лантаноидов по сравнению с тяжёлыми; 2) резкий излом линий в области Eu-Gd. Эти признаки, наблюдаемые в большинстве исследованных почв, свидетельствуют о схожести условий их происхождения. Отдельные почвы, чьи линии распределения заметно отличаются от большинства, могут быть сформированы на привозных грунтах с исходно другим составом ТМ. Это относится, например, к пробам №№ 4, 7, 31 и 33, линии распределения лантаноидов в которых на рис. 8.17 проведены жирными линиями. Эти пробы принадлежат недавно сформированным почвам газонов, причём почвы №№ 31 и 33, расположенные недалеко друг от друга (см. гл. 5, рис. 5.1), скорее всего были созданы с использованием одного и того же грунта.

Пробы №№ 1 и 20, чьи линии распределения лежат существенно выше остальных, отличаются от остальных почв более тяжёлым гранулометрическим составом, что, вероятно и является главной причиной повышенного содержания в них лантаноидов.

Содержание кислоторастворимых форм лантаноидов. Содержание кислоторастворимых форм лантаноидов в почвах ЮВАО приведено в табл. 8.7. и на рис. 8.18. Степень их извлечения из почвы (в процентах от валового содержания) приведена на рис. 8.19.

По сравнению с почвами зоны воздействия ЧерМК, почвы ЮВАО отличаются достаточно равномерным извлечением кислоторастворимых форм лантаноидов, практически не зависящим от порядкового номера (или атомной массы) элемента. Вместе с тем, диапазон значений (7-20% кислоторастворимых форм соединений от валового содержания) сходен с результатами, полученными для почв Вологодской области. Вероятно, это можно объяснить гораздо более равномерным, без ярко выраженных максимумов и минимумов (см. рис. 8.17) распределением лантаноидов в почвах ЮВАО (что на первый взгляд выглядит странным, учитывая высокую степень нарушен-

ности городских почв), а также гораздо менее выраженным поступлением лантаноидов в почвы ЮВАО.

Таблица 8.7.

**Содержание кислоторастворимых форм лантаноидов в почвах ЮВАО
г. Москвы, мг/кг**

Эле- мент	Среднее	Медиана	Ст. откл.	Отн. ст. откл.	Максимум	Минимум
La	0,10	0,10	0,04	37,08%	0,21	0,04
Ce	1,53	1,35	0,55	35,88%	2,86	0,83
Pr	1,76	1,62	0,59	33,72%	3,21	0,99
Nd	4,19	3,97	1,46	34,80%	8,33	2,52
Sm	0,45	0,42	0,16	36,36%	0,86	0,27
Eu	1,76	1,62	0,64	36,49%	3,23	0,98
Gd	0,36	0,33	0,13	36,95%	0,68	0,20
Tb	0,08	0,07	0,03	36,23%	0,15	0,04
Dy	0,36	0,32	0,13	36,62%	0,68	0,20
Ho	0,05	0,04	0,02	36,38%	0,09	0,03
Er	0,26	0,24	0,09	36,22%	0,49	0,14
Tm	0,05	0,05	0,02	36,58%	0,10	0,03
Yb	0,14	0,12	0,05	36,08%	0,25	0,08
Lu	0,02	0,02	0,01	36,45%	0,03	0,01

Однако даже в таких условиях видно, что способность лантаноидов переходить в однонормальную азотнокислую вытяжку достаточно велика и вполне сравнима с другими ТМ, загрязнение которыми почв ЮВАО гораздо более выражено (см главу 5, табл. 5.8.).

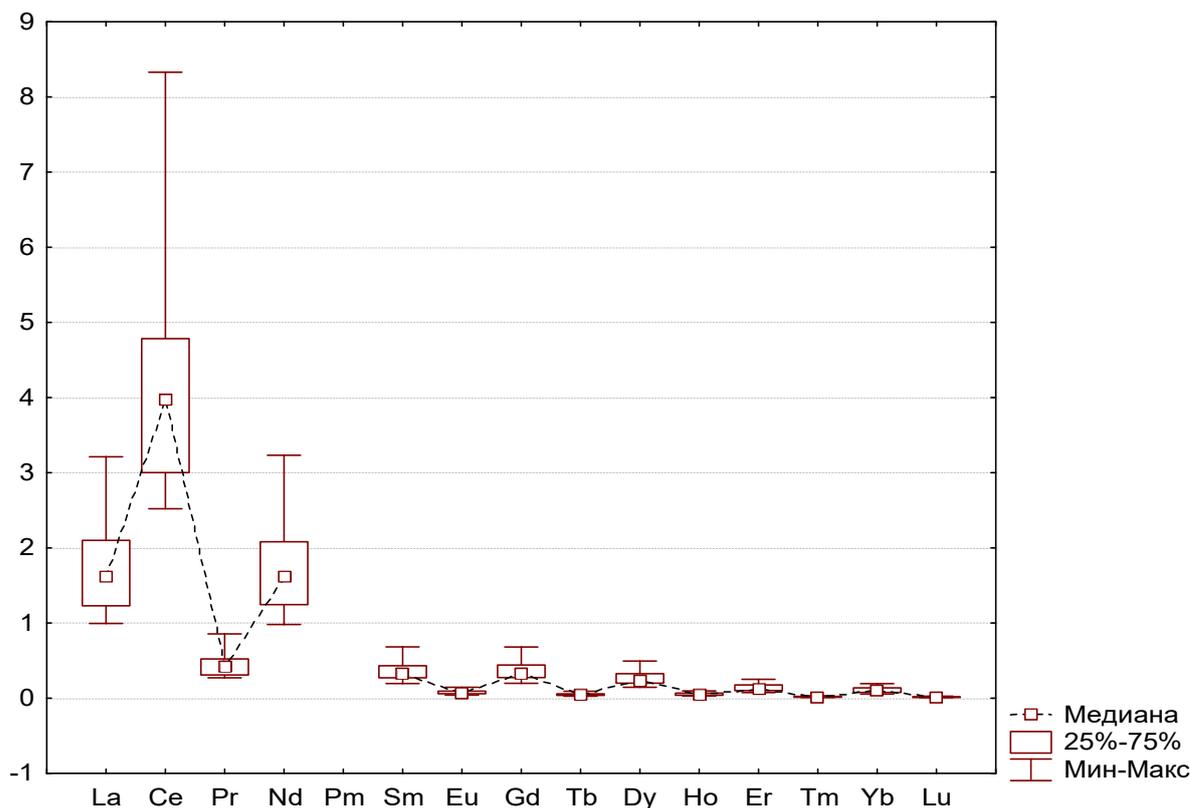


Рис. 8.18. Содержание кислоторастворимых форм лантаноидов в почвах ЮВАО г. Москвы, мг/кг.

Среди всех исследованных нами почвенных проб выделяются пробы №№ 5, 10 и 32 (рис. 8.19), где степень извлечения кислоторастворимых форм лантаноидов наибольшая. При этом почвы с максимальным содержанием кислоторастворимых форм не совпадают с максимумом валового содержания лантаноидов в почвах №№ 5, 10 и 32 несомненно имеет техногенное происхождение.

Почвы №№ 5 и 10 (урбанорзёмы) расположены в старых промзонах, где поступление в почву ТМ весьма вероятно, особенно в прошлые годы. Однако почва № 32 (урбанозём) расположена в жилой зоне и существенного загрязнения ТМ там ожидать не следует, учитывая отсутствие рядом источника загрязнения и то, что расположенные рядом точки пробоотбора №№ 31 и 33 характеризуются очень низкой степенью извлечения кислоторастворимых форм лантаноидов (рис. 8.19). Это доказывает, что при изучении загрязнения ТМ почв крупных городов, где нет мощных стационарных источников за-

грязнения, нельзя однозначно связывать уровень загрязнения с принадлежностью почвы к той или иной функциональной зоне.

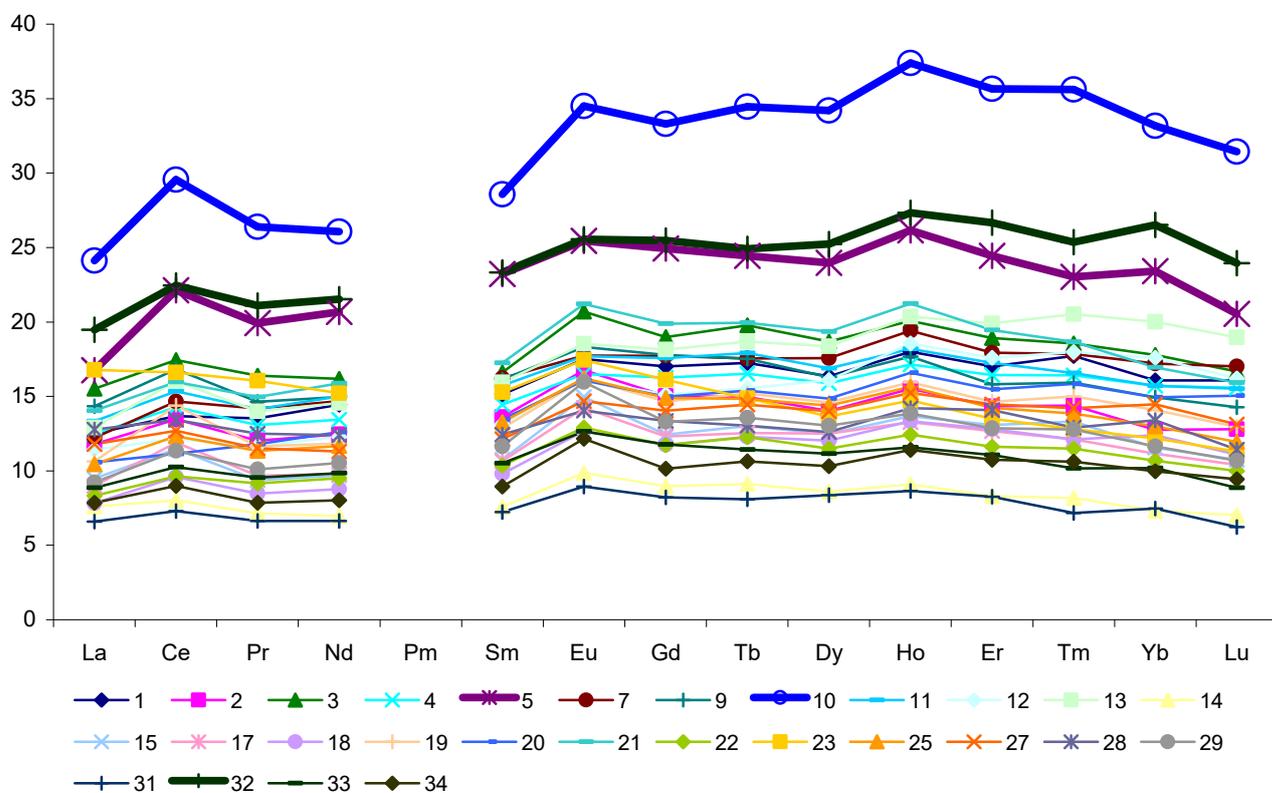


Рис. 8.19. Степень извлечения кислоторастворимых форм лантаноидов из почв ЮВАО г. Москвы, % от валового содержания.

В некоторых из почв мы видим относительное увеличение доли кислоторастворимых форм церия (в том числе и в рассмотренных выше почвах №№ 5 и 10) и менее выраженное – европия, гольмия и иттербия. Очевидно, что подобное отклонение поведения отдельных элементов не может быть следствием природных факторов, а отражает локальное техногенное загрязнение почв. В случае церия – наиболее используемого в промышленности РЗЭ – это весьма вероятно. Причины локального увеличения степени извлечения кислоторастворимых форм остальных элементов установить сложно, не владея полной информацией о возможных источниках поступления лантаноидов в почвы г. Москвы.

Содержание подвижных форм лантаноидов. Содержание подвижных форм лантаноидов в почвах ЮВАО г. Москвы представлено в табл. 8.8 и на

рис. 8.20. Обращает на себя внимание более выраженная, чем у кислоторастворимых форм, положительная асимметрия распределения лёгких лантаноидов. Вместе с высоким варьированием содержания это может говорить о незначительном (учитывая абсолютные величины содержания подвижных форм), но однозначно выявляемом техногенном загрязнении.

Таблица 8.8.

**Содержание подвижных форм лантаноидов в почвах ЮВАО г. Москвы,
мг/кг**

Элемент	Среднее	Медиана	Ст. откл.	Отн. ст. откл.	Максимум	Минимум
La	0,094	0,082	0,055	58,57%	0,250	0,020
Ce	0,177	0,136	0,113	63,98%	0,479	0,042
Pr	0,023	0,019	0,014	60,23%	0,059	0,005
Nd	0,101	0,085	0,059	58,71%	0,216	0,022
Sm	0,024	0,021	0,014	57,92%	0,050	0,005
Eu	0,009	0,008	0,004	43,07%	0,016	0,004
Gd	0,028	0,025	0,017	59,59%	0,064	0,006
Tb	0,004	0,003	0,002	61,06%	0,009	0,001
Dy	0,020	0,018	0,013	63,03%	0,054	0,004
Ho	0,004	0,004	0,003	65,11%	0,011	0,001
Er	0,010	0,009	0,007	66,76%	0,029	0,002
Tm	0,001	0,001	0,001	68,97%	0,004	0,000
Yb	0,006	0,006	0,005	70,89%	0,021	0,001
Lu	0,001	0,001	0,001	68,43%	0,003	0,000

По сравнению с традиционными ТМ (см. главу 5), для лантаноидов характерна относительно небольшая степень извлечения подвижных форм, сравнивая с ванадием и хромом. Однако, разброс этой величины достаточно

большой. Также как и для кислоторастворимых форм (рис. 8.19), наблюдается заметное увеличение степени извлечения подвижных форм тяжёлых лантаноидов по сравнению с лёгкими. Для элементов от лантана до самария включительно (рис. 8.21) размах степени извлечения составляет около 1,5% от валового содержания, а для элементов от европия до лютеция – более 3,5%.

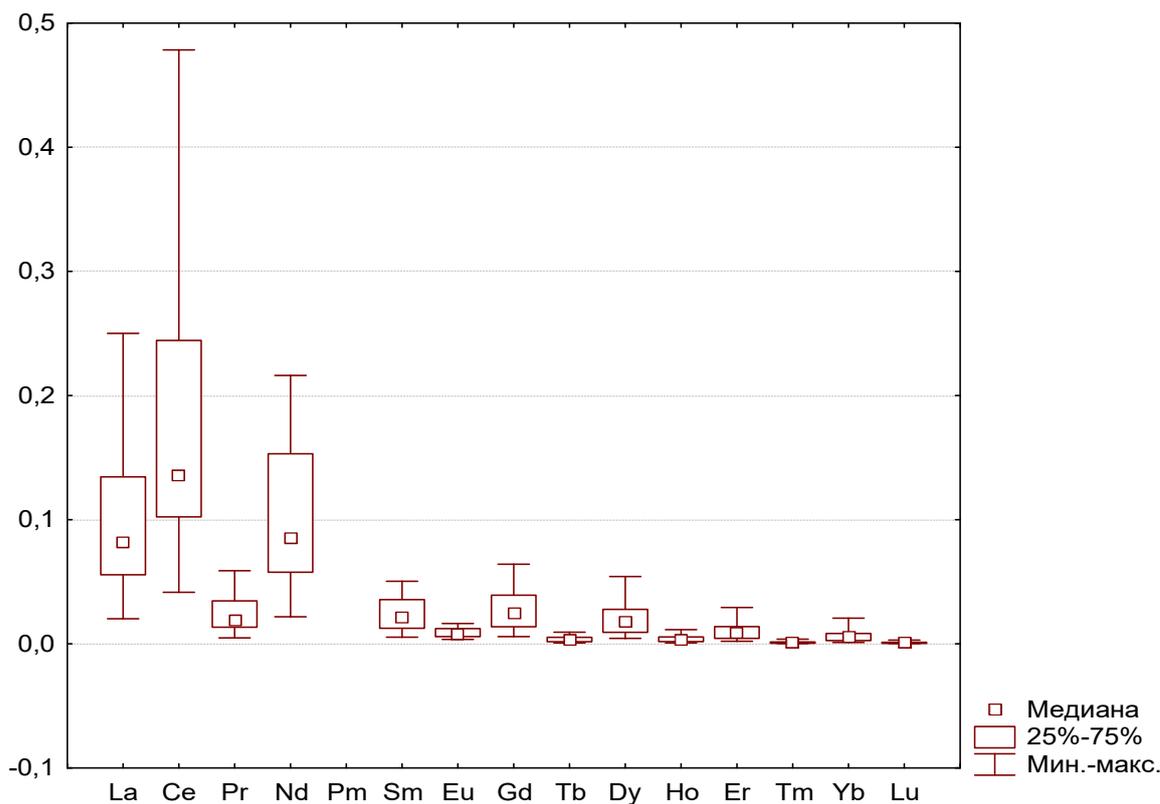


Рис. 8.20. Содержание подвижных форм лантаноидов в почвах ЮВАО г. Москвы, мг/кг.

Как и в случае с непрочно связанными фракциями лантаноидов в почвах зоны воздействия ЧерМК, мы видим, что в условиях отсутствия или слабо выраженного загрязнения почв лантаноидами содержание и степень извлечения их подвижных форм в первую очередь контролируется химическими свойствами элементов и их способностью взаимодействовать с почвенными компонентами.

Из всех Ln в исследованных почвах выделяется европий, степень извлечения которого значительно выше других лантаноидов (рис. 8.21). Возможно,

это связано с несколько заниженным (относительно глин Русской платформы) валовым содержанием этого элемента (рис. 8.17), что является отличительно особенностью исследованных почв.

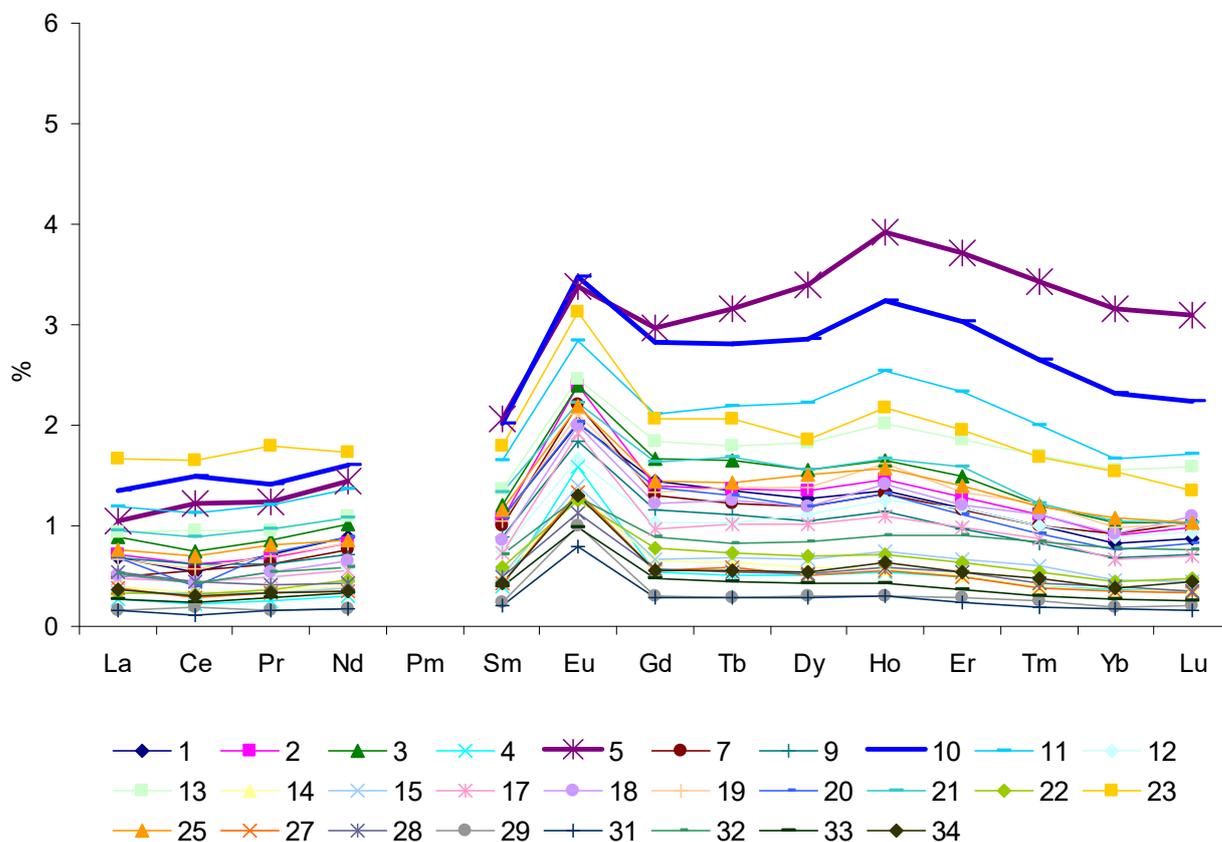


Рис. 8.21. Степень извлечения подвижных форм лантаноидов из почв ЮВАО г. Москвы, % от валового содержания.

Наибольшие значения степени извлечения подвижных форм лантаноидов характерны для почв №№ 5 и 8. Почва №5 (урбаноём), отобранная в старой промзоне, также отличается высокой степенью извлечения кислоторастворимых форм лантаноидов (рис. 8.19). Однако, в большинстве случаев корреляционная связь между валовым содержанием и содержанием кислоторастворимых и подвижных форм лантаноидов в почвах ЮВАО отсутствует. Это связано с тем, что в случае малоинтенсивного локального загрязнения почв лантаноидами, фиксируемого в некоторых случаях по увеличению степени извлечения кислоторастворимых или подвижных форм, техногенная

прибавка к валовому содержанию элемента незначительна и может быть не выявлена на фоне природного и аналитического варьирования.

Интересным представляется выявление возможных зависимостей между содержанием кислоторастворимых и подвижных форм лантаноидов в изучаемых почвах. Проведённые нами исследования поведения традиционных ТМ в почвах показали, что для элементов, загрязнение почв которыми выражено в наибольшей степени, такие зависимости отсутствуют (см. гл. 3, рис. 3.18). Для городских почв это может быть связано с одновременным поступлением в почвы различных по своим свойствам техногенных соединений ТМ, связанных с деятельностью разных источников загрязнения.

На рис. 8.22 показана зависимость содержания подвижных форм лантаноидов от содержания их кислоторастворимых форм в почвах ЮВАО г. Москвы. Для устранения различий в уровнях содержания отдельных элементов были использованы данные, нормированные по содержанию лантаноидов в глине Русской платформы. По сравнению с другими ТМ в этих же почвах (см. гл. 3, рис. 3.18), здесь мы видим гораздо более тесную связь между двумя различными формами соединений всех лантаноидов. Это подтверждает, что загрязнение почв ЮВАО г. Москвы лантаноидами слабо выражено – поступление техногенных соединений РЗЭ в почвы невелико, состав этих соединений достаточно близок по их способности переходить в азотнокислую и ацетатно-аммонийную вытяжки.

Для сравнения, на рис. 8.23 приведены аналогичные зависимости, полученные для почв зоны воздействия ЧерМК. В условиях более выраженного техногенного воздействия связь между рассматриваемыми показателями гораздо менее сильная. Точки, соответствующие наиболее сильно загрязнённой почве разреза Ч1, группируются в отдельную область на графике (интересно, что туда попадают все лантаноиды, кроме тербия!), что ещё раз подтверждает высказанное выше предположение о различии в составе и свойствах вещества техногенных выбросов ЧерМК, поступающих на поверхность почвы на разном расстоянии от источника загрязнения.

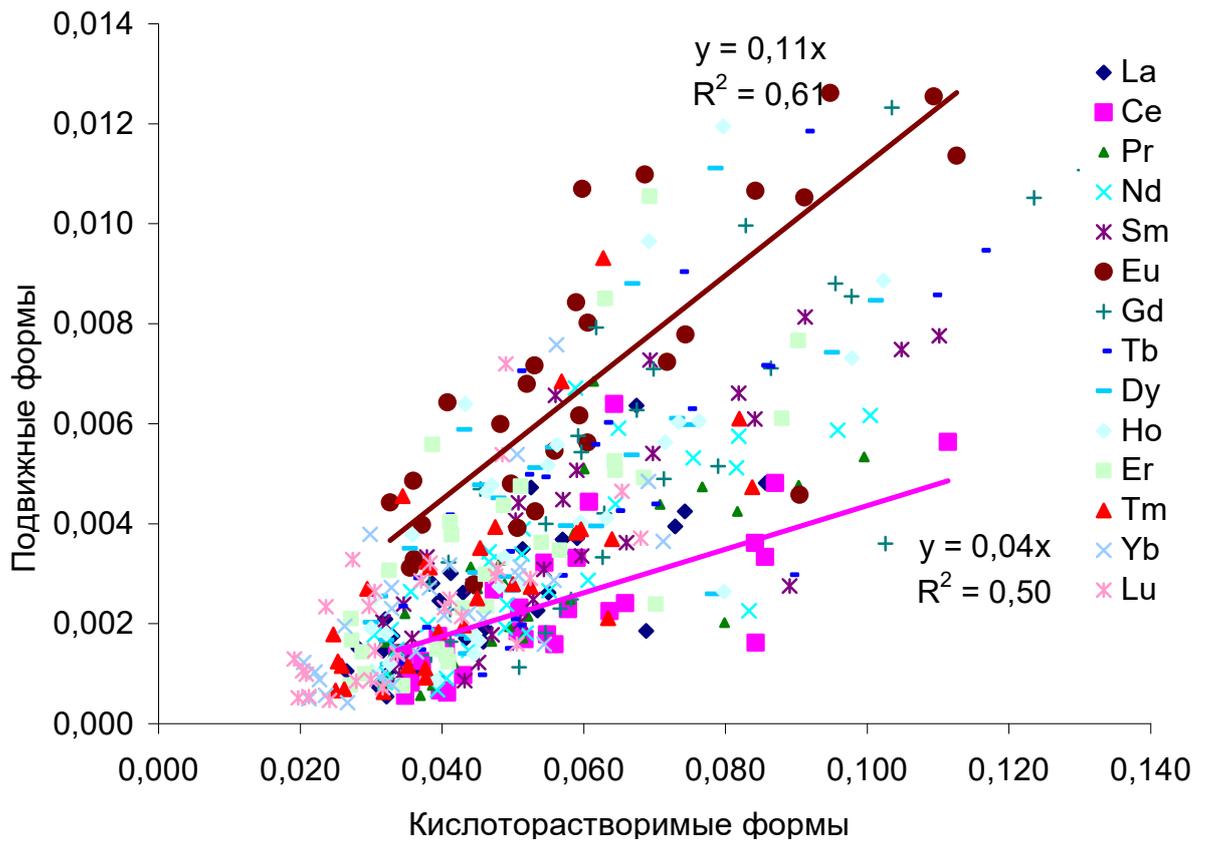


Рис. 8.22. Зависимость содержания подвижных форм лантаноидов от содержания их кислоторастворимых форм в почвах ЮВАО г. Москвы (данные нормированы по глине Русской платформы).

В менее загрязнённых почвах, где величина техногенной добавки к природному содержанию лантаноидов незначительна, точки, соответствующие горизонтам А, АВ и В, расположены рядом в одной области графика. Это показывает, что в незагрязнённых почвах не только валовое содержание, но и распределение лантаноидов по формам соединений главным образом контролируется составом почвообразующих пород.

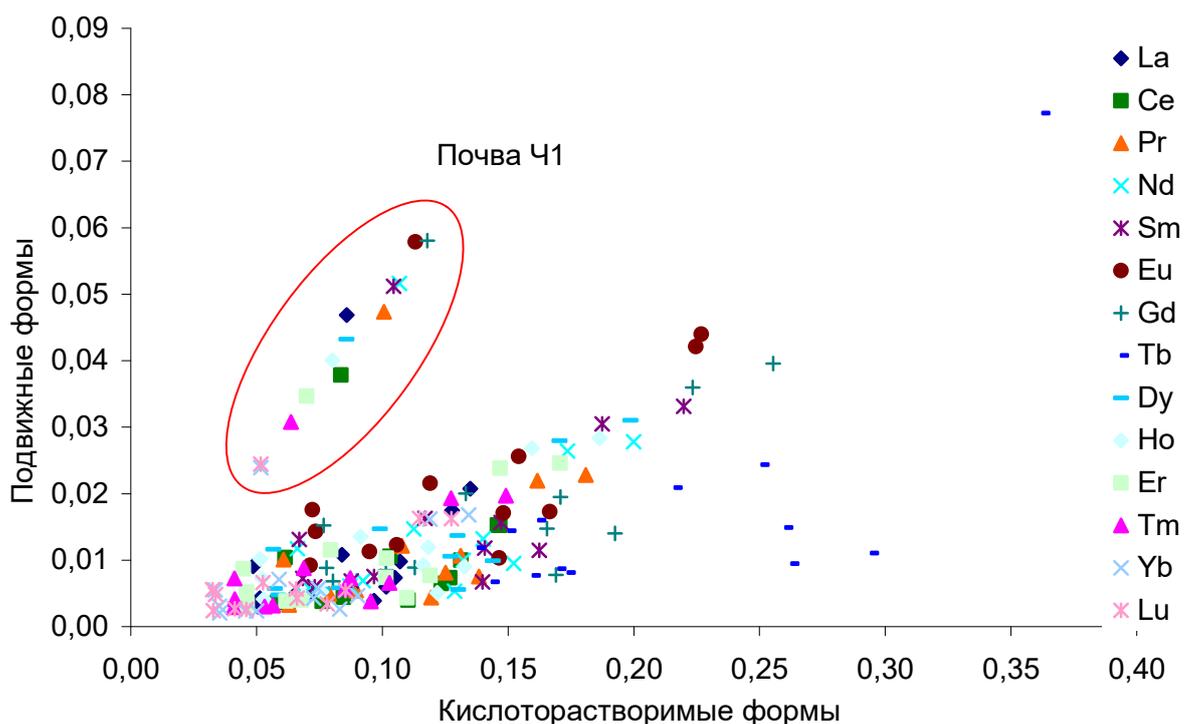


Рис. 8.23. Зависимость содержания подвижных форм лантаноидов от содержания их кислоторастворимых форм в почвах зоны воздействия ЧерМК (данные нормированы по глине Русской платформы).

8.4. Заключение

Совместное использование метода ИСП-МС и определения различных форм соединений позволило детально изучить поведение лантаноидов в почвах зоны воздействия ЧерМК (Вологодская обл.) и ЮВАО г. Москвы.

Из-за различной природной распространённости лантаноидов сравнительное их изучение в почве невозможно без приёмов, позволяющих нивелировать этот фактор. В качестве таких приёмов мы использовали расчёт следующих показателей: а) нормирование содержания элементов по стандартному объекту, сходному с исследованными почвами по составу и условиям формирования (глина Русской платформы), и б) определение степени извлечения форм соединений лантаноидов, выраженное в процентах от валового содержания. Сравнение между собой графиков распределения лантаноидов, построенных по этим показателям, позволяет на качественном, а иногда и на количественном уровне вывить как различия в поведении элементов между собой, так и техногенное загрязнение почв лантаноидами.

Почвы исследованных нами территорий подвержены загрязнению лантаноидами, пусть и не слишком интенсивному. Наши исследования показали, что для лантаноидов даже в таких условиях характерна достаточно высокая (по сравнению с традиционными ТМ) степень извлечения кислоторастворимых форм. В условиях более интенсивного загрязнения это может представлять определённую опасность вследствие увеличения степени подвижности лантаноидов в почвах.

В почвах вблизи ЧерМК обнаружено значительно повышенное (по сравнению с более удалёнными от источника загрязнения почвами) содержание празеодима и тербия. Также наблюдается менее выраженное увеличение содержания в этих почвах других лёгких лантаноидов – от лантана до гадолиния включительно. Помимо увеличения валового содержания, техногенное загрязнение приводит к увеличению количества и к изменению степени извлечения кислоторастворимых форм лантаноидов из почв.

Определение форм соединений лантаноидов методом последовательно фракционирования показало, что в почвах зоны воздействия ЧерМК до 80-95% элементов сосредоточено в составе остаточной фракции. Главными почвенными компонентами, определяющими фоновый уровень содержания лантаноидов в исследованных почвах, являются алюмосиликатные минералы, в структуре которых лантаноиды прочно закреплены, а соединения, в которых лантаноиды поступают в почву в результате воздействия ЧерМК, также химически устойчивы.

Отсутствие в схемах последовательного фракционирования экстрагирующих растворов, затрагивающих нетрансформированные техногенные соединения лантаноидов, не позволило выявить существенные изменения во фракционном составе, связанные с расстоянием до источником загрязнения. В этой ситуации сравнение результатов фракционирования с содержанием кислоторастворимых форм лантаноидов позволяет более точно выявить поступление в почву техногенных соединений.

В результате происходящих в почве процессов часть лантаноидов связывается с органическим веществом (5-18% от валового содержания) и с (гидр)оксидами Fe и Mn (0,1-5% от валового содержания). Во взаимодействии лантаноидов с этими почвенными компонентами чётко проявляются индивидуальные свойства элементов. Наибольшая доля фракции, связанной с органическим веществом, приходится на средние лантаноиды, а наибольшая доля фракции, связанной с (гидр)оксидами Fe и Mn характерна для тяжёлых лантаноидов.

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.

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). Первые три элемента иногда называют лёгкими ЭПГ, остальные три – тяжелыми ЭПГ. Совместно с золотом и серебром ЭПГ составляют группу благородных металлов. ЭПГ обладают схожими физическими и химическими свойствами, и, как правило, встречаются в составе одних и тех же полиметаллических руд. Платина была впервые ввезена в Европу в середине XVI века, остальные ЭПГ были открыты один за другим в начале XIX века.

До начала развития высокотехнологичных отраслей промышленности во второй половине XX века главными областями применения ЭПГ были ювелирная промышленность и изготовление монет. Это не требовало больших объёмов добычи и практически не приводило к загрязнению окружающей среды этими элементами. В настоящее время ситуация коренным образом изменилась, так как 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. Поэтому изучение ЭПГ в почвах и особенностей техногенного загрязнения почв ЭПГ представляет важный научный интерес.

9.1. Фоновое содержание ЭПГ в почвах

Элементы платиновой группы встречаются в земной коре в очень низких концентрациях. В табл. 9.1 приведены средние содержания ЭПГ в земной коре (кларки) по данным различных авторов. Видно, что для каждого из элементов приведённые значения колеблются в очень широких пределах (до трёх порядков). Это говорит, во-первых, о различных представлениях авторов о составе земной коры, а, во-вторых, о сложной проблеме достоверного определения содержания ЭПГ, которая не могла быть решена в годы публикации первых основополагающих работ по данному вопросу (Clarke, Wash-

ington, 1924; Ферсман, 1955-1959; Goldschmidt, 1937; Виноградов, 1956; Виноградов, 1962). На наш взгляд, современные данные, приведенные Greenwood и Earnshaw (1989), более достоверны, так как базируются на обширном и более новом фактическом материале.

Таблица 9.1.

Средние содержания ЭПГ в земной коре, мг/кг

Авторы	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Clarke, Washington, 1924	$n \cdot 10^{-5}$	$n \cdot 10^{-5}$	$n \cdot 10^{-5}$	$n \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-3}$
Ферсман, 1933-1939	0,05	0,01	0,05	0,05	0,01	0,2
Goldschmidt, 1937	-	0,001	0,01	-	0,001	0,005
Виноградов, 1949	0,005	0,001	0,01	0,05	0,001	0,005
Виноградов, 1962	-	-	0,013	-	-	-
Greenwood, Earnshaw, 1989	0,0001	0,0001	0,015	0,005	0,001	0,001- 0,005

Содержание ЭПГ в почвах чрезвычайно мало. До недавнего времени достоверные данные о содержании этих элементов в почвах отсутствовали (Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989). Это было связано прежде всего с отсутствием высокочувствительных методов анализа, доступных для почвоведов. Начиная с 90-х годов XX века, развитие масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой привело к появлению надёжных приборов, пригодных для определения в природных объектах почти любых химических элементов. Количество публикаций, посвященных элементам платиновой группы в почвах, стало резко увеличиваться (Ravindra et al., 2004). Однако до сих пор имеющиеся в литературе немногочисленные данные, касающиеся фонового содержания этих элементов в почвах различных типов, не всегда соответствуют не только друг другу, но и среднему содержанию элементов в земной коре. Сегодня, когда вследствие техногенного воздействия содержание ЭПГ в почвах быстро растёт, приходится констатировать, что во многих случаях ис-

тинный фоновый уровень содержания этих элементов может быть утрачен навсегда.

Данных о подвижности элементов платиновой группы в почвах и о фракционном составе соединений этих элементов чрезвычайно мало. Проведенные исследования показывают, что до 10% элементов платиновой группы, попавших в почву или находящихся в составе уличной пыли, существуют в виде растворимых комплексных соединений или солей (Ravindra et al., 2004). Детальное изучение форм соединений элементов платиновой группы в почвах важно, так как известно, что металлическая платина и палладий биологически инертны, в то время, как растворимые соединения платины обладают цитотоксичностью, мутагенными и канцерогенными свойствами (Ravindra et al., 2004). Некоторые комплексные соединения платины могут связывать азот и серу в белках, снижая тем самым тем самым их ферментативную активность. Большую опасность представляют хлориды платины, вызывающие аллергические реакции, астму, дерматиты (Gomez et al., 2002). Есть данные, что хлориды родия и палладия также обладают канцерогенным эффектом (Ravindra et al., 2004).

Наибольшее количество исследований до сих пор ограничены изучением наиболее высокочларковых ЭПГ - палладия и платины, поэтому данных по фоновому содержанию этих элементов больше всего. Так, например, по данным Gomez et al. (2002) и Ravindra et al., (2004), в незагрязненных почвах концентрация платины колеблется на уровне 0,6-0,8 мкг/кг, а палладия 0,05-0,18 мкг/кг, что во много раз меньше приведенных выше данных по содержанию элементов в литосфере. По данным Cicchella et al., (2003), фоновое содержание Pd и Pt в почвах окрестностей Неаполя составляет 18 и 6 мкг/кг соответственно. В почвах Мехико, отобранных до начала интенсивного техногенного загрязнения, содержание Pt, по данным Morton et al. (2001) составляет от 3 до 6 мкг/кг, Pd – от 2,5 до 8 мкг/кг, Rh– от 0,7 до 3 мкг/кг.

На наш взгляд, большой разброс значений и значительные отличия содержания ЭПГ в почвах от кларков имеют место из-за существования ряда не

до конца разрешенных проблем. Во-первых, химико-аналитические аспекты определения элементов платиновой группы в почвах ещё не проработаны должным образом. Во-вторых, данные, появившиеся в конце XX, и, тем более, в первое десятилетие XXI века, не могут в полной мере отражать истинное фоновое содержание ЭПГ в почвах, так как в большинстве случаев получены уже после начала крупномасштабного загрязнения окружающей среды этими элементами. В-третьих, до сих пор отсутствует систематизация накопленного экспериментального материала, в том числе его привязка к конкретным территориям/геохимическим провинциям/типам почв/почвообразующим породам, что не позволяет оценить репрезентативность единичных данных, приведенных в литературе.

9.2. Загрязнение почв ЭПГ

Гораздо большее количество данных получено для почв, испытывающих техногенное воздействие. В этом случае содержание элементов платиновой группы значительно возрастает, многократно превышая среднее содержание в земной коре (табл. 9.2). В ряде случаев по результатам повторных исследований отмечается тренд накопления ЭПГ в почвах (Farago et al., 1996; Farago et al., 2000; Wichmann et al., 2007).

Элементы платиновой группы встречаются в месторождениях никелевых, медных и железных руд (Ravindra et al., 2004) и, следовательно, могут поступать в почвы с выбросами металлургических предприятий. Однако эти источники загрязнения почв данными элементами сегодня не являются основными. Использование элементов платиновой группы увеличивается год от года и, в первую очередь, это связано с автотранспортом (табл. 9.3). Платина, палладий и родий являются наиболее важными элементами из группы ЭПГ, так как именно эти элементы входят в состав каталитических нейтрализаторов выхлопных газов и в настоящее время являются загрязняющими веществами, содержание которых в природных объектах растёт высокими темпами.

Таблица 9.2.

Содержание платины в европейских городских почвах, мкг/кг

Город	Минимум	Максимум	Среднее
Неаполь (2002) (Cicchella et al., 2003)	1,6	52	4,2
Рим (2001) (Cinti et al., 2002)	7	19,4	11,2
Ноттингем (1982) (Farago et al., 2000)	0,27	1,37	0,61
Ноттингем (1996) (Farago et al., 2000)	0,19	1,33	0,80
Лондон (1995) (Farago et al., 1996)	<0,3	8	-
Бирмингем (1982) (Hutchinson et al., 2003)	0,09	4,13	0,64
Бирмингем (1996) (Hutchinson et al., 2003)	0,05	4,45	0,93

Установка на автомобили с бензиновыми двигателями каталитических нейтрализаторов выхлопных газов, содержащих ЭПГ, началось в США в 1975 году, а в Европе – в 1986 году.

Нейтрализаторы для дизельных двигателей стали применять в странах Евросоюза с 1991 года. Начиная с 1993 г. каталитические нейтрализаторы в обязательном порядке устанавливаются на всех автомобилях, произведенных в Евросоюзе.

Как правило, трёхкомпонентные нейтрализаторы, содержащие Pt, Pd и Rh, используют на автомобилях с бензиновыми двигателями, тогда как для нейтрализации выбросов дизельных двигателей применяют платиновые нейтрализаторы. В последние годы появилась тенденция к снижению количества платины во вновь производимых нейтрализаторах и к выпуску нейтрализаторов для бензиновых двигателей, содержащих только Pd и Rh. Это связано с тем, что платина – более дорогой металл, а также с меньшей стойкостью Pt к каталитическим ядам по сравнению с Pd (Colombo et al., 2008).

Таблица 9.3.

Мировое потребление ЭПГ, кг в год (Ravindra et al., 2004)

Применение	1999 г	2000 г
Платина, в том числе	156500	164000
Каталитические нейтрализаторы	45600	51000
Ювелирное дело	79400	83300
Промышленность	38400	41400
Другое	5100	1420
Палладий, в том числе:	265000	238000
Каталитические нейтрализаторы	166700	146000
Стоматология	31500	24700
Электроника	56100	58600
Другое	16600	15000
Родий, в том числе:	14900	16200
Каталитические нейтрализаторы	14400	16000
Химическая промышленность	964	992
Электроника	170	170
Стекольная промышленность	851	1050
Другое	312	312
Рутений, в том числе:	11200	12100
Химическая промышленность	2440	1930
Электрохимия	2040	2270
Электроника	5560	6580
Другое	1160	1360
Иридий, в том числе:	2890	2690
Каталитические нейтрализаторы	964	397
Химическая промышленность	198	170
Электрохимия	794	680
другое	936	1450

Каталитические нейтрализаторы служат для преобразования таких вредных продуктов сгорания топлива, как CO, C_xH_y, NO_x, в менее вредные соединения - углекислый газ, воду и азот (Ravindra et al., 2004). В нейтрализаторах бензиновых двигателей платина и палладий используются как катализаторы для реакций окисления оксида углерода и углеводородов, а родий – как катализатор реакций восстановления оксидов азота. В каталитических нейтрализаторах дизельных двигателей обычно используют только платину в качестве окислительного катализатора (Ek et al., 2004). В процессе использования каталитических нейтрализаторов под действием потока выхлопных газов и высокой температуры происходит отрыв частиц, содержащих ЭПГ, и,

как следствие, их поступление в окружающую среду в виде аэрозолей, которые осаждаются на поверхности дорог и окружающих территорий.

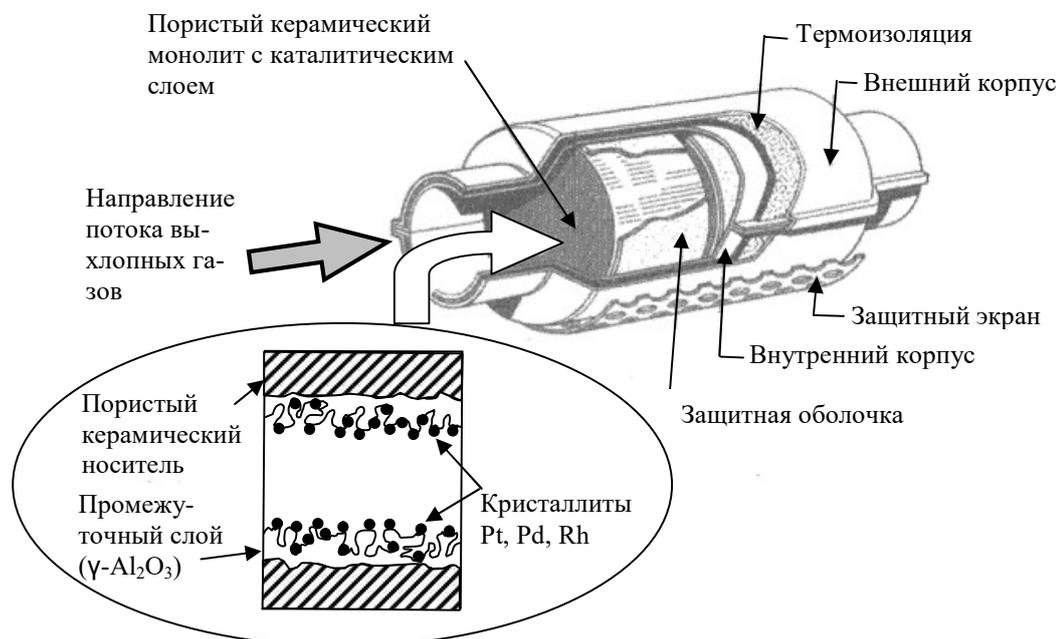


Рис. 9.1. Устройство каталитического нейтрализатора (Dubiella-Jackowska et al., 2002).

Типичный трехкомпонентный нейтрализатор (рис. 9.1) для бензинового двигателя содержит 1,5-3 г элементов платиновой группы (Barefoot, 1997; Palacios et al., 2000). Размер металлических частиц (кристаллитов) ЭПГ, находящихся внутри нейтрализатора, варьирует от 0,3 мкм до 1 нм (Wang, Li, 2012). Ресурс каталитического нейтрализатора теоретически может соответствовать пробегу автомобиля более 150000 км. В реальности, этот ресурс может быть существенно снижен «отравляющими» нейтрализатор соединениями свинца, цинка, фосфора и серы, ошибками в работе двигателя (пропусками зажигания, смещением момента зажигания и фаз газораспределения), частым использованием автомобилей на коротких дистанциях, недостаточных для разогрева нейтрализатора до оптимальной температуры в 400 °С, а также применением некачественного топлива.

Поступление ЭПГ в окружающую среду с выхлопными газами происходит вследствие износа нейтрализаторов. Количество ЭПГ, выбрасываемых с выхлопными газами автомобилей, зависит от мощности и объёма двигателя.

Автомобиль с бензиновым двигателем объёмом 1,4 л выбрасывает в четыре раза меньше платины, чем аналогичный автомобиль с двигателем объёмом 1,8 л. Дизельные двигатели выбрасывают ЭПГ на порядок больше, чем равные по мощности бензиновые двигатели (Wang, Li, 2012). Эмиссии растут по мере увеличения скорости движения автомобиля. Со временем, по мере «старения» нейтрализатора, эмиссия ЭПГ существенно снижается (табл. 9.4).

Вероятно, при изготовлении нейтрализаторов какая-то часть ЭПГ оказывается прикрепленной к носителю недостаточно прочно и в первое время после начала эксплуатации легко от него отрывается.

В табл. 9.4 приведены данные о выбросах платины, палладия и родия с выхлопными газами автомобилей, оборудованными каталитическими нейтрализаторами, в зависимости от типа нейтрализатора и его возраста (пробега автомобиля).

Данные прямого определения содержания ЭПГ в выхлопных газах дают максимальное количество суммарных выбросов ЭПГ на уровне 0,2 мкг/км. Расчёты, основанные на результатах определения ЭПГ в почвах и уличной пыли, дают более высокие величины выбросов, достигающие единиц микрограмм на километр (Ravindra et al., 2004; Zereini et al., 2001). Это противоречие трудно объяснить наличием каких-либо дополнительных источников загрязнения окружающей среды ЭПГ, более мощных, чем выбросы автомобильного транспорта (например, металлургические предприятия). Такие источники по определению являются точечными, их количество невелико и, тем самым, они не могут определять уровень загрязнения почв ЭПГ в любом месте. Скорее всего, реальные масштабы выбросов ЭПГ с выхлопными газами существенно выше, чем в модельных экспериментах, где нельзя адекватно учесть все возможные факторы и влияния, в первую очередь – автомобильные пробки и реальный температурный режим двигателей.

Таблица 9.4.

Содержание Pt, Pd, Rh в выхлопных газах автомобилей в зависимости от пробега автомобиля и типа нейтрализатора, нг/км (Ravindra et al., 2004)

Элемент	Форма нахождения	Тип каталитического нейтрализатора			
		Pt-Pd-Rh	Pd-Rh	Pt-1	Pt-2
Пробег 0 км (новый нейтрализатор)					
Pt	Твёрдые частицы	99,8±82	99,7±119	809±1441	402±785
	Растворимые формы	1,6±2,2	2,6±1,7	3,1±2,6	1,4±2,1
	Валовое содержание	101±85	102±119	812±1443	404±785
Pd	Твёрдые частицы	256±380	243±378	213,9±344,9	25,9±49
	Растворимые формы	8,7±3,9	2,8±2,3	2,7±2,9	1,2±0,9
	Валовое содержание	264±378	246±376	217±345	27,1±49
Rh	Твёрдые частицы	63,3±88	36,6±50	181±286	79,9±145
	Растворимые формы	2,6±1,7	1,4±1,4	3,2±1,8	1,6±1,6
	Валовое содержание	65,9±89	28±52	184±228	81,5±145,2
Пробег 30000 км (нейтрализатор после двух лет эксплуатации)					
Pt	Твёрдые частицы	5,6±2,2	5,6±1,7	150±60	108±105
	Растворимые формы	0,7±0,6	2,6±7,4	2,4±1,6	1,9±1,4
	Валовое содержание	6,3±2,5	8,2±8,0	152±60	110±106
Pd	Твёрдые частицы	5,3±3,5	7,4±2,6	39,5±19	73,5±71
	Растворимые формы	6,7±6,4	8,5±7,5	6,4±5,5	8,0±9,7
	Валовое содержание	12±5,7	15,9±5,1	45,9±23	81,5±75
Rh	Твёрдые частицы	1,7±0,8	2,5±0,8	23,3±11	36,4±44
	Растворимые формы	2,0±2,1	9,7±17	2,5±1,6	2,5±3,0
	Валовое содержание	3,7±2,1	12,2±15	25,8±11	38,7±44

В расчетах, проведенных по состоянию на начало XXI века, годовая эмиссия платины от автомобилей, оснащенных каталитическими нейтрализаторами выхлопных газов, составляла 0,5-1,4 тонны. Эти расчеты основываются предположении, что каждый из 500 миллионов автомобилей, оснащенных нейтрализаторами, выбрасывает 0,065-0,180 микрограммов платины на

километр пути при пробеге в среднем 15000 км в год (Barbante et al., 2001). В 2007 году мировой автопарк оценивался в 750 миллионов автомобилей. В этом случае выбросы платины могли составлять 0,75-2,1 тонны. В настоящее время парк автомобилей продолжает неуклонно возрастать и обновляться. Точное количество автомобилей, эксплуатирующихся в мире в данный момент времени, определить невозможно. По непроверенным оценочным данным, приводимым в Интернете (материалы сайта wiki.answers.com), количество автомобилей в мире гораздо больше одного миллиарда. Следует ожидать, что поступление ЭПГ в окружающую среду от этого источника в дальнейшем будет только увеличиваться до тех пор, пока не будет найдена полноценная и общедоступная замена двигателю внутреннего сгорания.

Исследование загрязнения почв ЭПГ имеет определённые сложности, прямо связанные с путями поступления загрязняющих веществ на поверхность почв и возможностями пробоотбора. Выпавшие из атмосферы твёрдые частицы, содержащие ЭПГ, как и любые другие загрязняющие вещества, сосредотачиваются на поверхности почвы. Проникновение соединений ЭПГ вглубь почвенного профиля затруднено. При отборе почвенных проб происходит смешивание поверхностного слоя, обогащенного ЭПГ, с более глубокими слоями, менее затронутыми загрязнением. В итоге результат определения ЭПГ в загрязнённых почвах будет зависеть от мощности слоя, из которого отбирают пробы для химического анализа. Из-за неоднородности почвенной поверхности невозможно до бесконечности уменьшать глубину отбора проб, что делает анализ одних лишь почвенных проб неинформативным и недостаточным для корректной оценки загрязнения окружающей среды выбросами автомобильного транспорта.

В такой ситуации при выборе объекта исследования загрязнения окружающей среды выбросами автотранспорта нельзя пренебрегать уличной пылью. В силу происхождения, содержание в уличной пыли ТМ и состав их соединений занимают промежуточное положение между современными атмосферными выпадениями и почвой, где загрязняющие вещества накапливаются.

ся в течение всего периода её существования. Кроме того, пыль оказывает значительное влияние на компоненты городской среды. Под воздействием ветра и поверхностного стока она может переноситься на значительные расстояния и являться вторичным источником загрязнения почв и атмосферы, а также наносить прямой вред здоровью человека, попадая в лёгкие при вдыхании, и растениям, оседая на листьях.

Поэтому уличная пыль является значимым самостоятельным объектом исследования. Её изучение дополняет информацию, полученную при анализе почв. Особенно часто уличную пыль используют при изучении загрязнения городской среды, так как производить отбор проб пыли с твёрдой поверхности дорог и тротуаров гораздо проще и удобнее, нежели с отбирать пробы поверхностного слоя почв.

Как было показано нами ранее (Пляскина, Ладонин, 2007), состав ассоциаций тяжелых металлов в почве и уличной пыли может быть совершенно различным, из-за того, что химические элементы поступали и поступают в эти объекты из разных источников и в разные периоды времени. Однако, в силу того, что и почвы, и пространственно связанная с ними уличная пыль подвержены воздействию одного и того же загрязнения выбросами автотранспорта, следует ожидать тесной связи между содержанием ЭПГ в обоих объектах. На рис. 9.2 показаны корреляционные зависимости между содержанием ЭПГ в почве и уличной пыли (г. Перт, Австралия), (Whiteley, 2005). Для платины, палладия и родия получены высокие коэффициенты корреляции, что свидетельствует о едином процессе поступления этих элементов в эти объекты. Рисунок демонстрирует двукратное или трёхкратное превышение содержания ЭПГ в уличной пыли по сравнению с почвой. Это говорит о большей обогащённости уличной пыли загрязняющими веществами и упрощает проведение анализа пыли по сравнению с анализом почвы в случае низких концентраций аналитов.

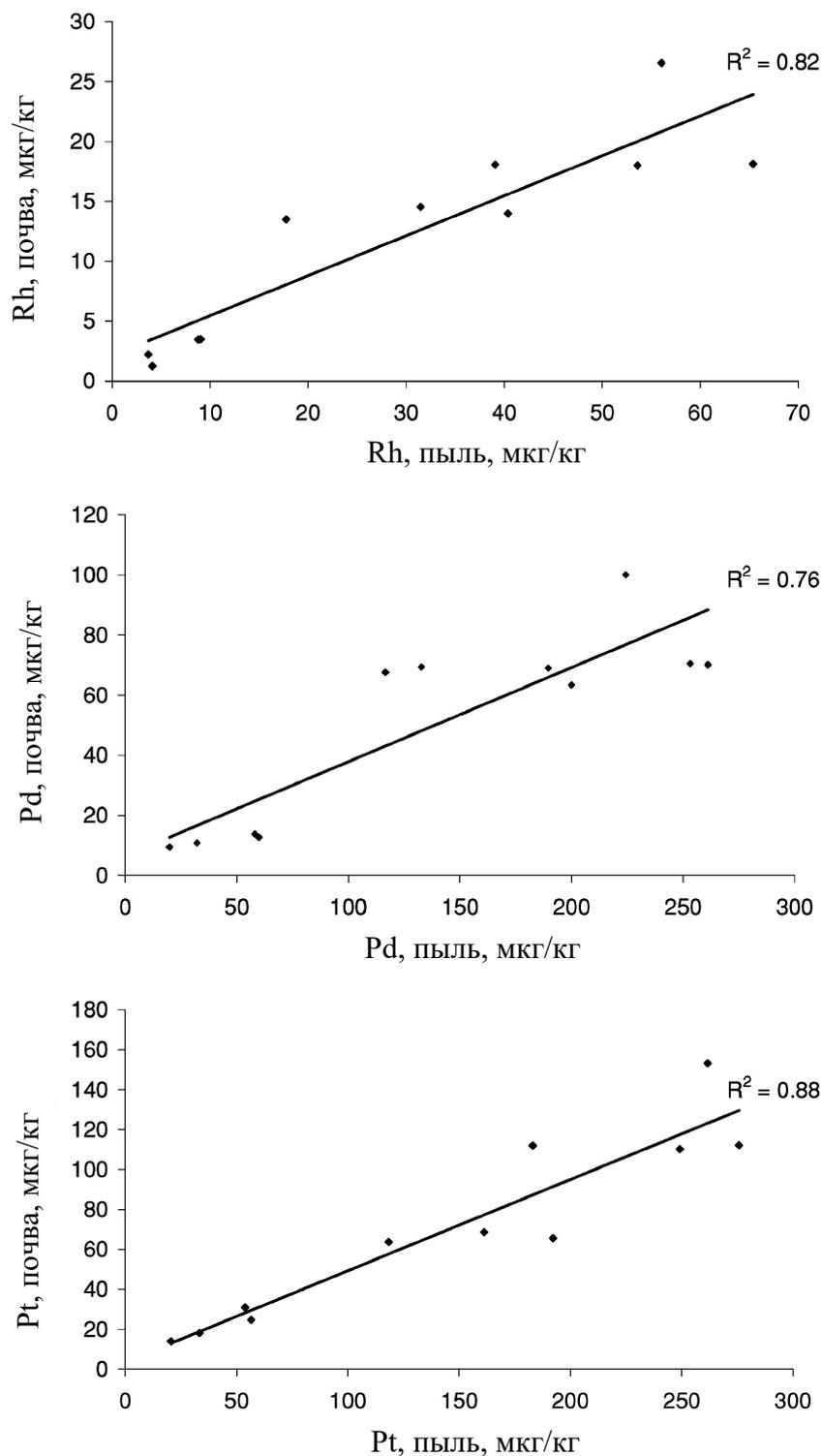


Рис. 9.2. Связь между содержанием ЭПГ в почве (слой 0-1 см) и в уличной пыли, г. Перт, Австралия (Whiteley, 2005)

Другим удобным объектом исследования для целей мониторинга окружающей среды является так называемая туннельная пыль, то есть уличная пыль, отобранная в автодорожных туннелях. В условиях ограниченного воздухообмена между пространством туннеля и окружающей атмосферой пыль,

скапливающаяся в туннелях, ещё более обогащена ЭПГ по сравнению с обычной уличной пылью. По данным разных авторов, содержание ЭПГ в пробах туннельной пыли может достигать десятых долей миллиграмма на килограмм (Ravindra et al., 2004).

Повторный анализ проб уличной пыли, отобранных в одних и тех же местах в разный годы, показывает, что увеличение содержания ЭПГ в пыли, связанное с аэрогенным поступлением загрязняющих веществ растёт гораздо быстрее, чем в почвах. В табл. 9.5 приведены данные по изменению содержания платины и палладия в уличной пыли г. Ноттингема, Великобритания (Hutchinson et al., 2000).

Данные таблицы 9.5 показывают, что за период с 1982 по 1996 год, включающий в себя начало массового использования каталитических нейтрализаторов, содержание в уличной пыли платины увеличилось в 77,7 раза, а палладия – в 75 раз. По сравнению с этими данными, увеличение содержания платины в почве за период с 1982 по 1996 год составило всего 1,3 раза (см. табл. 9.2).

Таблица 9.5.

**Содержание платины и палладия в уличной пыли, мкг/кг
(Hutchinson et al., 2000)**

Год отбора проб	Количество проб	Платина			Палладий		
		Минимум	Максимум	Среднее	Минимум	Максимум	Среднее
1982	10	0,46	1,58	0,90	0,69	4,92	1,24
1996	8	0,82	6,59	2,29	0,19	1,43	0,75
1998	20	7,3	298	69,55	5,6	556	92,95

Загрязнение почв ЭПГ, связанное с выбросами автотранспорта, можно диагностировать по изменению элементных соотношений. Отношения Pt/Rh, Pt/Pd, Pd/Rh в незагрязненных почвах изменяются слабо, так как зависят

только от состава почвообразующих пород, содержание ЭПГ в которых, вероятно, варьирует незначительно. При загрязнении, связанном с автотранспортом, происходит существенное изменение этих отношений, что связано с соотношениями элементов в выхлопных газах. В табл. 9.6 приведены коэффициенты корреляции между платиной, палладием и родием в фоновых почвах горных районов Китая и уличной пыли Пекина, подверженного сильному воздействию выбросов автотранспорта. Высокие коэффициенты корреляции, полученные для загрязненных почв, подтверждают факт совместного поступления в почву всех трёх элементов.

Таблица 9.6.

Коэффициенты корреляции между ЭПГ в фоновых и загрязненных почвах, г. Пекин, Китай (Wang, Zhu, Shi, 2007).

Почвы	Rh – Pt	Pd – Pt	Pd – Rh
Фоновые	0,53	0,35	0,22
Загрязненные	0,94	0,81	0,91

На рис. 9.3 представлены зависимости содержания ЭПГ друг от друга, полученные для уличной пыли (г. Перт, Австралия) (Whiteley, 2005). Видно, что элементные отношения Rh/Pt, Pd/Pt, Pd/Rh для большинства проанализированных проб лежат в областях, характерных для выбросов современных трёхкомпонентных каталитических нейтрализаторов, вне зависимости от уровня содержания.

Таким образом, для идентификации загрязнения, связанного с выбросами автотранспорта, необходимо принимать во внимание не только абсолютные содержания элементов в природных объектах, но и их отношения.

По результатам прямых определений ЭПГ в составе автомобильных выхлопных газов, более 95% платины, более 85% палладия и более 90% родия находятся в составе твёрдых частиц (Ravindra et al., 2004; Moldovan et al., 1999). Они представлены наночастицами металлов, окисленными с поверх-

ности, которые присоединены к более крупным фрагментам носителя из оксида алюминия (см. рис. 9.1).

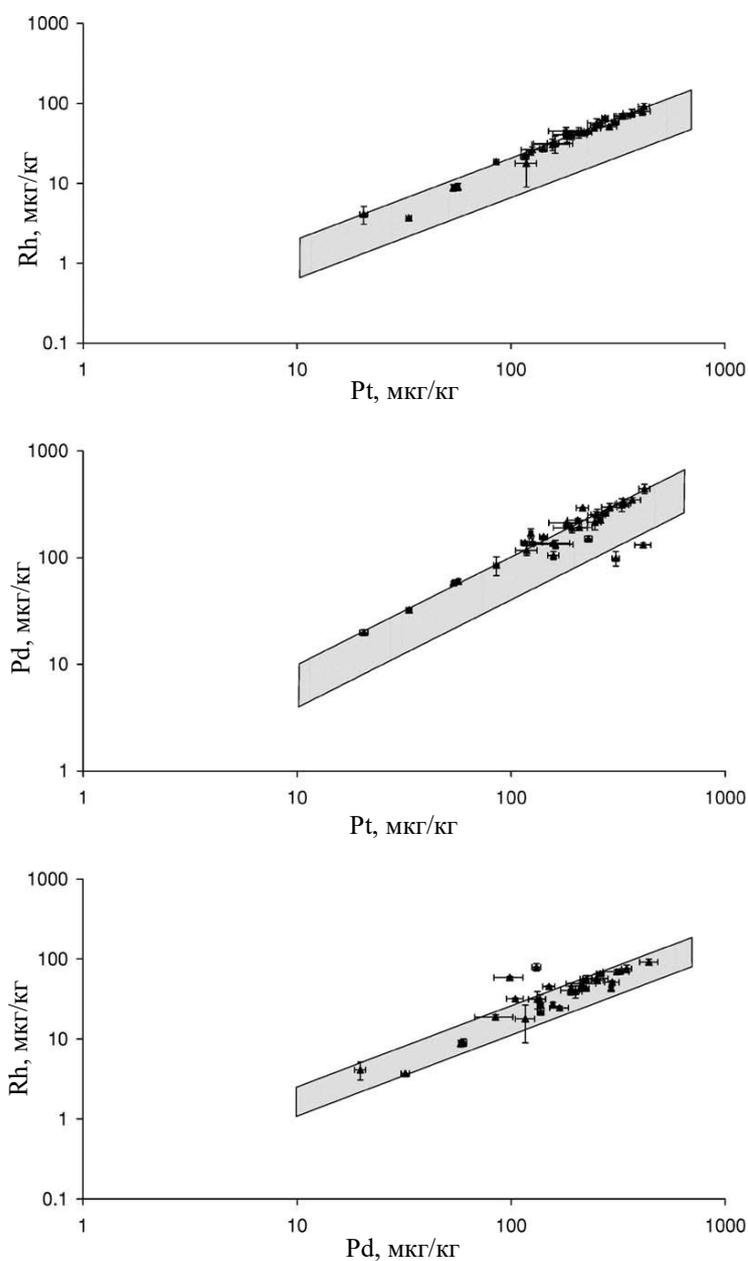


Рис. 9.3. Элементные отношения ЭПГ в уличной пыли (г. Перт, Австралия) (Whiteley, 2005). Закрашенные области соответствуют выбросам каталитических нейтрализаторов (по Ely et al., 2001)

Оставшаяся часть представлена окисленными формами металлов, причём для платины преобладающей является степень окисления +4. Также отмечается, что перегрев нейтрализаторов свыше 500 °С, происходящий из-за технических неисправностей двигателя, может сопровождаться образованием летучего оксида платины (IV). По другим данным, доля ЭПГ в окисленной

форме в составе автомобильных выхлопных газов может быть существенно больше, либо окисление ЭПГ может происходить достаточно быстро после поступления металлов в окружающую среду (Jarvis et al., 2001). Подобные выводы делаются на основе экспериментов, подтверждающих возможность окисления наночастиц, содержащих ЭПГ, в водной среде в условиях хорошего доступа кислорода воздуха (Ek et al., 2004).

Результаты исследований почв и уличной пыли, загрязненных ЭПГ, дают нам данные о различной потенциальной подвижности этих элементов в почве. Так, по данным Jarvis et al. (2001), в пробах уличной пыли, отобранных на расстоянии 0 – 10 м от автомобильной дороги, отношение Pt/Rh остаётся относительно постоянным и составляет в среднем 7,1, тогда как отношение Pt/Pd в этих условиях значительно варьирует в интервале от 2,0 до 26,6, составляя в среднем 6,6. Это свидетельствует о различии в химических свойствах попавших на поверхность почвы соединений платины, палладия и родия. По результатам многократных наблюдений в течение одного года отношение Pt/Pd оставалось постоянным и хорошо соответствовало этому отношению в каталитических нейтрализаторах, тогда как отношение Pt/Rh сильно варьировало от 1 до 18. Это служит косвенным подтверждением более сильной трансформации и изменения подвижности соединений палладия в почве по сравнению с платиной и родием (Jarvis et al., 2001).

По данным Zereini et al. (1997), отношение Pt/Rh в почвах, указывающее на каталитические нейтрализаторы как на источник их загрязнения, колеблется от 4,6 до 5,6. Такое относительно невысокое варьирование этого отношения свидетельствует об относительной химической инертности и мало-подвижности платины и родия в почвах. Отношение Pt/Pd в поверхностном слое почв уменьшается в зависимости от расстояния от проезжей части, что также подтверждает факт относительно большой среди ЭПГ подвижности палладия в почвах.

Цель нашего исследования – оценить возможность прямого (без концентрирования и отделения матрицы) определения ЭПГ в почвах территорий,

подверженных воздействию газо-пылевых выбросов ЧерМК и почв ЮВАО г. Москвы, главным источником загрязнения которых ЭПГ является автотранспорт. Задачи: 1. Изучить валовое содержание ЭПГ в почвах. 2. Изучить содержание кислоторастворимых форм ЭПГ в почвах. 3. Оценить статистические параметры содержания ЭПГ в почвах и уличной пыли ЮВАО г. Москвы. 4. Оценить изменения валового содержания и степени извлечения кислоторастворимых форм ЭПГ в почвах, находящихся на различном расстоянии от ЧерМК. 4. Рассчитать элементные отношения и сравнить их с литературными данными для выявления возможных источников поступления техногенных соединений ЭПГ в почвы.

9.3. ЭПГ в исследованных почвах

ЭПГ в почвах зоны воздействия ЧерМК

Результаты определения валового содержания 5-и ЭПГ (Ru, Rh, Pd, Ir и Pt) приведены в таблице 9.9 и на рис. 9.4 – 9.6. Нами выявлено существенное (в 20-160 раз) превышение содержания всех определённых нами ЭПГ в почве разреза Ч1, уменьшающееся к разрезу Ч3 до уровня, близкого к кларковому (табл. 9.1). Профильное распределение ЭПГ показывает тенденцию к накоплению элементов в верхних горизонтах. С чем это может быть связано – с биологическим накоплением или с влиянием загрязнения – нельзя установить только по результатам определения валового содержания элементов.

Содержание ЭПГ в почвах зоны воздействия ЧерМК ранее не определялось, так как, по традиционным представлениям, эти элементы не могут в существенных количествах присутствовать в выбросах предприятия чёрной металлургии.

За последние двадцать лет доля автомобилей, оснащённых каталитическими нейтрализаторами выхлопных газов (в том числе грузовых) стремительно выросла и приближается к 100%. Это обуславливает при изучении загрязнения почв ЭПГ сильный перекос в сторону влияния автомобильного транспорта. Более того, за последние десять лет, из-за сильной загруженно-

сти автомобильной дороги М10 и всего московского транспортного узла, количество автомобилей, прежде всего большегрузных, перевозящих грузы из Санкт-Петербурга и Прибалтики в обход Москвы в направлении Череповец - Вологда – Ярославль – Кострома – Иваново - Нижний Новгород и далее на восток, многократно возросло (личные наблюдения автора). Череповец, крупнейший и интенсивно развивающийся город Вологодской области, также обладает большим и постоянно растущим автопарком. Пропускная способность дорог достигает своего предела, пробки на автомобильных дорогах А-114 и Р-104 в черте города становятся обычной картиной.

Таблица 9.9.

Валовое содержание ЭПГ в почвах зоны воздействия ЧерМК, мг/кг

Разрез	Горизонт	Ru	Rh	Pd	Ir	Pt
Ч1	U	0,0043	0,0489	0,095	0,012	0,0856
Ч2	A	0,0002	0,0046	0,022	0,006	0,0147
	B	0,0002	0,0004	0,017	0,003	0,0038
	C	0,0002	0,0003	0,015	0,003	0,0030
Ч3	A	0,0002	0,0004	0,015	0,003	0,0034
	B	0,0002	0,0003	0,014	0,003	0,0033
	C	0,0002	0,0003	0,014	0,003	0,0028
Ч4	A	0,0002	0,0003	0,014	0,003	0,0030
	B	0,0002	0,0003	0,013	0,003	0,0027
	C	0,0002	0,0002	0,013	0,003	0,0024
Ч5	A	0,0002	0,0003	0,014	0,003	0,0030
	B	0,0002	0,0003	0,014	0,003	0,0028
	C	0,0002	0,0003	0,014	0,003	0,0024

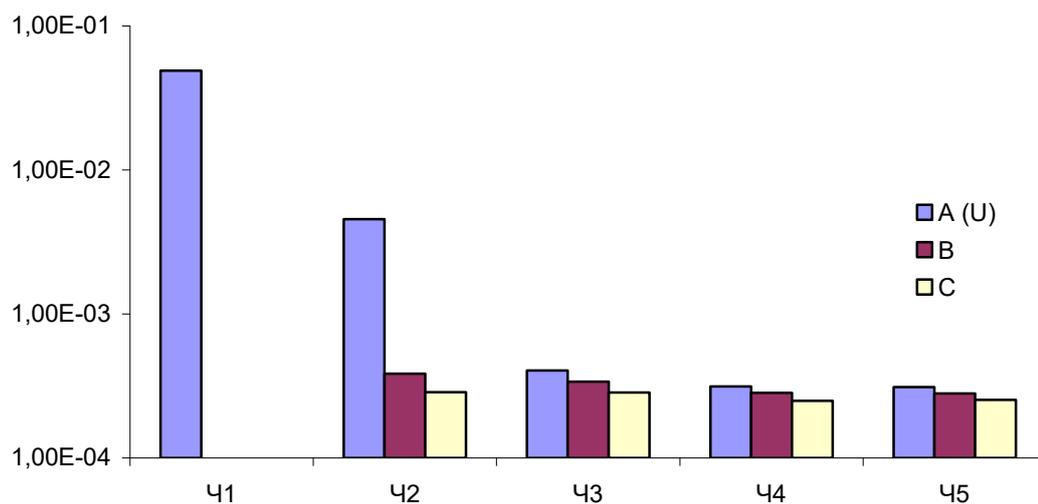


Рис. 9.4. Валовое содержание Rh в почвах зоны воздействия ЧерМК, мг/кг

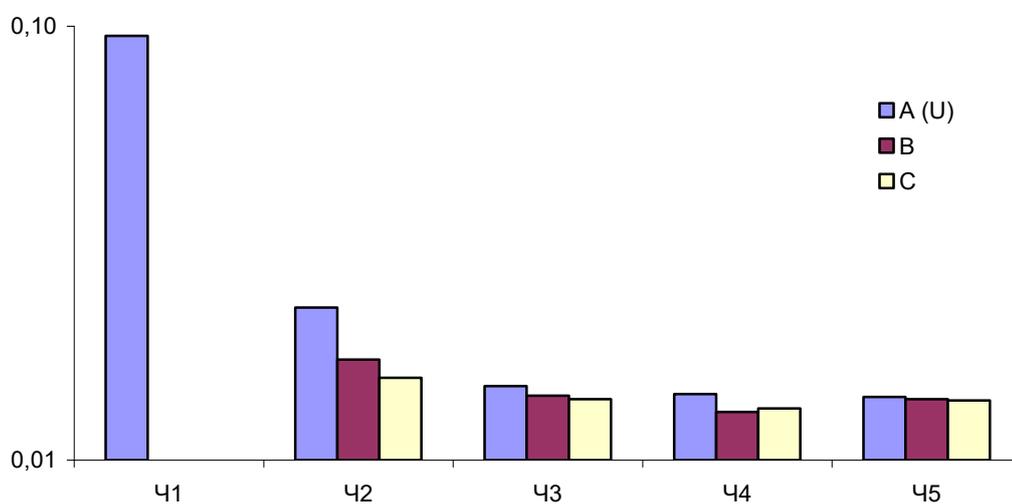


Рис. 9.5. Валовое содержание Pd в почвах зоны воздействия ЧерМК, мг/кг

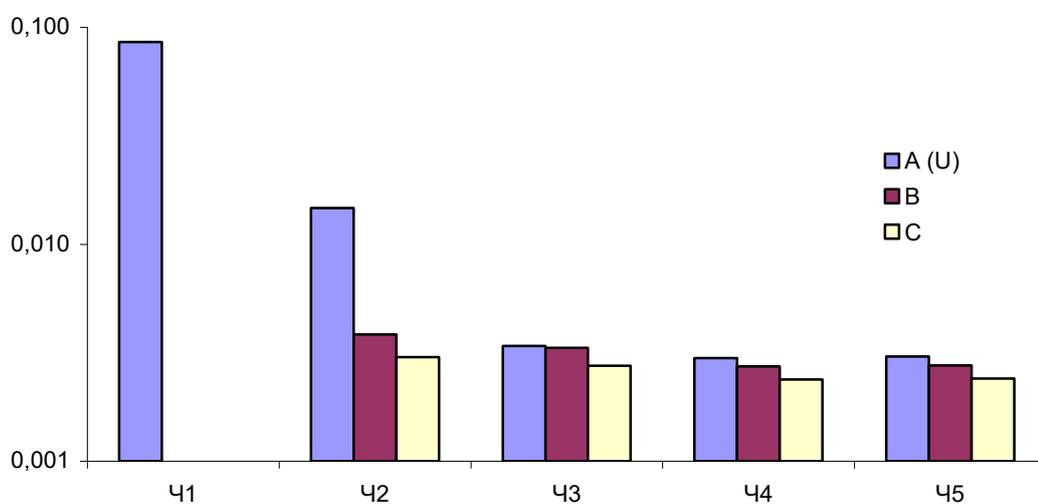


Рис. 9.6. Валовое содержание Pt в почвах зоны воздействия ЧерМК, мг/кг

С другой стороны, как нами было показано выше, воздействие ЧерМК на окружающую территорию не ограничивается лишь загрязнением элементами группы железа, поэтому не принимать во внимание этот источник загрязнения нельзя.

В этих условиях определение источника загрязнения почв ЭПГ в окрестностях Череповца представляется важной задачей. Выявить принадлежность техногенных соединений ЭПГ к выбросам ЧерМК или к выбросам автотранспорта можно по степени извлечения ЭПГ из почв и по их элементным отношениям.

На рис. 9.7 – 9.9 приведена степень извлечения кислоторастворимых (1 н. НСl) форм родия, палладия и платины из почв разрезов Ч1-Ч5.

По имеющимся литературным данным (Moldovan et al., 1999; Ravindra et al., 2004), лишь несколько процентов от общего количества ЭПГ, поступающих в почву с выхлопными газами автомобилей, можно отнести к потенциально подвижным формам соединений, причём это соотношение не претерпевает существенных временных и пространственных изменений.

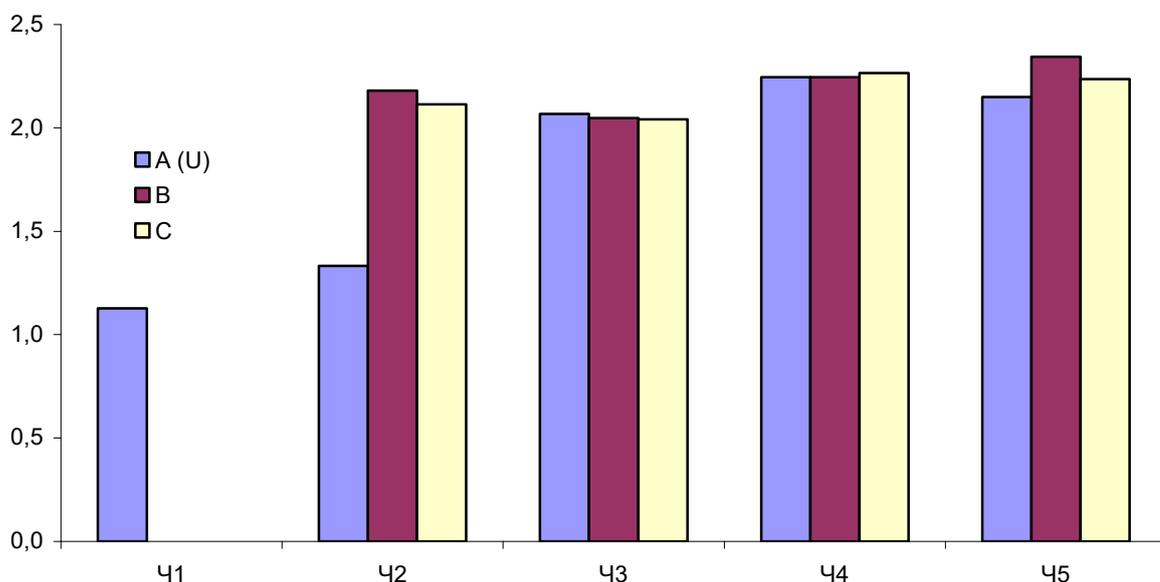


Рис. 9.7. Степень извлечения кислоторастворимых форм родия из почв зоны воздействия ЧерМК, % от валового содержания

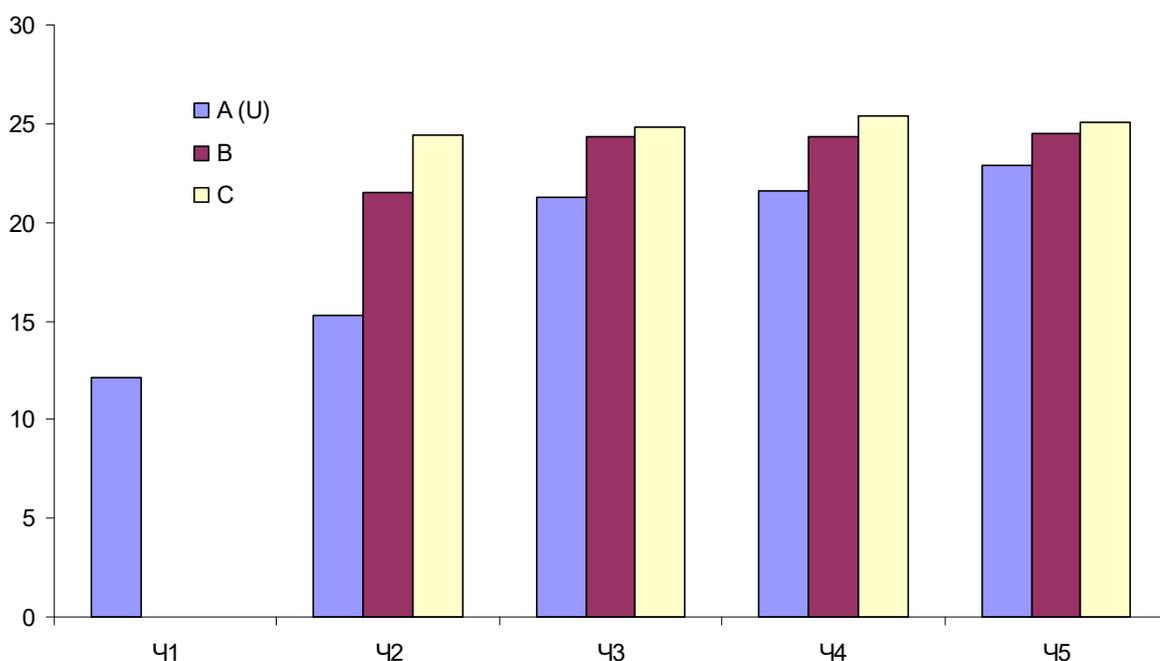


Рис. 9.8. Степень извлечения кислоторастворимых форм палладия из почв зоны воздействия ЧерМК, % от валового содержания

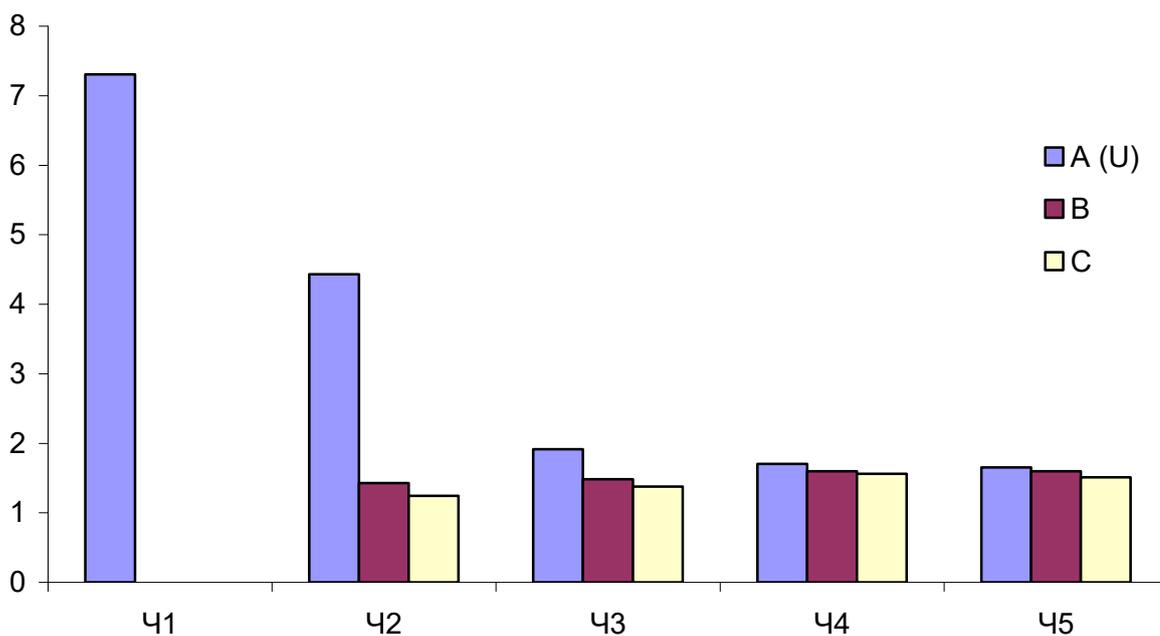


Рис. 9.9. Степень извлечения кислоторастворимых форм платины из почв зоны воздействия ЧерМК, % от валового содержания

Наши результаты показывают, что изменение степени извлечения кислоторастворимых форм в зависимости от расстояния до ЧерМК является разнонаправленным для разных ЭПГ (рис. 9.7 – 9.9). Кроме того, степень извлечения кислоторастворимых форм палладия в исследуемых почвах являет-

ся очень высокой, в том числе и в почвах, расположенных на значительном удалении от ЧерМК.

Существенные различия в извлечении кислоторастворимых форм ЭПГ из почв, расположенных на разном расстоянии от ЧерМК, но находящихся под влиянием города и автомобильных дорог с интенсивным движением (см. главу 6, рис. 6.1), позволяют нам предположить, что их причиной являются именно выбросы ЧерМК.

Дополнительную информацию о возможных источниках загрязнения почв ЭПГ нам даёт изучение элементных отношений ЭПГ в почвах. На рис. 9.10 и 9.11 приведены отношения Pt/Pd для валового содержания и кислоторастворимых форм.

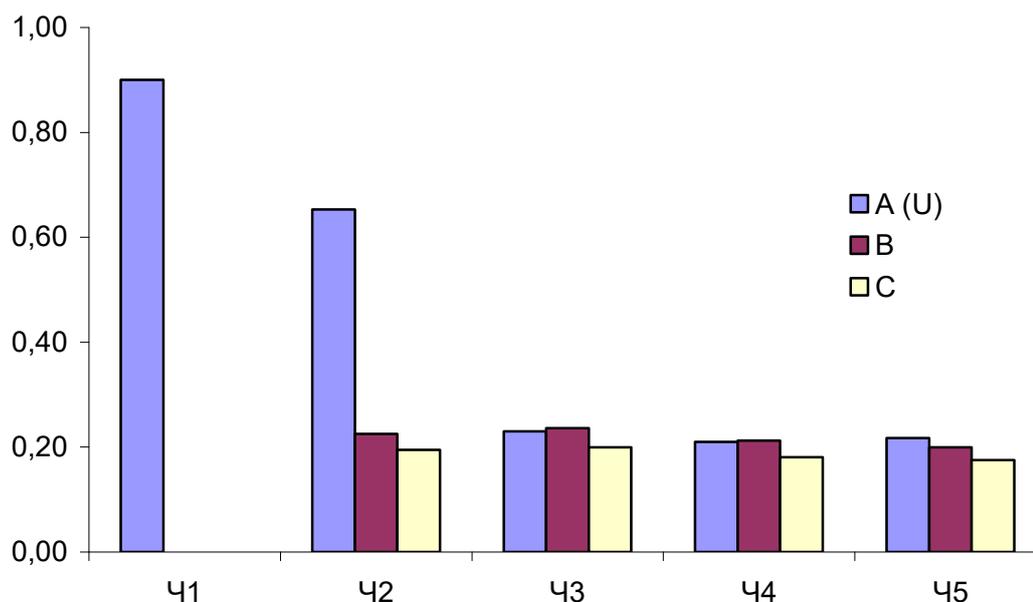


Рис. 9.10. Отношение Pt/Pd для валового содержания

По литературным данным (Ely et al., 2001; Whiteley, 2005; Zereini et al., 1997), отношение Pt/Pd при загрязнении почв выхлопными газами автомобилей изменяется от 2,0 до 26,6 (составляя в среднем 6,6). В нашем случае были получены гораздо более низкие отношения, находящиеся вне поля значений, характерных для выбросов автотранспорта (рис. 9.3). Кроме того, отношение Pt/Pd закономерно изменяется по мере удаления от территории ЧерМК, в

очередной раз (см. главу 6) демонстрируя изменение качественного состава выбросов.

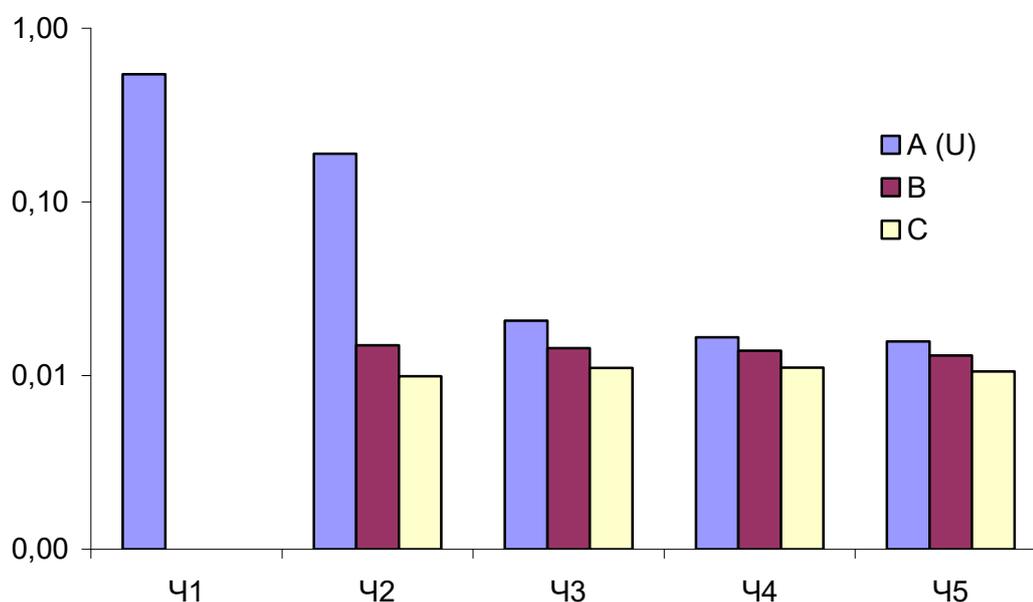


Рис. 9.11. Отношение Pt/Pd для кислоторастворимых (1 н. HCl) форм

Таким образом, по степени извлечения кислоторастворимых форм и по величинам элементных отношений ЭПГ можно сделать однозначный вывод о том, что именно Череповецкий металлургический завод является источником загрязнения исследуемых почв ЭПГ. Выбросы автотранспорта, несмотря на их увеличение их интенсивности в последние годы, на фоне гораздо более мощного источника (ЧерМК) вносят в загрязнение ЭПГ почв исследуемой территории несоизмеримо меньший вклад.

ЭПГ в почвах ЮВАО г. Москвы

Случайный характер отбора проб городских почв и отсутствие на территории Москвы каких-либо мощных точечных источников загрязнения ЭПГ позволяют нам провести статистическую обработку полученных результатов. В таблицах 9.9 и 9.10 и на рисунках 9.12 и 9.13 представлены результаты определения валового содержания ЭПГ в 36-и пробах почв ЮВАО и простран-

ственно связанных с ними 36-и пробах уличной пыли. Изученные нами элементы чётко разделяются на две группы.

В первой группе находятся рутений и иридий. Статистические параметры содержания этих элементов в почвах и уличной пыли ЮВАО дают основание предположить, что загрязнение ими данных объектов незначительно и носит случайный характер. Содержание этих элементов (особенно рутения) находится на уровне (а в некоторых пробах – ниже) нижней границы диапазона определяемых прямым методом ИСП-МС концентраций, и, следовательно, отягощено значительной погрешностью. Этим объясняется малое количество публикаций о содержании рутения и иридия в почвах крупных городов.

Таблица 9.9.

Валовое содержание ЭПГ в почвах ЮВАО г. Москвы

Элемент	Ru	Rh	Pd	Ir	Pt
Среднее	0,0016	0,0088	0,0418	0,0096	0,0917
Медиана	0,0016	0,0067	0,0342	0,0095	0,0885
Минимум	0,0007	0,0005	0,0034	0,0039	0,0063
Максимум	0,0024	0,0293	0,1122	0,0139	0,1839
Ст. откл.	0,0006	0,0071	0,0287	0,0025	0,0516
Кларк (Greenwood, Earnshaw, 1989)	0,0001	0,0001	0,0150	0,0010	0,0050

Таблица 9.10.

Валовое содержание ЭПГ в уличной пыли ЮВАО г. Москвы

Элемент	Ru	Rh	Pd	Ir	Pt
Среднее	0,0016	0,0179	0,0708	0,0039	0,1580
Медиана	0,0016	0,0133	0,0517	0,0043	0,1326
Минимум	0,0007	0,0027	0,0077	0,0016	0,0124
Максимум	0,0022	0,0545	0,2253	0,0062	0,3566
Ст. откл.	0,0004	0,0142	0,0527	0,0013	0,1068

Во вторую группу входят родий, палладий и платина – 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 асимметричным частотным распределением. Это позволяет сделать вывод о том, что почвы и уличная пыль ЮВАО испытывают весьма сильное (по сравнению с кларками) загрязнение Rh, Pd и Pt.

Представляет большой научный интерес выявление связей или зависимостей между содержанием ЭПГ в пробах почвы и уличной пыли, а также изучение элементных отношений. Полученные сведения позволяют сделать обоснованные предположения об особенностях поступления ЭПГ в городскую среду и об источниках её загрязнения.

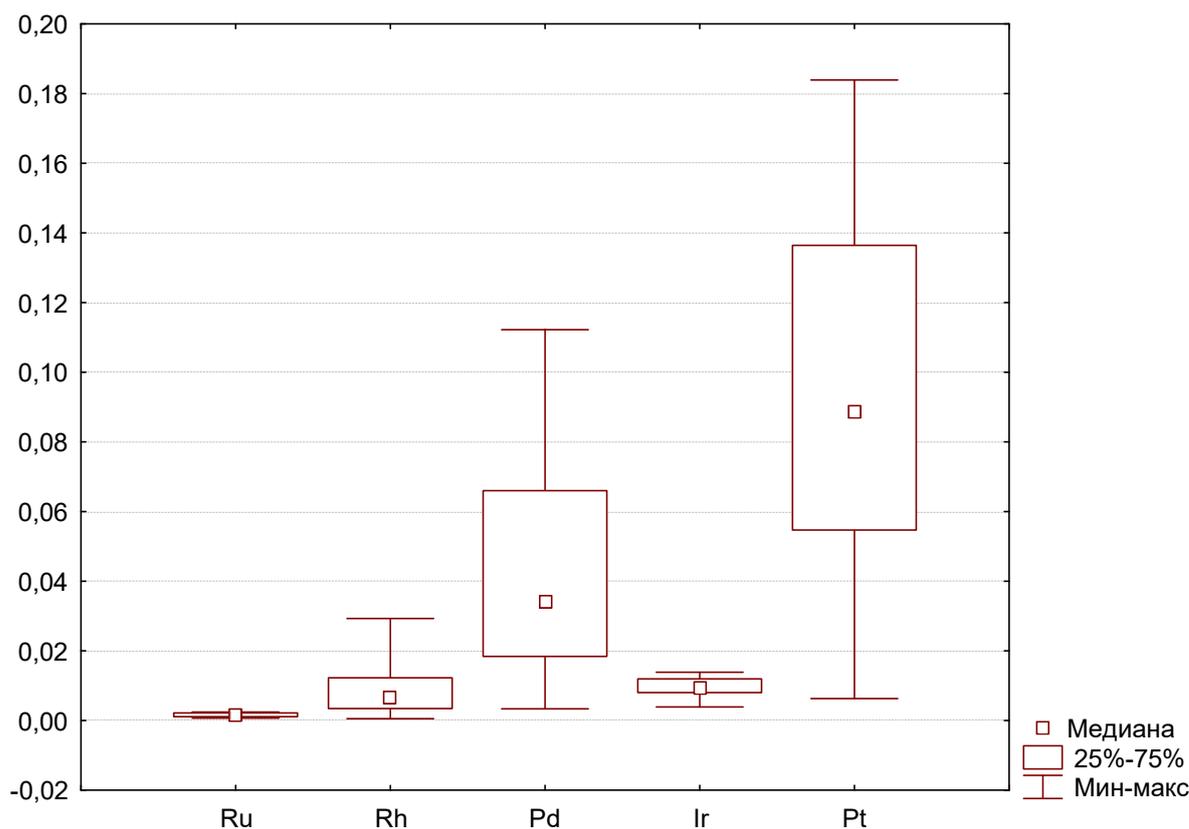


Рис. 9.12. ЭПГ в почвах ЮВАО г. Москвы, мг/кг

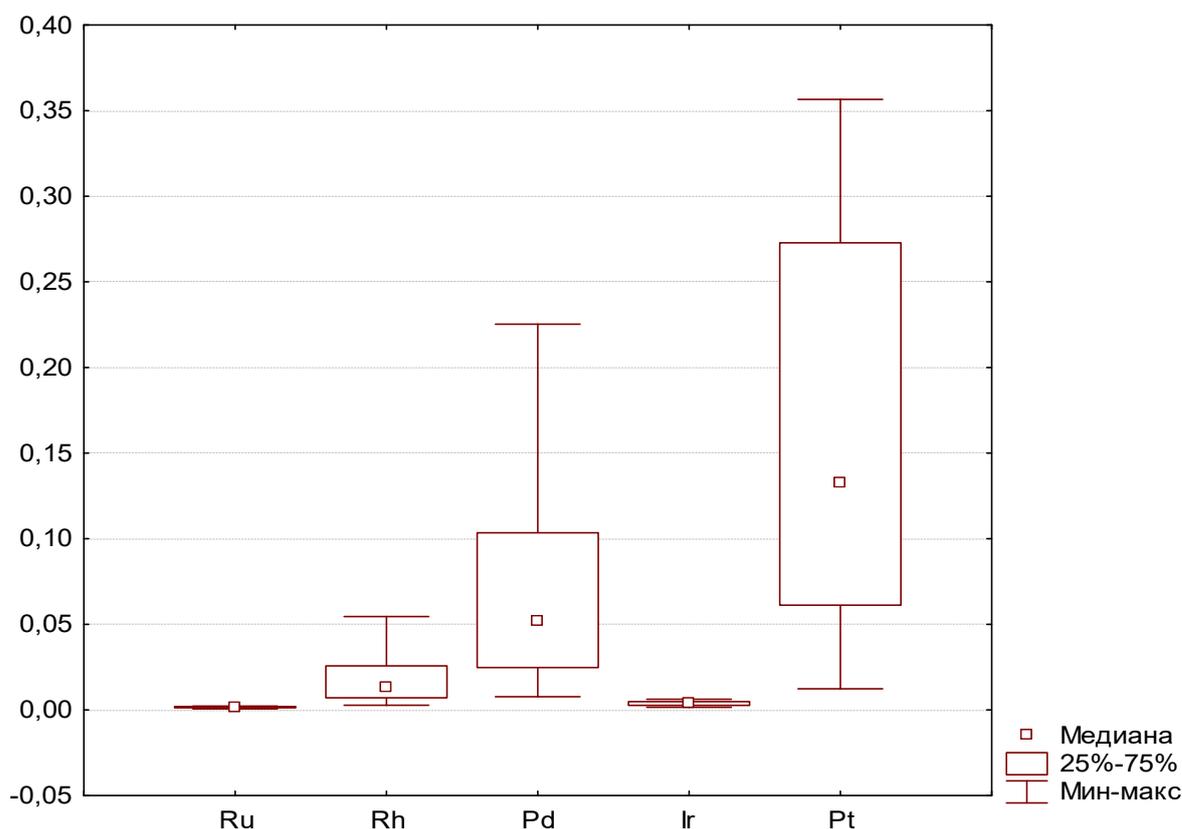


Рис. 9.13. ЭПГ в уличной пыли ЮВАО г. Москвы, мг/кг

Как отмечается в литературе (Whiteley, 2005), для городов с высокой автотранспортной нагрузкой характерно существенное превышение содержания Rh, Pd и Pt в пробах уличной пыли над их содержанием в почвах (рис. 9.2). Для почв ЮВАО эта закономерность в целом соблюдается (рис. 9.14 – 9.16), однако она не является столь ярко выраженной. В среднем содержание родия, палладия и платины в уличной пыли ЮВАО в два раза выше, чем в соответствующих почвах.

Сравнительно небольшая разница между содержанием ЭПГ в почвах и в уличной пыли ЮВАО может быть связана с несколькими причинами. Во-первых, загрязнение почв Москвы ЭПГ пока ещё не достигло уровня, характерного для европейских городов, где массовое использование каталитических нейтрализаторов выхлопных газов началось раньше. Во-вторых, на полученные результаты не могут не влиять местные особенности образования уличной пыли, её возраст, возраст поверхностного слоя городских почв, откуда отбирали пробы и особенности их отбора.

Обращает на себя внимание достаточно тесная связь между содержанием Rh, Pd и Pt как в почвах, так и в уличной пыли. Это может говорить о том, что поступление в почву этих элементов происходит преимущественно из одного источника, которым являются выбросы автотранспорта. При этом доля техногенных соединений ЭПГ настолько велика, что природное варьирование их содержания почти не оказывает влияния на наблюдаемую связь.

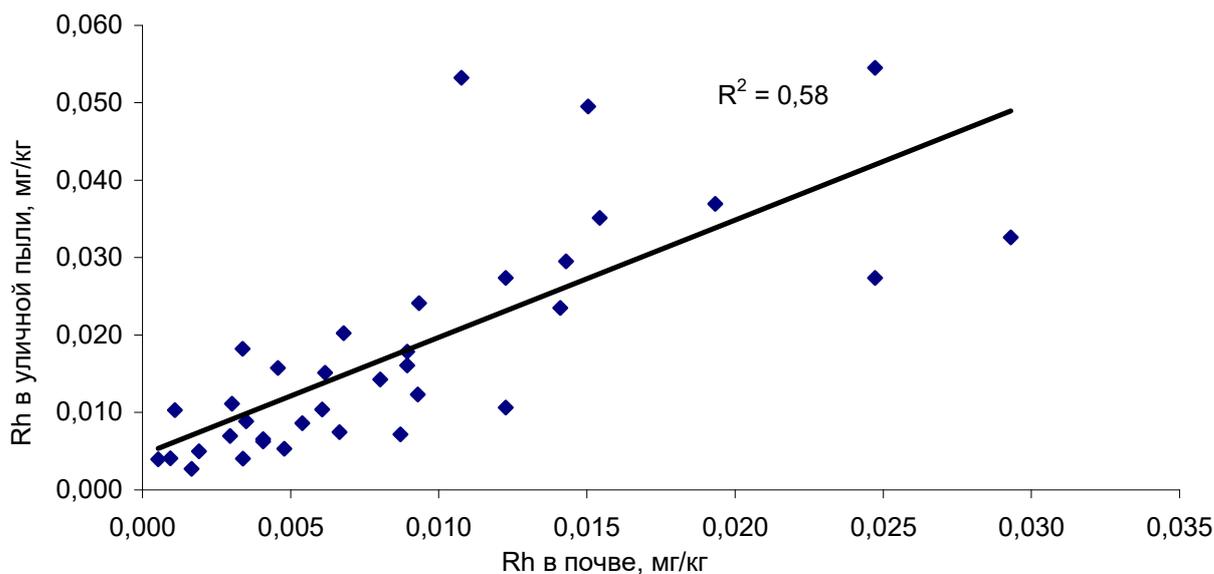


Рис. 9.14. Зависимость содержания Rh в уличной пыли от его содержания в почвах ЮВАО г. Москвы

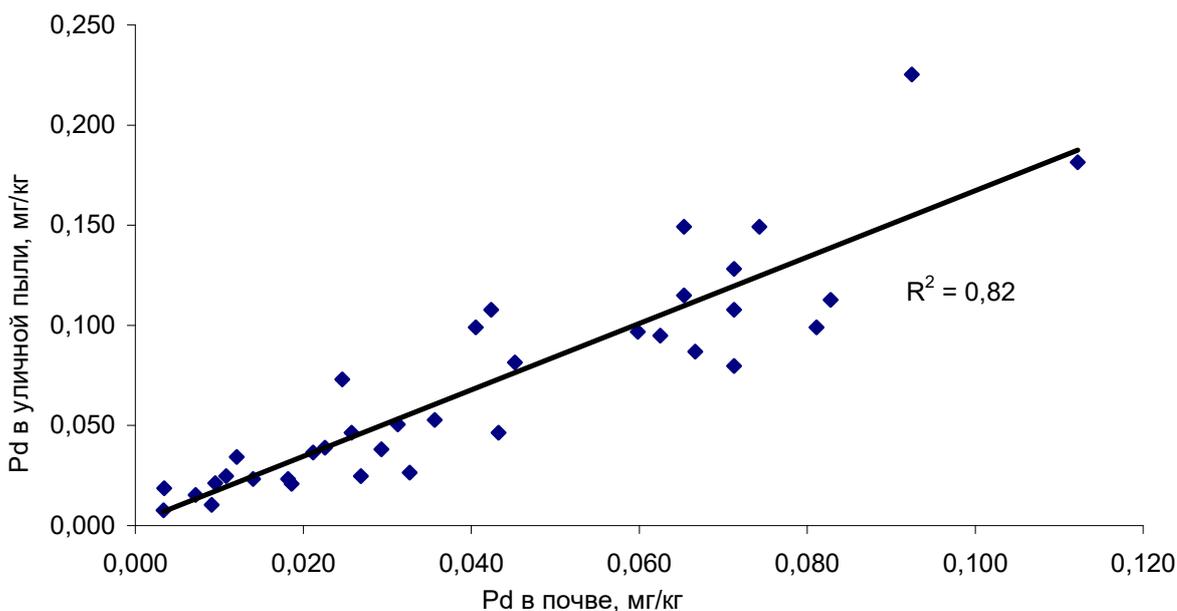


Рис. 9.15. Зависимость содержания Pd в уличной пыли от его содержания в почвах ЮВАО г. Москвы

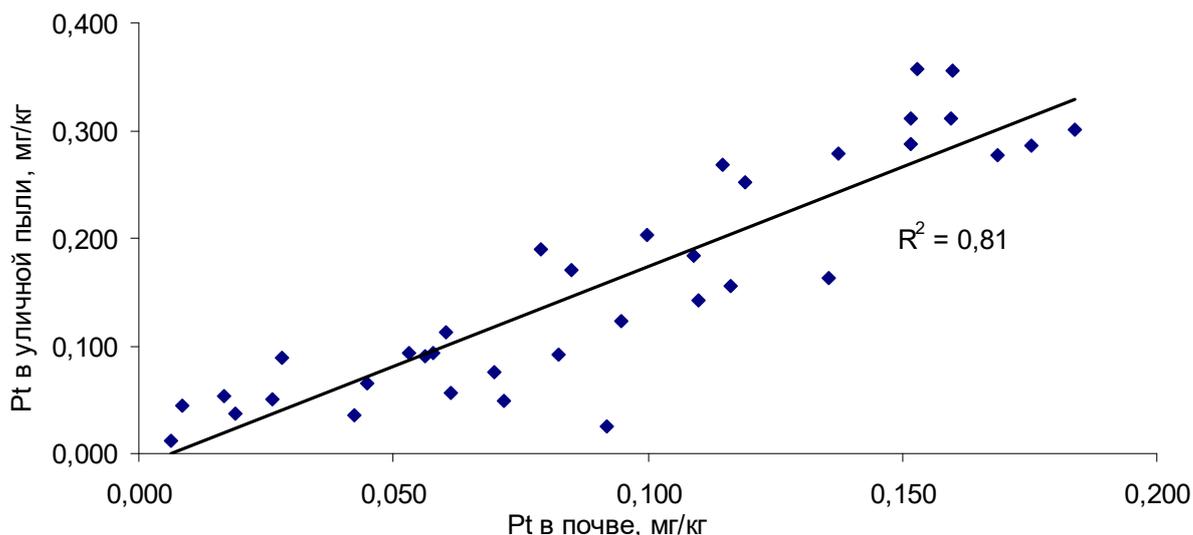


Рис. 9.16. Зависимость содержания Pt в уличной пыли от её содержания в почвах ЮВАО г. Москвы

В отличие от основных компонентов каталитических нейтрализаторов выхлопных газов, содержание в почвах и уличной пыли рутения и иридия не имеет чётко выраженных закономерностей (рис. 9.17-9.18). В данном случае мы наблюдаем преимущественно природное варьирование содержания этих элементов, усложнённое высокой аналитической погрешностью их определения.

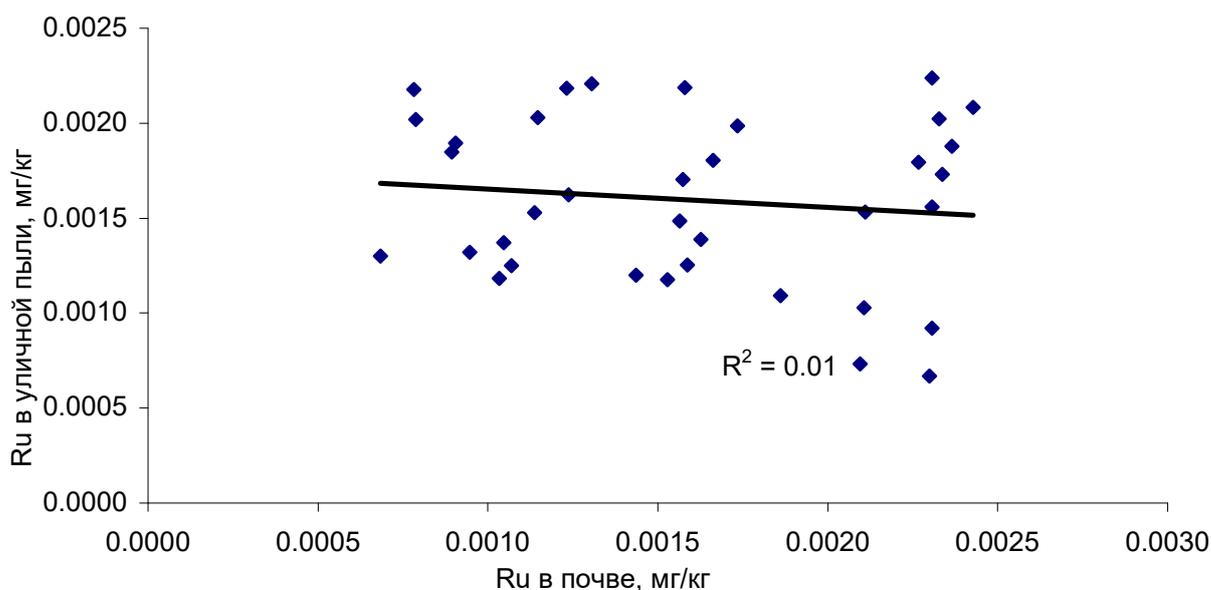


Рис. 9.17. Зависимость содержания Ru в уличной пыли от его содержания в почвах ЮВАО г. Москвы

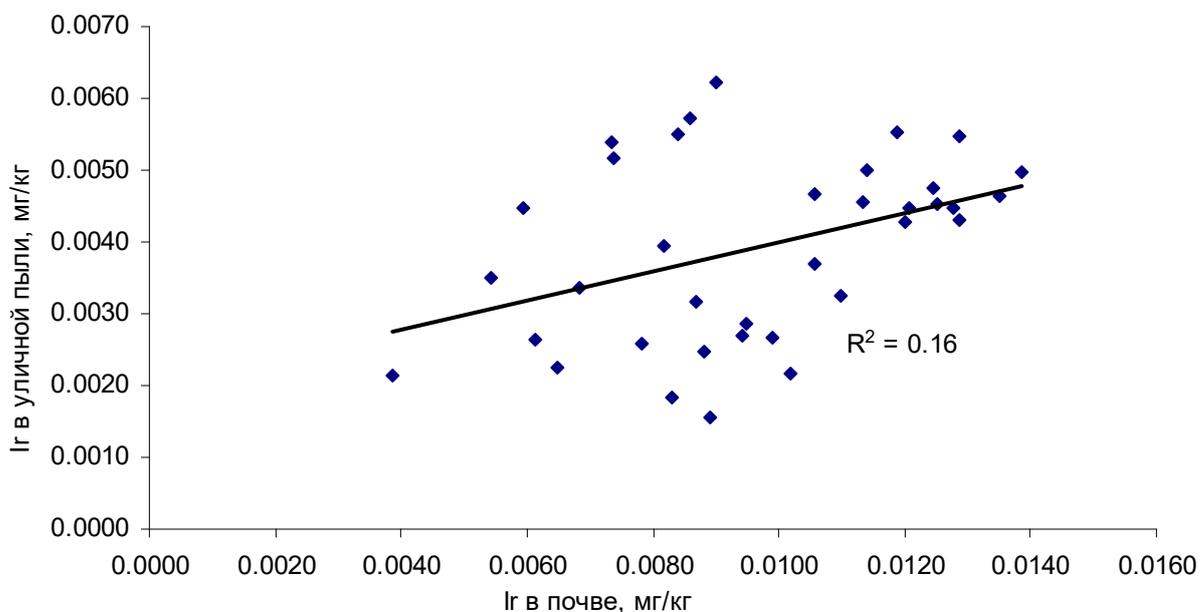


Рис. 9.18. Зависимость содержания Ir в уличной пыли от его содержания в почвах ЮВАО г. Москвы

В таблице 9.11 приведены элементные отношения Rh, Pd и Pt в почвах и уличной пыли ЮВАО. Видно, что эти отношения колеблются в широких пределах, и требуется их более подробный анализ. По отношению Pt/Pd исследуемые объекты существенно отличаются от результатов, полученных нами для почв зоны воздействия ЧерМК (см. рис. 9.10, 9.11).

Таблица 9.11.

Элементные отношения в почвах и уличной пыли ЮВАО г. Москвы.

Отношение	Pt/Pd		Pt/Rh		Pd/Rh	
	Почва	Пыль	Почва	Пыль	Почва	Пыль
Среднее	2,58	2,31	13,47	9,79	5,59	4,33
Максимум	10,12	3,21	55,46	14,42	20,21	8,05
Минимум	1,39	1,48	1,93	1,20	1,93	0,75
Ст. отклонение	1,53	0,45	9,03	3,45	3,17	1,69

Более наглядно элементные отношения отображены на рис. 9.19 и 9.20, куда нанесены области, соответствующие элементным отношениям ЭПГ, присутствующих в выхлопных газах автотранспорта (по литературным данным). Элементные отношения, полученные для почв и уличной пыли, очень

близки. Это говорит о том, что оба объекта загрязняются ЭПГ от одного источника, причём это современное загрязнение, продолжающееся в настоящее время (см. главу 7).

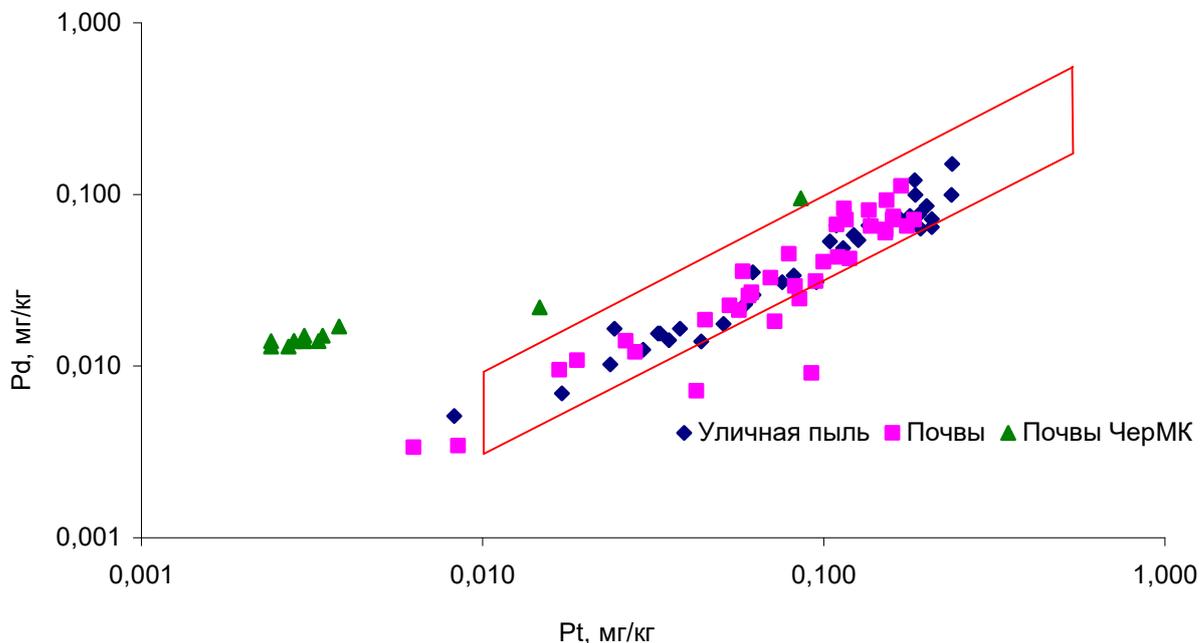


Рис. 9.19. Отношение Pt/Pd в почвах и уличной пыли ЮВАО. Выделенная область соответствует выбросам автомобилей с каталитическими нейтрализаторами выхлопных газов (по Ely et al., 2001).

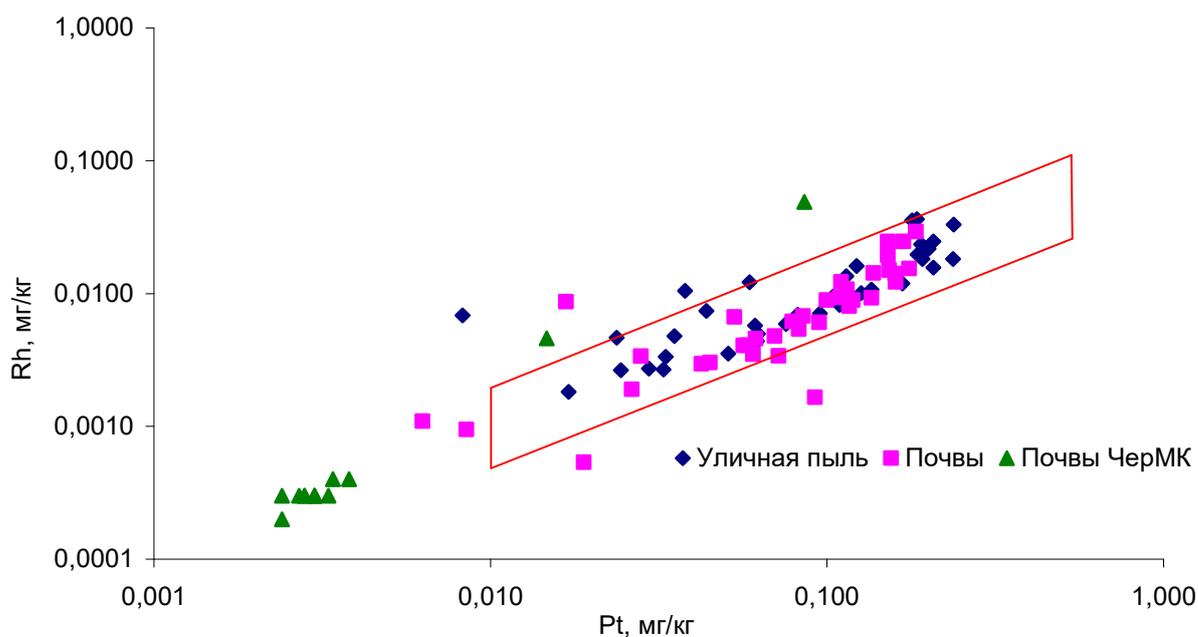


Рис. 9.20. Отношение Pt/Rh в почвах и уличной пыли ЮВАО. Выделенная область соответствует выбросам автомобилей с каталитическими нейтрализаторами выхлопных газов (по Ely et al., 2001).

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. Наши данные хорошо согласуются с результатами, полученными для других городов (см. рис. 9.3).

Для сравнения, на рис. 9.19 и 9.20 приведены данные, полученные для почв в зоне воздействия ЧерМК. Хорошо видно, что точки, соответствующие почвам зоны воздействия ЧерМК, находятся в других областях содержания элементов и их отношений.

Таким образом, по результатам статистической обработки полученных результатов и анализа элементных отношений можно сделать вывод, что почвы и уличная пыль ЮВАО г. Москвы в настоящее время испытывают загрязнение родием, палладием и платиной. Источник этого загрязнения – выбросы автомобильного транспорта, снабжённого каталитическими нейтрализаторами выхлопных газов.

9.4. Заключение

Использование метода ИСП-МС позволило достоверно определить содержание ЭПГ в почвах и уличной пыли двух территорий. Выявлены источники загрязнения ЭПГ – для почв зоны воздействия ЧерМК это выбросы металлургического комбината, для почв и уличной пыли ЮВАО г. Москвы – это выбросы автотранспорта. Показано, что в зависимости от источника загрязнения элементные отношения ЭПГ существенно различаются. Определение элементных отношений позволяет выявить источник загрязнения природных объектов ЭПГ.

Почвы в зоне воздействия ЧерМК загрязнены в разной степени всеми пятью определёнными нами ЭПГ - рутением, родием, палладием, иридием и платиной. По мере удаления от источника состав атмосферных выпадений,

степень извлечения кислоторастворимых форм и элементные отношения ЭПГ закономерно изменяются.

Почвы и уличная пыль ЮВАО г. Москвы в наибольшей степени загрязнены тремя ЭПГ – родием, палладием и платиной, являющимися основными активными компонентами каталитических нейтрализаторов выхлопных газов. Существует тесная связь между содержанием этих элементов почвах и уличной пыли, доказывающая существование одного и того же источника их загрязнения (в отличие от загрязнения территории ЮВАО г. Москвы свинцом, см. выше). Элементные отношения, соответствующие выбросам автотранспорта, это также подтверждают.

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 загрязнении 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 особенно-

стями 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 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, 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 литературы

1. Александрова Л. П. Органическое вещество почв и процессы его трансформации. Л., Наука, 1980.
2. Алексеев Ю. В. Тяжелые металлы в почвах и растениях, Л., Агропромиздат, 1987, 142 с.
3. Алексеенко В. А., Алексеенко А. В. Химические элементы в геохимических системах. Кларки почв селитебных ландшафтов. Ростов-на Дону, ЮФУ, 2013, 388 с.
4. Балашов Ю. А. Геохимия редкоземельных элементов. М., Наука, 1976, 267 с.
5. 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.
6. Виноградов А. П. Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах. Изд. АН СССР, 1957, 237 стр.
7. Виноградов А. П. Закономерности распределения химических элементов в земной коре. Геохимия, 1956, № 1, с. 6-52.
8. Виноградов А. П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. Геохимия, 1962, № 7, с. 555-571.
9. Водяницкий Ю. Н. Изучение тяжелых металлов в почвах. М., Почвенный институт им. В. В. Докучаева, 2005, 109 с.
10. Водяницкий Ю.Н. Тяжелые металлы и металлоиды в почвах. М., Почвенный институт им. В. В. Докучаева, 2008, 164 с.
11. Водяницкий Ю. Н. Тяжелые и сверхтяжелые металлы и металлоиды в загрязненных почвах. М., Почвенный институт им. В. В. Докучаева, 2009, 184 стр.
12. Водяницкий Ю. Н. Биогеохимия загрязнённых почв. М., МГУ, 2014, 290 с.

13. Водяницкий Ю. Н., Большаков В. А. Выявление техногенности химических элементов в почвах. «Антропогенная деградация почвенного покрова и меры ее предупреждения». Тезисы и доклады Всероссийской конференции. Москва, 16-18 июня 1998 г. Т. 2, с. 116-119.

14. Водяницкий Ю. Н., Добровольский В. В. Железистые минералы и тяжелые металлы в почвах. М., Почвенный институт им. В. В. Докучаева, 1998, 216 с.

15. Водяницкий Ю. Н., Ладонин Д. В., Савичев А. Т. Загрязнение почв тяжёлыми металлами. М., МГУ, 2012, 304 с.

16. Войткевич Г. В., Мирошников А. Е., Поваренных А. С., Прохоров В. Г. Краткий справочник по геохимии. М., Недра, 1977, 184 с.

17. Гигиеническая оценка качества почвы населённых мест. Методические указания МУ 2.1.7.730-99. М., Федеральный центр Госсанэпиднадзора Минздрава России, 1999, 38 с.

18. Глазовская М. А. Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР. М., Высшая школа, 1988, 330 с.

19. ГН 2.1.7.2041-06. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве. Гигиенические нормативы. М., Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека. М., 2006, 14 с.

20. ГН 2.1.7.2511-09. Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве. Гигиенические нормативы. Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 2009, 8 с.

21. Горбатов В. С. Устойчивость и трансформация оксидов тяжелых металлов (Zn, Pb, Cd) в почвах. Почвоведение, 1988, №1, с.35-43.

22. Горбатов В. С., Зырин Н. Г. О выборе экстрагента для вытеснения из почв обменных катионов тяжелых металлов. Вестник Московского университета. Серия 17, почвоведение. 1987, №2, с. 22-29.

23. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2012 году» МПРиЭ РФ. М., АНО «Центр международных проектов, 2012, 483 с.
24. Дубинин А. В. Геохимия редкоземельных элементов океане. М., Наука, 2006, 360 с.
25. Зонн С. В. Железо в почвах. М., Наука, 1982, 208 с.
26. Зырин Н. Г., Мотузова Г. В., Симонов В. Д., Обухов А. И. Микроэлементы (бор, марганец, медь, цинк) в почвах западной Грузии. В кн. Содержание и формы соединений микроэлементов в почвах. М., МГУ, 1979, стр. 3-159.
27. Иванов В. В. Экологическая геохимия элементов. Книга 3. Экогеохимия редких р-элементов. М., Экология, 1995, 360 с.
28. Иванов В. В. Экологическая геохимия элементов. Книга 6. Экогеохимия f-элементов. М., Экология, 1996, 622 с.
29. Ильин В. Б. Тяжёлые металлы в системе почва-растение. Почвоведение, 1997, №9, с. 1112-1119.
30. Ильин В. Б. Тяжёлые металлы в системе почва-растение. Новосибирск, СО РАН, 2012, 220 с.
31. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. М., Мир, 1989. 440 с.
32. Карпухин М. М., Ладонин Д. В. Влияние компонентов почвы на поглощение тяжелых металлов в условиях техногенного загрязнения. Почвоведение, 2008, №11, с. 105-115.
33. Ковальский В. В. Андрианова Г. А. Микроэлементы в почвах СССР. М., Наука, 1970, 180 с.
34. Ковда В. А. Биогеохимия почвенного покрова. М., Высшая школа, 1985, 256 с.
35. Комплексная эколого-геохимическая оценка техногенного загрязнения окружающей природной среды. М., Има-Пресс, 1997, 73 с.

36. Кокотов Ю. А., Пасечник В. А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л., Химия, 1970, 336 с.
37. Косынкин В. Д., Глебов В. А. Возрождение российского производства редкоземельных металлов – важнейшая задача отечественной экономики. Материалы III Международной конференции «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». Суздаль, 4-8 октября 2010 г, с. 1-12.
38. Ладонин Д. В. Влияние техногенного загрязнения на фракционный состав меди и цинка в почвах. Почвоведение, 1995, №10, с. 1299-1305.
39. Ладонин Д. В., Марголина С. Е. Взаимодействие тяжелых металлов с гуминовыми кислотами. Почвоведение, 1997, №7, с. 806-811.
40. Ладонин Д. В. Соединения тяжелых металлов в почвах - проблемы и методы изучения. Почвоведение, 2002, № 6, с. 682-692.
41. Ладонин Д. В. Влияние железистых и глинистых минералов на поглощение меди, цинка, свинца и кадмия конкреционным горизонтом подзолистой почвы. Почвоведение, 2003, №10, с. 1197-1206.
42. Д. В. Ладонин. Методы определения фракционного состава соединений тяжёлых металлов в почвах. В кн. Теория и практика химического анализа почв. Под ред. Л. А. Воробьёвой. М., ГЕОС, 2006, с. 293-309.
43. Ладонин Д. В., Пляскина О. В. Изотопный состав свинца в почвах и уличной пыли Юго-восточного административного округа г. Москва. Почвоведение, 2009, №1, с. 106-118.
44. 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. (ФР 1.31.2009.06787) М., МГУ, 2009, 56 стр.
45. Ладонин Д. В., Тюлюбаева И. И. Изучение изотопных отношений свинца в некоторых почвах Костромского Заволжья. Агрохимия, 2010, №5, с. 50-58.
46. Левинсон А. Введение в поисковую геохимию. М., Мир, 1976, 504 с.

47. Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л. Химические свойства неорганических веществ: Учебное пособие для вузов. М., Химия, 1996 г., 480 с.
48. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М., Химия, 1971 г., 420 с.
49. Мамлеев В. Ш., Золотарев П. П., Гладышев П. П. Неоднородность сорбентов. Алма-Ата, Наука Каз. ССР. 1989, 288 стр.
50. Методические рекомендации по оценке загрязнения городских почв и снежного покрова тяжёлыми металлами. М., Почвенный институт им. В. В. Докучаева, 1999, 32 с.
51. Методические рекомендации по проведению полевых и лабораторных исследований почв и растений при контроле загрязнения окружающей среды металлами. Под ред. Зырина Н. Г. и Малахова С. Г. М., Гидрометеиздат, 1981, 109 стр.
52. МИ 2881-2004. Государственная система обеспечения единства измерений. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа. Екатеринбург, ФГУП УНИИМ, 2004 г., 10 стр.
53. Мигдисов А. А., Балашов Ю. А., Шарков И. В., Шерстенников О. Г., Ронов А. Б. Распространенность редкоземельных элементов в главных литологических типах пород осадочного чехла Русской платформы. Геохимия, 1994, №6, с. 789-803.
54. Минкина Т. М. Соединения тяжелых металлов в почвах Нижнего Дона, их трансформация под влиянием природных и антропогенных факторов. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора биологических наук. Ростов-на-Дону, 2008, 64 с.
55. Минкина Т. М., Мотузова Г. В., Назаренко О. Г. Состав соединений тяжёлых металлов в почвах. Ростов-на-Дону, «Эверест», 2009, 208 с.
56. Мотузова Г. В. Соединения микроэлементов в почвах: системная организация, экологическое значение, мониторинг. М., Эдиториал УРСС, 1999, 166 с.

57. Мотузова Г. В. Соединения микроэлементов в почвах: системная организация, экологическое значение, мониторинг. М., Эдиториал УРСС, 2009, 167 с.

58. Мотузова Г.В., Карпова Е.А. Химическое загрязнение биосферы и его экологические последствия. М., МГУ, 2013, 303 с.

59. ОАО «Мосэнерго». Официальный сайт компании. <http://www.mosenergo.ru>.

60. Обухов А. И., Плеханова И. О. Атомно-абсорбционный анализ в почвенно-биологических исследованиях. М., Изд. МГУ, 1991, 184 с.

61. Палесский С. В. Определение редких и рассеянных элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. Новосибирск, 2008, 20 с.

62. 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.

63. Панин М. С. Химическая экология. Семипалатинск, Семипалатинский Государственный университет имени Шакарима, 2002, 852 с.

64. Перельман А. И. Геохимия биосферы. М., Наука, 1973, 168 с.

65. Перельман А. И. Геохимия. М., Высшая школа, 1979, 424 с.

66. Пинский Д. Л. Тяжёлые металлы и окружающая среда. Пущино, ПНЦ РАН, 1988, 20 с.

67. Пинский Д. Л. Ионообменные процессы в почвах. Пущино, ПНЦ РАН. 1997, 168 стр.

68. Пинский Д. Л. Анализ закономерностей и механизмов адсорбции тяжёлых металлов почвами (по результатам многолетних исследований). Материалы Материалы IV международной научной конференции «Современные проблемы загрязнения почв». 2013, М., МГУ, с. 12-16.

69. Пляскина О. В., Ладонин Д. В. Загрязнение городских почв тяжелыми металлами. Почвоведение, 2009, №7, с. 877-885.

70. Пляскина О. В., Ладонин Д. В. Уличная пыль как объект экологического мониторинга городской среды. Материалы II международной научной конференции «Современные проблемы загрязнения почв». 2007, М., МГУ, т. 2, с. 152-156.
71. Практикум по агрохимии. Под ред. Минеева В. Г. М., Изд-во МГУ, 1989, 304 с.
72. РД 52.18.191-89. Методика выполнения измерений массовой доли кислоторастворимых форм металлов в пробах почвы атомно-абсорбционным методом анализа. М., ЦИНАО, 1989, 24 с.
73. Редкоземельные элементы. Технология и применение. Под ред. Ф. Виллани. М., Металлургия, 1985, 375 с.
74. Ринькис Г. Я. Методы ускоренного колориметрического определения микроэлементов в биологических объектах. Рига, 1963, 123 с.
75. Рогова О.Б., Водяницкий Ю.Н. Физико-химическая характеристика состояния цинка в почвах Череповецкой техногеохимической аномалии. Доклады РАСХН, 1996; № 3, с. 17-19.
76. Рябчиков Д. И., Рябухин В. А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. М., Наука, 1966, 380 с.
77. Савичев А. Т. Редкие тяжёлые металлы в почвах гумидного климата по данным рентгенофлуоресцентного анализа. Автореферат диссертации на соискание учёной степени доктора с/х наук. М., 2012, 42 с.
78. Саёт Ю. Е., Ревич Б. А., Янин Е. П. Геохимия окружающей среды. М., Недра, 1990, 335 с.
79. Соколов В. Е., Кологривский лес (Экологические исследования). - М., Наука, 1986, 126 с.
80. Сысо А. И. Актуальные вопросы и предложения по нормированию загрязнения почв. «Современные проблемы загрязнения почв». Материалы IV международной научной конференции. М., 2013, с. 22-26.
81. Теория и практика химического анализа почв. Под ред. Воробьевой Л. А. М., ГЕОС, 2006, 400 с.

82. Трифонов Д. Н. Редкоземельные элементы и их место в периодической системе. М., Недра, 1966, 192 с.
83. Федотов П. С. Разделение микрочастиц растворимых компонентов природных образцов во вращающихся спиральных колонках: теоретические аспекты и применение в аналитической химии. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук. М., 2006, 32 с.
84. Ферсман А. Е. Геохимия. тт. I - IV. М., Изд. АН СССР, 1955 - 1959.
85. Фор Г. Основы изотопной геологии. М., Мир, 1989, 584 с.
86. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ. Л., Химия, 1983, 144 с.
87. Хендерсон П. Неорганическая геохимия. М., Мир, 1985, 339 с.
88. Химическая энциклопедия. М., Советская энциклопедия. 1972, т. 4., стр. 951.
89. Химия тяжелых металлов, мышьяка и молибдена в почвах. Под ред. Н. Г. Зырина. М., МГУ, 1985, 325 с.
90. Цаплина М. А. Трансформация и транспорт оксидов свинца, кадмия и цинка в дерново-подзолистой почве. Почвоведение, 1994, №1, с. 45-50.
91. ЦВ 5.18,19.01-2005 (ФР.1.29.2006.02149) Методика выполнения измерений содержания элементов в твёрдых объектах методами спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Центр исследования и контроля воды, СПб, 2005, 48 с.
92. Череповецкий металлургический комбинат ОАО «Северсталь». Официальный сайт. <http://www.severstal.ru>.
93. 7500 ICP-MS Application Handbook. Agilent Technologies, Inc., 2000, Part Number G1833-90005, 74 p.
94. Acid Digestion of Sediments, Sludges and Soils. U.S. Environmental Protection Agency (EPA). Method 3050B, revision 2, 1996, 12 p.
95. Allèrge C.J. Isotope Geology. Cambridge University Press, 2005, 512 p.

96. As Hybrid Cars Gobble Rare Metals, shortage looms. <http://www.reuters.com/article/2009/08/31/us-mining-toyota-idUSTRE57U02B20090831>.

97. Ault W. A., Senechal R. G., Elerbach G. E. Isotopic Composition as a Natural Tracer of Lead in the Environment. *Environ. Sci. Technol.*, 1970, vol. 4. p. 305-314.

98. Bacon J. R., Beffow M. L., Shand C. A. The Use of Isotopic Composition in Field Studies of Lead in Upland Scottish Soils (U.K.). *Chemical Geology*, 1995, vol. 124, iss. 1-2, p. 125-134.

99. Bacon J. R., Dinev N. S. Isotopic Characterization of Lead in Contaminated Soils from the Vicinity of a Non-Ferrous Metal Smelter near Plovdiv, Bulgaria. *Environmental Pollution*, 2005, vol. 134, iss. 2, p. 247-255.

100. Bacon J. R., Farmer J. G., Dunn S. M., Graham M. C., Vinogradoff S. I. Sequential Extraction Combined with Isotope Analysis as a Tool for the Investigation of Lead Mobilization in Soils: Application to Organic-Rich Soils in an Upland Catchment in Scotland. *Environmental Pollution.*, 2006, v. 141, iss. 3, p. 469-481.

101. Bacon J. R., Hewitt I. J. Heavy Metals deposited from the Atmosphere on Upland Scottish Soils: Chemical and Lead Isotope Studies of the Association of Metals with Soil Components. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, v. 69, iss. 1, p. 19-33.

102. Bacon J. R., Jones K. C., McGrath S. P., Jonston A. E. Isotopic character of Lead deposited from the Atmosphere at a Grassland Site in the United Kingdom since 1860. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, v. 30, p. 2511-2518.

103. Balcerzak M. Analytical methods for the determination of platinum of biological and environmental materials. *Analyst*, 1997, v. 122, p. 67R-74R.

104. Barbante C., Veysseyre A., Ferrari C., Van de Velde K., Morel C., Capodaglio G., Cescon P., Scarponi G., Boutron C. Greenland snow evidence of large scale atmospheric contamination for platinum, palladium and rhodium. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, v. 35, p. 835 –839.

105. Barefoot R. R. Determination of platinum at trace levels in environmental and biological material. *Environmental Sci. Technol.*, 1997, v. 31, p. 309-314.
106. Bellis D. J., Satake K., Inagaki M., Zeng J., Oizumi T. Seasonal and Long-term Change in Lead deposition in Central Japan: Evidence for atmospheric Transport from Continental Asia. *Sci. Total Environ.*, 2005, v. 341, iss. 1-3, p. 149-158.
107. Bernat M., Church T. M.. Uranium and Thorium Decay Series in the Modern Marine Environment. In: Fritz P., Fontes J.-Ch. (Eds.), *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*. 1989, v. 3, Amsterdam, Elsevier Science, p. 375-383.
108. Bindler R., Renberg I., Anderson N. J., Appleby P. G., Emteryd O., Boyle J. Pb Isotope Ratios of Lake Sediments in West Greenland: Inferences on Pollution Sources. *Atmospheric Environment*, 2001, v. 35, iss. 27, p. 4675-4685.
109. Bonnot-Courtois C., Jaffrezic-Renault N. Etude Des Echanges Entre Terres Rares Et Cations Interfoliaires De Deux Argiles. *Clay Minerals*, 1982, v. 17, p. 409-420.
110. Boumans P. W. J. M. *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy (Part 1 & 2)*, Wiley, NY, 1990, 608 p.
111. Boynton W. V. Cosmochemistry of the rare earth elements: Meteorite studies. In: *Rare Earth Element Geochemistry*. Ed. P. Henderson. Elsevier, 1984, p. 63-108.
112. Chao T. T. Selective Dissolution of Manganese Oxides from Soils and Sediments with Acidified hydroxylamine hydrochloride. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 1972, v. 36, p. 764-768.
113. Chen J., Tan M., Zhang Y. Li, Y., Lu W., Tong Y., Zhang G. A Lead Isotope Record of Shanghai Atmospheric Lead Emissions in Total Suspended Particles during The Period of Phasing out of Leaded Gasoline. *Atmospheric Environment*, 2005, v. 39, iss. 7, p. 1245-1253.

114. Chutke N. I., Ambulkar M. N., Garg A. N. An environmental pollution study from multielemental analysis of pedestrian dust in Nagpur city, Central India. *Sci. Total Environ.*, 1995, v. 164, iss. 5, p. 185-194.
115. Cicchella D., De Vivo B., Lima A. Palladium and platinum concentration in soils from the Napoli metropolitan area, Italy: possible effects of catalytic exhausts. *Sci. Total Environ.*, 2003, v. 308, p. 121–131.
116. Cinti D., Angelone M., Masi U., Cremisini C. Platinum levels in natural and urban soils from Rome and Latium (Italy): significance for pollution by automobile catalytic converter. *Sci. Total Environ.*, 2002, v. 293, p. 45–57.
117. Clarke F. W., Washington H. S. *The Composition of the Earth's Crust*. U.S. Dep. Interior, Geol. Surv., 1924, paper 770, p. 518.
118. Colombo C., Monhemius A. J., Plant J. A. The estimation of the bioavailabilities of platinum, palladium and rhodium in vehicle exhaust catalysts and road dusts using a physiologically based extraction test. *Sci. Total Environ.*, 2008, v. 389, p. 46-51.
119. Coppin F., Berger G., Bauer A., Castet S., Loubet M. Sorption of Lanthanides on Smectite and Kaolinite. *Chemical Geology*, 2002, v. 182, p. 57–68.
120. De Endredy A. S. Estimation of free iron oxides in soils and clays by photolytic method. *Clay Miner. Bull.*, 1963, v. 5, № 29, p. 209-220.
121. Desjardins M. J., Telmer K., Beauchamp S. Apportioning Atmospheric Pollution to Canadian and American Sources in Kejimikujik National Park, Nova Scotia, Using Pb Isotopes in Precipitations. *Atmospheric Environment*, 2004, v. 38, iss. 39, p. 6875-6881.
122. Dubiella-Jackowska A., Polkowska Z., Namiesnik J. Platinum Group Elements. A Challenge for Environmental Analytics. *Polish J. of Environ. Stud.* 2007, v. 16, p. 329-345.
123. Dunlap C. E., Steinnes E., Flegal A. R. A Synthesis of Lead Isotopes in Two Millennia of European Air. *Earth and Planetary Science Letters*, 1999, v. 167, p. 81-88.

124. Ek K. H., Morrison G. M., Rauch S. Environmental routes for platinum group elements to biological materials e a review. *Sci. Total Environ.*, 2004, v. 334-335, p. 21-38.
125. Ely J. C., Neal C. R., Kulpa C. F., Schneegurt M. A., Seidler J.A. Jain J. C. Implications of platinum-group element accumulation along U.S. roads from catalytic-converter attrition. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, v. 35, p. 3816–3822.
126. Encinar J. R., Alonso J. I. G., Sanz-Medel A., Main S., Turner P. J. A Comparison Between Quadrupole, Double Focusing and Multicollector ICP-MS Instruments. Part I. Evaluation of Total Combined Uncertainty for Lead Isotope Ratio Measurements. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2001, v. 16, p. 315–321.
127. Enzweiler J., Potts P. J. The separation of platinum, palladium and gold from silicate rocks. *Analyst*, 1995, v. 120, p.1391-1396.
128. Ettler V., Mihaljevic M., Sebek O., Molek M., Grygar T., Zeman J. Geochemical and Pb Isotopic Evidence for Sources and Dispersal of Metal Contamination in Stream Sediments from the Mining and Smelting District of Pribram, Czech Republic. *Environmental Pollution*, 2006, v. 142, iss. 3, p. 409-417.
129. Farago M. E., Hutchinson E. J., Chandran N., Simpson P. R. Increases in platinum metals in the UK and possible health effects. *Metal ions in biology and medicine*. Paris, John Libbey Eurotext, 2000, vol. 6, p. 307-309.
130. Farago M. E., Kavanagh P., Blanks R., Kelly J., Kazantzis G., Thornton I., Simpson R., Cook J. M., Parry S., Hall G. M. Platinum metal concentrations in urban road dust and soil in the UK. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1996, v. 354, p. 660-663.
131. 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.
132. 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.

133. Filgueiras A.V., Lavilla I. and Bendicho C. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental soil samples. *Journal Environmental Monitoring*, 2002, 4, p. 823-857.
134. Fukuzaki N., Yanaka T., Urushiyama Y. Effects of studded tires on roadside airborne dust pollution in Niigata, Japan. *Atmospheric Environment*, 1986, v. 20, iss. 3, p. 377-386.
135. Gaita R., Al-Bazi S. J. An ion-exchange method for selective separation of palladium, platinum and rhodium from solutions obtained by leaching automotive catalytic converters. *Talanta*, 1995, v. 42, p. 249–255.
136. Gallon C., Tessier A., Gobeil C., Beaudin L. Sources and Chronology of Atmospheric Lead Deposition to a Canadian Shield Lake: Inferences from Pb Isotopes and PAH profiles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, v. 69, iss. 13, p. 3199-3210.
137. Gleyzes C., Tellier S., Astruc M. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *Trends in Analytical Chemistry*, 2002, v. 21, iss. 6-7, p. 451-467.
138. Godlewska-Żyłkiewicz B. Hazards of errors in the palladium storage in determination by GFAAS. *Anal. Bioanal. Chem.* 2002, v.372, p.593-596.
139. Goldschmidt V. M. *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, IX. Die Mengenverhältnisse der Elemente und Atomarten. Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo, I. Mat.-Naturw. C. 1. № 4, 1937 (1938).*
140. Gomez B., Palacios M. A., Gomez M., Sanchez J. L., Morrison G., Rauch S., McLeod C., Ma R., Caroli S., Alimonti A., Petrucci F., Bocca B., Schramel P., Zischka M., Petterson C., Wass U. Levels and risk assessment for humans and ecosystems of platinum-group elements in the airborne particles and road dust of some European cities. *Sci. Total Envir.*, 2002, v. 299, p. 1–19.
141. Gray A. L. Mass-spectrometric analysis of solutions using an atmospheric pressure ion source. 1975, *Analyst*, v. 100, p. 289-299.
142. Greenwood N. N., Earnshaw A. *Chemistry of the elements.* 1989, Pergamon Press, Oxford, p. 1242–1363.

143. Grommet L. P., Dymek R. F., Haskin L. A., Korotev R. L. The “North American share composite”: its compilation, major and trace element characteristics. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1984, v. 48. p. 2469-2482.
144. Gulson B. L., Davies J. J., Mizon K J., Korsch M. J., Bawden-Smith J. Sources of Lead on Soil and Dust and the Use of Dust Fallout as a Sampling Medium. *Sci. Total Environ.*, 1995, v. 166, iss. 1-3, p. 245-262.
145. Haack U., Kienholz B., Reinmann C., Schneider J., Stumpfl E. F. Isotopic Composition of Lead in Moss and Soil of the European Arctic. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 2005, v. 68, iss. 12, p. 2613-2622.
146. Hutchinson E. J., Farago M. E., Simpson P. R.. Changes in platinum concentrations in soils and dusts from UK cities. In: Zereini F., Alt F., editors. Anthropogenic platinum-group element emissions. Their impact on man and environment. Berlin, Springer-Verlag, 2000, p. 57 –64.
147. ICP-MS. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. A Primer. Agilent Technologies, Inc., 2005, Publication number 5989-3526EN, 80 p.
148. ICP-MS DATA BASE. ICP-MS Chemstation G1834B, ver. B.03.03. Agilent Technologies, Inc., 2004.
149. Iglesias M., Anticó E., Salvadó V. Recovery of palladium (II) and gold (III) from diluted liquors using the resin duolite GT-73. *Analytica Chimica Acta*, 1999, v. 381, iss. 1, p. 61-67.
150. Jackson B. P., Winger P. V., Lasier P. J. Atmospheric Lead Deposition to Okefenokee Swamp, Georgia, USA. *Environmental Pollution*, 2004, v. 130, iss. 3, p. 445-451.
151. Jarvis K. E., Parry S. J., Piper J. M. Temporal and spatial studies of autocatalyst-derived platinum, rhodium and palladium and selected vehicle-derived trace elements in the environment. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, v.35, p. 1031-1036.
152. Kabata-Pendias A., Mukherjee A. B. Trace Elements from Soil to Human. Springer, 2007, 550 p.

153. Kendall C., Caldwell E. A. Fundamentals of Isotope Geochemistry. In: Kendall C., McDonnell J. J. (Eds.), *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*. 1998, Elsevier Science, Amsterdam, p. 51-86.
154. Kim Y. H., Nakano Y. Adsorption mechanism of palladium by redox within condensed-tannin gel. *Water Research*, 2005, v. 39, iss. 7, p. 1324–1330.
155. Klaminder J., Bindler R., Emteryd O., Renberg I. Uptake and Recycling of Lead by Boreal Forest Plants. Quantitative Estimates from a Site in Northern Sweden. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 2005, v. 69, iss. 10, p. 2485-2496.
156. Korotev R. L. “Rare Earth Plots” and the Concentrations of Rare Earth Elements (REE) in Chondritic Meteorites. Материал опублікован на сайті <http://meteorites.wustl.edu/goodstuff/ree-chon.htm>. Last revised: 16 Sep. 2009.
157. L’vov B. V. Investigation of Atomic Absorption Spectra by Complete Vaporization of the sample in a Graphite Cuvette. *Spectrochim. Acta*, 1984, 39B, 159-166. Translated from *Inzh. Fiz. Zh.*, 1959, № 2, p. 44.
158. L’vov B. V. Twenty Five Years of Furnace AAS. *Spectrochim. Acta*, 1984, 39B, 149-158.
159. Lesniewska B. A., Goldewska-Zylkiewicz B., Ruszczyńska A., Bulska E., Hulanicki A. Elimination of interferences in determination of platinum and palladium in environmental samples by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 2006, v. 564, p. 236-242.
160. Ma Y. B., Uren N. C. Application of a new fractionation scheme for heavy metals in soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 1995, v. 26, p. 3291-3303.
161. Massman H. State of the Development of AA and Atomic-Fluorescence Spectrometry with Furnaces. *Proc. Analyt. Div. Chem. Soc.*, 1976, v. 13, 258-263.
162. Massoura S. T., Echevarria G., Becquer T., Ghanbaja J., Leclerc-Cessac E., Morel J-L. Control of nickel availability by nickel bearing minerals in natural and anthropogenic soils. *Geoderma*, 2006, v. 136 (1-2), p. 28-37
163. Maza-Rodriguez J., Olivera-Pastor P., Bruque S., Jimenez-Lopez A. Exchange Selectivity of Lanthanide Ions in Montmorillonite. *Clay Minerals*, 1992, v. 27, p. 81-89.

164. McCurdy E. Optimizing the 4500 ICP-MS for High Sample Matrix Analysis with Minimal Interferences. Agilent Technologies, Inc. Technical Note, 2000, Publication number 5968-1897EN, 6 p.
165. McCurdy E., Potter D. Optimizing ICP-MS for the Determination of Trace Metals in High Matrix Samples. Spectroscopy Europe, 2001, 13/3, p. 14-20.
166. McLaren R. G., Crawford D. W. Studies on soil copper. 1. The fractionation of copper in soils. J. Soil Sci. 1973, v. 24, iss. 2, p. 172-181.
167. McLennan S. M. Rare earth elements in sedimentary rocks: Influence of provenance and sedimentary processes. Rev. Mineral, 1989, v.21, p. 169-200.
168. McNear D. H. Jr., Chaney R. L., Sparks D. L. The effects of soil type and chemical treatment on nickel speciation in refinery enriched soils: A multi-technique investigation. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007, v. 71(9), p. 2190-2208.
169. Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils, and Oils. U.S. Environmental Protection Agency (EPA). Method 3051, revision 0, CD-ROM, 1994, 14 p.
170. Microwave Assisted Acid Digestion of Siliceous and Organically Based Matrices. U.S. Environmental Protection Agency (EPA). Method 3052, revision 0, 1996, 20 p.
171. Mihaljevich M., Ettler V., Sebek O., Strand L., Chrastny L. Lead Isotopic Signatures of Wine and Vineyard Soils – Tracers of Lead Origin. Journal of Geochemical Exploration, 2006, v. 88, iss. 1-3, , p. 130-133.
172. Milestone Inc. Agriculture/Food/Environment Microwave Lab Stations Digestion Cookbook, 2002, Revision 0, 76 p.
173. Milestone Inc. Chemicals/Plastics/Catalyst-Pigment/Energy Microwave Lab Stations Digestion Cookbook, 2002, Revision 0, 66 p.
174. Miller W. P., Martens D. C., Zelazny L. W. Effect of Sequence in Extraction of Trace Metals from Soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 1986, v. 50, p. 598-601.
175. Mirlean N., Robinson D., Kawashita K., Vignol M. L., Conceicao R., Chemale F. Identification of Local Sources of Lead in Atmospheric Deposits in an

Urban Area in Southern Brazil using Stable Lead Isotope Ratios. *Atmospheric Environment*, 1989, v. 39, iss. 33, p. 6204-6212.

176. Moldovan M., Gomez M. M., Palacois V. A. Determination of Platinum, Rhodium and Palladium in Car Exhaust Fumes. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1999, v. 14, 1163-1169.

177. Montasser A. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy*. Wiley-VCH, Berlin, 1998, 1004 p.

178. Morton O., Puchelt H., Hernandez E., Lounejeva E. Traffic-related platinum group elements (PGE) in soils from Mexico City. *Journal of Geochemical Exploration*, 2001, v. 72, p. 223-227.

179. Mukai H., Machida T., Tanaka A., Yelpatievskiy P.V., Uematsu M. Lead isotope ratios in the urban air of eastern and central Russia. *Atmospheric Environment*. 2001, v. 35, p. 2783-2793.

180. Nachtigall D., Artelt S., Wünsch G. Speciation of platinum–chloro complexes and their hydrolysis products by ion chromatography: Determination of platinum oxidation states. *Journal of Chromatography A*, 1997, v. 775, p. 197-210.

181. National Institute of Standards and Technology. Certificate of Analysis. Standard Reference Material 981. Common Lead Isotope Standard. 1991. <https://www-s.nist.gov/srmors/certificates/981.pdf>.

182. Ndzangou S. O., Richer-Lafleche M., Houle D. Sources and Evolution of Anthropogenic Lead in Dated Sediments from Lake Clair, Quebec, Canada. *J. Environ. Qual.*, 2005, v. 34, p. 1016-1025.

183. Nimz G. J. Lithogenic and Cosmogenic Tracers in Catchment Hydrology. In: C. Kendall and J. J. McDonnell (Eds.), *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*. 1998, Elsevier, Amsterdam, p. 247-290.

184. Nischwitz V., Michalke B., Kettrup A. Speciation of Pt(II) and Pt(IV) in spiked extracts from road dust using on-line liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 2003, v. 1016, p. 223–234.

185. Nuclear Analytical Methods for Platinum Group Elements (Hann, S., Helmers, E., Köllensperger, G., Hoppstock, K., Parry, S., Rauch, S., Rossbach, M.). IAEA-TECDOC-1443. Wien, 2005, 60 p.
186. Ostergren J. D., Brown G. E., Parks G. A., Tingle T. N. Quantitative speciation of lead in selected mine tailing from Leadvill, Co. Environmental Science Technology, 1999, v. 33, №10, p. 1627-1636.
187. Ozaki T., Ambe S., Takahashi Y., Yoshida S., Minai Y. The Adsorption of Rb, Ba, Pt, and Lanthanides on Metallic Oxides Affected by Humate Complex Formation. Environment Technology, 2000, v. 21, p. 1255-1260.
188. Palacios M. A., Gomez M., Moldovan M., Gomez B. Assessment of environmental contamination risk by Pt, Rh and Pd from automobile catalyst. Microchemical Journal, 2000, v. 67, p. 105-113.
189. Parkinson G. S., Cathpole W. M. The Use of Isotopic Ratio as a Means of Detecting Sources of Lead Emissions. J. Inst. Petr., 1973, v. 59, p. 59-65.
190. Piper D. Z. Rare earth elements in the sedimentary cycle – a summary. Chemical Geology, 1974, v. 14, p. 285-304.
191. Rabinowitz M. B., Wetherill G. Identifying Sources of Lead Contamination by Stable Isotope Techniques. Environ. Sci. Technol., 1972, v. 6, p. 705-709.
192. Ragosta M., Caggiano R., Macchiato M., Sabia S., Trippetta S. Trace elements in daily collected aerosol: Level characterization and source identification in a four-year study. Atmospheric Research, 2008, v.89 (1-2), p. 206-217.
193. Rajaie M., Karimian N., Yasrebi J. Nickel transformation in two calcareous soil textural classes as affected by applied nickel sulfate. Geoderma, 2008, v. 144 (1-2), p. 344-351.
194. Rare Earth Elements—Critical Resources for High Technology. USGS Fact Sheet 087-02. 2002. <http://pubs.usgs.gov/fs/2002/fs087-02/fs087-02.pdf>.
195. Ravindra K., Bencs L., Van Grieken R. Platinum group elements in the environment and their health risk. The Science of the Total Environment, 2004, v. 318, p. 1–43.

196. Reddy G. S., Rao C. R. M. Analytical techniques for the determination of precious metals in geological and related materials. *Analyst*, 1999, v. 124, p. 1531-1541.
197. Renberg I., Brannvall M.-L., Binder R., Emteryd O. Stable Lead Isotopes and Lake Sediments – a Useful Combination for the Study of Atmospheric Lead Pollution History. *Sci. Total Environ.*, 2002, v. 292, iss.1-2, p. 45-54.
198. Sangster D.F., Outridge P. M., Davis W.J. Stable lead isotope characteristics of lead ore deposits of environmental significance. *Environmental Reviews*, 2000, v. 8, p.115-147.
199. Scheckel K. G., Scheinost A. C., Ford, R. G., Sparks, D. L. Stability of layered Ni hydroxide surface precipitates-a dissolution kinetics study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, v. 64 (16), p. 2727-2735
200. Scheidegger A. M., Sparks D. L. Kinetics of the formation and the dissolution of nickel surface precipitates on pyrophyllite. *Chem. Geol.*, 1996, v. 132, p. 157-164.
201. Scheidegger A. M., Strawn D. G., Lamble G. M., Sparks D. L. The kinetics of mixed Ni-Al hydroxide formation on clay and aluminum oxide minerals: a time-resolved XAFS study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, v. 62 (13), p. 2233-2245.
202. Scheinost A. C., Ford R. G., Sparks D. L. The role of Al in the formation of secondary Ni precipitates on pyrophyllite, gibbsite, talc, and amorphous silica: a DRS study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, v. 63 (19), p. 3193-3203
203. Schwertmann U. Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch photochemische Extraction mit saurer Ammoniumoxalat Lösung. *Z. Pflanzenernähr., Düng. und Bodenk.*, 1964, Bd 195, S. 194-202.
204. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. A*. 1976, v. 32, p. 751-767.
205. Slavin W. Graphite Furnace AAS. A Source Book. The Perkin Elmer Corporation, Norwalk, CT, 1984, 230 p.

206. Stacey J.S., Kramers J.D. Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two stage model. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1975, v. 26, p. 207-221.
207. Sturges W. T., Barrie L. A. Stable Lead Isotope Ratios in Arctic Aerosols: Evidence for the Origin of Arctic Air Pollution. *Atmospheric Environment*, 1989, v. 23, iss. 11, p. 2513-2519.
208. Sturges W. T., Hopper J. F., Barrie L. A., Schnell R. C. Stable Isotope Ratios in Alaskan Arctic Aerosols. *Atmospheric Environment*, 1993, v. 27, iss. 17-18, p. 2865-2871.
209. Sugden C.L., Farmer J.G. and MacKenzie A.B. Isotopic ratios of lead in contemporary environmental material from Scotland. *Environmental Geochemistry and Health*, 1993, v. 15, iss. 2-3, p. 59-65.
210. Tan X., Fang M., Wang X. Sorption Speciation of Lanthanides/Actinides on Minerals by TRLFS, EXAFS and DFT Studies: A Review. *Molecules*, 2010, v. 15, p. 8431-8468.
211. Tessier A., Campbell P. G. O., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of the particulate trace metals. *Analytical Chem.*, 1979, v. 51, p. 844-851.
212. Thomas R. A Beginner's Guide to ICP-MS. Parts 1-14. *Spectroscopy*, 2001, 16(4) – 2003, 18(2).
213. Totland M. M., Jarvis I., Jarvis K. E. Microwave digestion and alkali fusion procedures for the determination of platinum-group elements and gold in geological materials by ICP-MS, *Chemical Geology*, 1995, v.124, p.21-36.
214. Ure A. M., Quevauviller Ph., Muntau H., Griepink B. Speciation of Heavy Metals in Soils and Sediments. An Account of the Improvement and Harmonization of Extraction Techniques Undertaken Under the Auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 1993, v. 51, iss. 1 – 4, p. 135 – 151.
215. Veron A., Flament P., Bertho M.-L., Alleman L., Flegel R., Hamelin B. Isotopic Evidence of Pollutant Lead Sources in Northwestern France. *Atmospheric Environment*, 1999, v. 33, iss. 20, p. 3377-3388.

216. Vodyanitskii Yu. N. Geochemical fractionation of lanthanides in soils and rocks: A review of publications. *Eurasian Soil Science*, 2012, v. 45, p. 56-67.
217. Voegelin A., Pfister S., Scheinost A. C., Marcus M. A., Kretzschmar R. Changes in zinc speciation in field soil after contamination with zinc oxide. *Environmental Science and Technology*, 2005, v.39 (17), p. 6616-6623.
218. Walsh A. AAS – Some Personal Recollections and Speculations. *Spectrochim. Acta*, 1980, 35B, 639-642.
219. Wang J., Zhu R., Shi Y. Distribution of platinum group elements in road dust in the Beijing metropolitan area, China. *Journal of Environmental Sciences*, 2007, v. 19, p. 29-34.
220. Wang Y., Li X. Health risk of platinum group elements from automobile catalysts. *Procedia Engineering*, 2012, v. 45, p. 1004-1009.
221. Weiss D., Shotyk W., Kempf O. Archives of Atmospheric Lead Pollution. *Naturwissenschaften*, 1999, v. 86, p. 262-275.
222. Whalley C., Grant A. Assesment of the phase selectivity of the European Community Bureau of Reference (BCR) sequential extraction procedure for metals in sediment. *Analytical Chemistry Acta*, 1994, v. 291, p. 287-295.
223. Whiteley J. D. Seasonal Variability of Platinum, Palladium and Rhodium (PGE) Levels in Road Dust and Roadside Soils, Perth, Western Australia. *Water, Air and Soil Pollution*, 2005, v. 160, p. 70-93.
224. Wichmann H., Anquandah G. A. K., Schmidt C., Zachmann D., Bahadir M. A. Increase of platinum group element concentrations in soils and airborne dust in an urban area in Germany. *The Science of the Total Environment*, 2007, v. 388, p. 121–127.
225. Wilbur S. A Comparison of the Relative Costs and Productivity of Traditional Metals Analysis Techniques Versus ICP-MS in High Throughput Commercial Laboratories. Agilent Technologies, Inc. Application Note. Printed 1/2005. Publication number 5989-1585EN, 6 p.
226. Wilbur S., Soffey E., McCurdy E. Performance Characteristics of the Agilent 7500ce – the ORS Advantage for High Matrix Analysis. Agilent Technolo-

gies, Inc. Application Note. Printed 5/2004. Publication number 5989-1041EN, 12 p.

227. Wilcke W., Krauss M., Kobza J., Zech W. Quantification of Anthropogenic Lead on Slovak Forest and Arable Soils Along a Deposition Gradient with Stable Lead Isotope Ratios. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2001, v. 164, iss. 3, p. 303-307.

228. Zereini F., Skerstupp B., Alt F., Helmers E., Urban H. Geochemical behavior of platinum-group elements (PGE) in particulate emissions by automobile exhaust catalysts: experimental results and environmental investigations. *Sci. Total Environ.*, 1997, v. 206, iss. 2-3, p. 137-146.

229. Zereini F., Skerstupp B., Rankenburg K., Dirksen F., Beyer J. M., Claus T., Urban H. Anthropogenic emission of platinum group elements into the environment. Concentration, distribution and geochemical behaviour in soils. *J. Soil Sediment.*, 2001 v.1, p. 44 –49.

230. Ziemniak S. E., Goyette M. A. Nickel (II) oxide solubility and phase stability in high temperature aqueous solutions. *Journal of Solution Chemistry*, 2004, v. 33, p. 1135-1159.