

На правах рукописи

АПТИКАЕВ РОДИОН СЕРГЕЕВИЧ

**СОЕДИНЕНИЯ МЫШЬЯКА В ПОЧВАХ ПРИРОДНЫХ И
АНТРОПОГЕННЫХ ЛАНДШАФТОВ**

Специальность 03.00.27 – почвоведение

АВТОРЕФЕРАТ

ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ

кандидата биологических наук

МОСКВА – 2005

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

- Научный руководитель:** доктор биологических наук,
профессор Г.В. Мотузова
- Официальные оппоненты:** доктор биологических наук,
Д.Л. Пинский
кандидат географических наук,
Л.В. Алещукин
- Ведущая организация:** Московская сельскохозяйственная академия
им. К.А. Тимирязева

Защита диссертации состоится **24** мая 2005 года.
в 15 час. 30 мин в аудитории М-2 на заседании диссертационного совета К 501.001.04
при МГУ им. М.В. Ломоносова.

Адрес диссертационного совета.

119992, Москва, ГСП-2, Ленинские горы, МГУ им. М.В. Ломоносова,
факультет почвоведения.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке факультета почвоведения МГУ
им. М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан

«22» апреля 2005 г.

Приглашаем Вас принять участие в обсуждении диссертации на заседании
диссертационного совета. Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные
печатью организации, просьба присылать по адресу: 119992, Москва, ГСП-2, Ленинские
горы, МГУ им. М.В. Ломоносова, факультет почвоведения, ученый совет.

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.б.н. доцент

Л.Г. Богатырев

2005-4
42851

2038212

Актуальность темы. В условиях активного загрязнения окружающей среды и реальности экологического кризиса возрастает значение научных исследований, направленных на изучение химического состояния экосистемы, и практического использования результатов этих исследований. Способность почвы поглощать поллютанты и распределять их между почвенными компонентами обуславливает одну из важнейших ее функций – защищать от загрязнения сопредельные природные среды и, в конечном итоге, здоровье человека. Аккумуляция загрязняющих веществ в почве и их миграция в ландшафте зависят от того, в каком количестве они попадают в почву, в составе каких соединений и как прочно ею удерживаются.

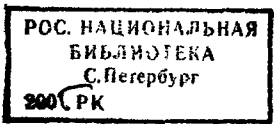
Закономерности формирования почвенных соединений микроэлементов (по сравнению с макроэлементами) изучены недостаточно, несмотря на почти полувековую историю исследований. Но без них невозможна оценка сегодняшнего экологического состояния почв природных и техногенных ландшафтов и прогноз его изменения в будущем.

Мышьяк заслуживает особого внимания по ряду причин. Он является элементом первого класса экологической опасности. Он относится к числу слабо изученных микроэлементов, и одной из причин этого является сложность аналитического определения, неоднозначность подходов к способам фракционирования его соединений. Сведения об общем содержании мышьяка и его соединений в почве противоречивы и нуждаются в критическом анализе. Все эти обстоятельства обеспечивают актуальность настоящей работы. Они же определили ее цель и задачи.

Цель работы. Изучить закономерности формирования соединений мышьяка в почвах природных и антропогенных ландшафтов и дать им экологическую оценку.

Задачи исследования:

- 1) Выполнить методические исследования и обеспечить получение адекватной информации о содержании мышьяка в почвах и фракционном составе его соединений: а) провести теоретический анализ и экспериментальную проверку методов определения общего содержания мышьяка в почвах и фракционирования его соединений; б) подобрать или разработать схему более селективного фракционирования почвенных соединений мышьяка.



- 2) Выявить закономерности формирования общего содержания и фракционного состава соединений мышьяка в почвах различных природных зон.
- 3) Установить влияние различных видов техногенной нагрузки на фракционный состав соединений мышьяка в почвах.
- 4) Экспериментально оценить прочность удерживания мышьяка загрязненными почвами путем десорбции элемента различными экстрагентами в динамических условиях.

Научная новизна. Предложено сплавление почвенной пробы с NaOH для полного переведения мышьяка в раствор. Предложена схема фракционирования соединений мышьяка в почвах, позволяющая разделить соединения элемента, связанные с органическими веществами и несиликатными формами Fe, Al, Mn. Выявлены закономерности формирования общего содержания и фракционного состава соединений мышьяка в почвах различных природных зон. Установлено изменение состава соединений мышьяка в почвах, подверженных антропогенным воздействиям разного вида.

Практическая значимость. Полученные данные могут быть использованы для оценки и прогноза экологического состояния почв, загрязненных мышьяком, а также при разработке методов химической реабилитации загрязненных почв.

Апробация. Основные положения диссертации были доложены на Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов» (Москва, 1999, 2001), на Докучаевских молодежных чтениях «Почва и биоразнообразие» (Санкт-Петербург, 2000), на 3-й Российской биогеохимической школе (Горно-Алтайск, 2000), на заседаниях кафедры химии почв факультета почвоведения МГУ.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 10 работ, в том числе 2 статьи (одна в печати)

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 194 страницах, включает 25 таблиц, 23 рисунков и 1 приложений. Состоит из введения, 6 глав, выводов и приложений. Список литературы включает 225 источников, в том числе 133 на иностранных языках.

Автор сердечно благодарит своего научного руководителя д.б.н. профессора Г.В. Мотузову за постоянное внимание и огромную помощь в работе, сотрудницу кафедры агрохимии к.б.н. Е.А. Карпову за неоценимую помощь в проведении исследования, а также коллектив кафедры химии почв факультета почвоведения МГУ за проявленный интерес к работе и ценные замечания.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ГЛАВА 1. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.

Объекты исследования представлены почвами природных и антропогенных ландшафтов. Природные ландшафты характеризуют почвы разных типов, сформированные на различных почвообразующих породах. Их перечень включает: 1) Al-Fe-гумусовые подзолы Кольского полуострова; 2) обыкновенные черноземы Ростовской области; 3) дерново-карбонатные почвы Краснодарского края; 4) обыкновенные черноземы предгорий Алтая; 4) дерново-карбонатные почвы Восточно-Казахстанской области.

При анализе влияния природных факторов на состояние мышьяка рассматривались также почвы Московской, Тульской, Донецкой областей, которые служили контрольными вариантами при исследовании почв антропогенных ландшафтов.

В работе были исследованы техногенные почвы с целью выявления влияния разных видов антропогенного воздействия: 1) аэрозольных выбросов предприятий цветной металлургии в комплексе с предприятиями энергетики и машиностроения (подзолы Кольского полуострова, подвергающиеся воздействию медно-никелевого комбината «Североникель», обыкновенные черноземы и дерново-карбонатные почвы Восточно-Казахстанской области – Иртышского медеплавильного завода (ИМЗ) и ТЭЦ пос. Глубокое и свинцово-цинкового комбината (СЦК), Ульбинского металлургического завода (УМЗ) и ТЭЦ-1 г. Усть-Каменогорск, соответственно); 2) применения фосфорных удобрений (дерново-подзолистые почвы УОПЭЦ МГУ «Чашниково» Московской области; 3) аэрозольных выбросов предприятия черной металлургии (серые лесные почвы Тульской области территории, прилегающей к заводу «Тулачермет»); 4) аэрозольных выбросов ртутного комбината (обыкновенные черноземы Донецкой области территории, прилегающей к комбинату «Никитртуть»).

Образцы почв отобраны в полевые сезоны 1999-2003 гг.

Приведена характеристика физико-географических условий, почвообразующих пород и почв районов исследования.

ГЛАВА 2. ИЗУЧЕННОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВАХ.

Проведен критический анализ литературных данных о составе соединений микроэлементов в почвах, их свойствах, механизмах удерживания и влияющих на них факторов. Соединения микроэлементов в почвах представле-

ны подвижными (неспецифически и специфически сорбированные ионы, легкорастворимые соли) и прочносвязанными формами (соединения, связанные с (гидро)оксидами Fe, Al, Mn, органическими веществами, карбонатами, глинистыми и первичными минералами). В литературе имеются сведения о фракционном составе микроэлементов в почвах разных регионов, но закономерности их формирования не выявлены. Обобщение данных требует пристального внимания к методам анализа, т.к. они не стандартизованы. Это определило первую задачу работы: критический анализ применяемых методов определения содержания мышьяка и его соединений в почвах, разработка методов, обеспечивающих получение адекватной информации.

ГЛАВА 3. МЕТОДИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ.

3.1. Общие методы анализа. Общие химические свойства почв (рН, содержания гумуса, карбонатов, несиликатных соединений железа) определялись общепринятыми методами (Воробьева, 1998).

3.2. Определение общего содержания As в почвах.

Проведено сравнение результатов химического определения общего содержания мышьяка в почвах после разложения почвенной пробы смесью кислот ($\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$ 3:1) и сплавлением с NaOH.

Установлено, что кислотное разложение не позволяет полностью перевести мышьяк в раствор (табл. 1). Незатронутым может оставаться до 80% элемента. Доказано, что сплавление с NaOH обеспечивает полноту разложения пробы.

Таблица 1

Сопоставление результатов определения общего содержания мышьяка (мг/кг) в почвенных пробах после их разложения сплавлением и смесью концентрированных HNO_3 и H_2SO_4 (P=0,95)

Образцы	Сплавление с NaOH	Разложение HNO_3 и H_2SO_4 (3:1)	Выборка, n	Аттестованное значение
ОСО САЧобП-01/1	$9,69 \pm 0,80$	$4,78 \pm 0,72$	7	6,20 (3,72-8,68)
Чернозем	$19,42 \pm 0,71$	$18,82 \pm 0,85$	5	-
Подзол	$51,25 \pm 1,99$	$10,90 \pm 1,85$	5	-

Проведена проверка влияния условий разложения почвы на результаты определения мышьяка. Дано описание предлагаемой методики разложения пробы.

3.3. Определение фракционного состава соединений мышьяка в почвах.

3.3.1. Подходы к фракционированию соединений микроэлементов в почвах.

Проведен анализ существующих схем фракционирования соединений микроэлементов в почвах (Тарновский, Социлина, 1963; Зырин и др., 1974; Любимова, 1979; Зырин, Титова, 1979; Baron, 1955; Le Rich, Weir, 1963; Kline, Rust, 1966; Grimme, 1967; Mc Laren, Crawford, 1973; Gatenhouse et al., 1977; Quy et al., 1978; Elsockary, 1979). Подвижные формы элемента экстрагируются по прочности (специфичности) связи с гвердой фазой, а прочносвязанные – по перечню компонентов почвы, в состав которых они входят. Для перевода в раствор неспецифически и специфически сорбированных ионов используют солевые растворы, для растворения карбонатов – разбавленные кислоты, для растворения (гидро)оксидов Fe, Al, Mn – восстановители; разрушение органических веществ почв осуществляют чаще всего путем их окисления $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ при нагревании или H_2O_2 в кислой среде; микроэлементы в составе почвенных минералов определяют либо как остаточную фракцию, либо после разложения остатка сплавлением или концентрированными кислотами (с участием HF).

3.3.2. Обзор методов определения соединений мышьяка в почвах.

Для фракционирования соединений мышьяка нередко применяют методы, в основу которых положена схема фракционирования соединений фосфора Чанга-Джексона (Chang, Jackson, 1957), либо ее модификации (Johnson, Hiltbold, 1969; Jacobs, 1970; Woolson, Axley, 1971; Woolson et al., 1973; Fassbender, Scekamp, 1976; Peterson, Corey, 1966). В России получила распространение модификация метода Чанга-Джексона, предложенная К.Е. Гинзбург и Л.С. Лебедевой (Гинзбург, Лебедева, 1971). Для фракционирования соединений мышьяка применяют также методы, предложенные для соединений металлов. Наиболее часто применяется схема фракционирования Тессьера (Tessier et al., 1979) и ее модификации (Kersten, Forstner, 1986; Li et al., 1995a; Li et al., 1995b). В последнее десятилетие появились схемы, разработанные специально для фракционирования соединений мышьяка в почвах (Manful, 1992; Brandstetter et al., 2000; Wenzel et al., 2001; Keon et al., 2001; Ильин, Конарбаева; 1995). Однако ни в одной из существующих схем не предусмотрено выделение соединений мышьяка, связанных с органическим веществом. Также отсутствует проверка селективности действия экстрагентов.

3.3.3. Обоснование, разработка и апробация предложенной схемы фракционирования соединений мышьяка в почвах.

При разработке схемы фракционирования соединений мышьяка была поставлена задача получения более адекватной информации о содержании трех групп его соединений, наиболее важных с экологической точки зрения: подвижных (специфически и неспецифически сорбированные арсенат-ионы, легкорастворимые арсенаты), прочносвязанных (трудно растворимые арсенаты и мышьяк в составе первичных и вторичных минералов) и осуществляющих взаимосвязь тех и других (соединения мышьяка, связанные с (гидро)оксидами Fe, Al, Mn и органическим веществом).

Для экстрагирования неспецифически сорбированных арсенат-ионов и легкорастворимых арсенатов использовали 1% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (рН 6,0-6,2). Для предотвращения переосаждения мышьяка в вытесняющий раствор добавляли молибдат аммония (1% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 0,25\% (\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, рН 5,5-6,0).

Специфически сорбированные арсенат-ионы экстрагировали 1 М $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Предполагается, что фосфат-ионы вытесняют в раствор арсенат-ионы из внутрисферных комплексных соединений на поверхности почвенных частиц (Manning, Goldberg, 1996).

В ряде схем фракционирования, в том числе и в схеме Гинзбург-Лебедевой, для выделения соединений мышьяка, связанных с (гидро)оксидами Fe, Al, Mn, используют вытяжку 0,1 н. NaOH. Мы ее для этой цели не использовали, т.к. экстрагент растворяет лишь 1-10% от содержания несиликатных форм железа в почве (табл. 2).

Таблица 2

Содержание Fe (мг/кг), экстрагируемого из почв вытяжками по схеме Гинзбург-Лебедевой (P=0,95; n =3)

Почва, горизонт	Сод-е Fe в сисл.	Экстрагируемое Fe				
		1% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1 н. $\text{CH}_3\text{COONH}_4 + \text{CH}_3\text{COOH}$	0,5 н. NH_4F	0,1 н. NaOH	0,5 н. H_2SO_4
Подзол, В	4100	12 ± 8	16 ± 6	388 ± 58	313 ± 33	69 ± 20
Дерново-подзолистая, А _п А _к	6300	35 ± 10	33 ± 13	200 ± 33	85 ± 37	1730 ± 593
Чернозем, А ₁	11600	27 ± 11	10 ± 4	255 ± 90	210 ± 49	576 ± 100

Вытяжка 0,5 н. NH_4F , предназначенная для извлечения несиликатных форм алюминия, не растворяет их полностью (Wenzel et al., 2001), но существенно затрагивает некоторые соединения железа (табл. 2). Поэтому вытяжка 0,5 н. NH_4F исключена нами из схемы фракционирования.

Для определения соединений мышьяка, удерживаемых свободными соединениями Fe, Al, Mn, применена вытяжка Мера-Джексона (0,5 М $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ + 1 М NaHCO_3 + 0,13 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с pH 7,3). Возможными ее недостатками могут быть частичное разрушение вторичных минералов и неполное разрушение магнетита и гематита (Водяницкий, 2003). Существовала опасность перехода в эту вытяжку органических веществ почвы. Для проверки этого в трех образцах почв (n=4) было сопоставлено количество Fe и $\text{C}_{\text{орг}}$, экстрагируемых раствором Мера-Джексона и 0,1 н. NaOH (табл. 3).

Однократная цитрат-дитионитовая вытяжка переводит в раствор основную часть несиликатных соединений железа и при этом относительно слабо затрагивает органические вещества: их содержание в вытяжке колеблется от 5 % от $\text{C}_{\text{орг}}$ в горизонте В подзола до 20 % от $\text{C}_{\text{орг}}$ в горизонте $\text{A}_{\text{пах}}$ дерново-подзолистой почвы. На этом основании вытяжка Мера-Джексона рекомендована для экстракции мышьяка, предположительно связанного с несиликатными соединениями Fe, Al, Mn.

Таблица 3

Сравнение содержания Fe и $\text{C}_{\text{орг}}$ в вытяжках Мера-Джексона и 0,1 н. NaOH из почв ($P=0,95$; $n=4$)

Почва, горизонт	Общее содержание $\text{C}_{\text{орг}}$	Общее содержание несиликатных соединений Fe, мг/кг	Вытяжка Мера-Джексона		0,1 н. NaOH	
			$\text{C}_{\text{орг}}$, мг/кг	Fe, мг/кг	$\text{C}_{\text{орг}}$, %	Fe, мг/кг
Подзол, В	1,16	4100	$0,07 \pm 0,02$	3735 ± 620	$1,07 \pm 0,32$	24 ± 11
Дерново-подзолистая, $\text{A}_{\text{пах}}$	1,24	6300	$0,24 \pm 0,03$	5289 ± 673	$0,81 \pm 0,22$	500 ± 265
Чернозем, A_1	6,14	11600	$1,01 \pm 0,39$	9712 ± 1107	$5,00 \pm 0,71$	989 ± 57

Для извлечения соединений элемента, связанных с органическими веществами, была использована однократная вытяжка 0,1 н. NaOH. Табл. 4 показывает, что она достаточно полно растворяет органические вещества: (65-90 % $\text{C}_{\text{орг}}$). Содержание железа в ней невелико: оно практически полностью переходит в предшествующую вытяжку Мера-Джексона.

От часто используемой при определении микроэлементов в составе органического вещества почв обработки H_2O_2 отказались, так как в последующую вытяжку (обычно 1 н. $\text{CH}_3\text{COONH}_4$) переходит железо, что снижает ее селективность (табл. 4).

Для выделения трудно растворимых арсенатов и соединений мышьяка, связанных с карбонатами, была использована вытяжка 1 н. HNO_3 .

Таблица 4

Содержание Fe (мг/кг) в вытяжке 1 н. $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ после предварительной обработки почвенных проб 30% H_2O_2 ($P=0,95$; $n=3$)

Почва: горизонт			
Подзол, А ₂	Подзол, В	Чернозем, А ₁	Чернозем, В
145 ± 41	178 ± 49	211 ± 24	425 ± 227

Мышьяк в составе минералов представляет остаточную фракцию, не переходящую в вытяжки. Оценить ее можно по разнице между общим количеством элемента и суммарным содержанием его соединений, выделенных предшествующими вытяжками. Правильность полученного результата подтверждается путем прямого анализа остаточной фракции после ее сплавления. Различия не превышают 10-20%.

Таким образом, предложенная нами схема фракционирования почвенных соединений мышьяка имеет вид, приведенный в табл. 5.

Таблица 5

Схема последовательного фракционирования почвенных соединений мышьяка

Реагент	Фракция As	Условия
1% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 0,25% $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, pH 5,5-6,0	Неспецифически сорбированные арсенат-ионы, легкорастворимые арсенаты	Почва : раствор = 1:50, 4 ч взбалтывание, 10 мин центрифугирование (4000 об/мин)
1 M $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, pH 5,5-6,0	Специфически сорбированные арсенат-ионы	Почва : раствор = 1:50, 4 ч взбалтывание, 10 мин центрифугирование (4000 об/мин)
0,5 M $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 1 M NaHCO_3 + 0,13 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Мышьяк, связанный с (гидро)оксидами Fe, Al и Mn	Почва : раствор = 1:50, 15 мин на водяной бане (85°C), 10 мин центрифугирование
0,1 н. NaOH	Мышьяк, связанный с органическими веществами	Почва : раствор = 1:50, 2 ч взбалтывание, 20 ч настаивание, 10 мин центрифугирование, промывание дистиллированной водой
1 н. HNO_3	Мышьяк, связанный с карбонатами, трудно растворимые арсенаты	Почва : раствор = 1:50, 1 ч взбалтывание, 10 мин центрифугирование, промывание дистиллированной водой
конц. HF + H_2SO_4 (или сплавление с NaOH)	Мышьяк в структуре почвенных минералов	Выпаривание на водяной бане (85°C), растворение остатка в 1 н. HNO_3

Кроме того, содержание подвижных соединений мышьяка определяли в составе вытяжек Кирсанова (0,2 н. HCl) и Мачигина (1% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$), соответственно, из кислых и карбонатных почв.

3.4. Модельный эксперимент по динамической десорбции мышьяка из почвы.

Для оценки прочности связи мышьяка с компонентами почвы был проведен эксперимент по промыванию образцов загрязненного обыкновенного чернозема различными экстрагентами: дистиллированной водой, 1% раствором сульфата аммония и реактивом Тамма.

3.5. Аналитическое определение содержания мышьяка.

Проведен обзор аналитических методов определения содержания мышьяка. Наилучшим сочетанием чувствительности, воспроизводимости и экспрессности характеризуется метод ААС с электротермическим атомизатором (ЭТА) и метод АЭС (ICP). Для определения содержания мышьяка был выбран метод ААС с ЭТА и коррекцией фона, основанной на эффекте Зеемана (спектрофотометр модели ИТАСНІ 180-80; длина волны 193,7 нм; ширина щели 2,6 нм; сила тока 17,5 мА). Для проверки возможности использования атомно-абсорбционного определения мышьяка после сплавления почвы с NaOH было проведено определение содержания элемента в стандартном образце, образцах гумусового горизонта чернозема и элювиального горизонта подзола, как после их сплавления, так и после кислотного разложения (табл. 6).

Таблица 6

Определение мышьяка методом ААС после сплавления проб почвы с NaOH и их разложения смесью концентрированных HNO₃ и H₂SO₄ (P=0,95; n=7)

Образец	As после сплавления, мг/кг	As после кислотного разложения, мг/кг	Аттестованное значение As, мг/кг
СОС САЧобП-01/1	9,71 ± 1,41	4,44 ± 0,41	6,20 (3,72-8,68)
Чернозем	19,35 ± 1,68	19,11 ± 1,45	-
Подзол	54,90 ± 6,5	9,78 ± 1,12	-

Установлено удовлетворительное соответствие результатов полученных химическим (табл. 1) и атомно-абсорбционным методом (табл. 6). Установлено влияние состава раствора, в котором растворяли плавл. При растворении плава в 1% HCl велико мешающее влияние фона, которое снижается при растворении плава в 1% HNO₃.

ГЛАВА 4. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ МЫШЬЯКА В ПОЧВАХ ПРИРОДНЫХ ЛАНДШАФТОВ.

Общий уровень содержания мышьяка в почвах определяется его содержанием в почвообразующих породах, что справедливо для всех химических элементов. На основании обобщения собственных экспериментальных и литературных данных об общем содержании мышьяка в почвах с учетом методов разложения пробы (Ведина, 1979; Карпова, 1986; Ильин, 1992; Мальгин и др. 1993; Ильин, Конарбаева, 1995 и др.) предложена следующая группировка почв:

- 1) почвы с содержанием элемента < 10 мг/кг, развитые на покровных суглинках (например, почвы Русской равнины)
- 2) почвы с содержанием элемента 10-40 мг/кг, развитые на элюводелювии древних магматических и метаморфических пород, возможно перекрытом осадочными отложениями разного происхождения (например, почвы юга Западной Сибири, Восточного Казахстана, Предкавказья)
- 3) почвы биогеохимических провинций с содержанием мышьяка > 40 мг/кг, развитые на продуктах выветривания коренных пород, испытывающих влияние рассеянного рудопроявления (например, почвы Кольского полуострова, ртутных и полиметаллических месторождений Алтая, Донбасса).

ГЛАВА 5. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА СОЕДИНЕНИЙ МЫШЬЯКА В ПОЧВАХ.

5.1. Группировка почв по соотношению соединений мышьяка.

На основании собственных экспериментальных и обобщенных литературных данных о фракционном составе соединений микроэлементов (Зырин и др., 1979; Зырин, Титова, 1979; Никифорова, Безрукова, 1979; Shuman, 1980; Решетников, 1985; Шиббаева, 1990; Филатова, 1992; Ma, Uren, 1997; Krishnamurti, Naidu, 2000; Adriano, 2001; Li et al., 2001; Переломов, Пинский, 2003; Li et al., 2003) и мышьяка в том числе (с учетом методов фракционирования и селективности использованных экстрагентов) предложена следующая группировка почв по соотношению соединений мышьяка: 1) Группа почв с ведущей ролью литогенного фактора, т.е. с преобладанием мышьяка в составе минералов; 2) Группа почв с ведущей ролью педогенного фактора, т.е. с преобладанием соединений мышьяка, связанных с (гидро)оксидами Fe, Al, Mn: а) Почвы с нормальным содержанием подвижных форм мышьяка ($< 10\%$ от общего содержа-

ния); б) Почвы с повышенным содержанием подвижных форм мышьяка (>10% от общего содержания).

5.2. Фракционный состав соединений мышьяка в почвах с ведущей ролью литогенного фактора.

Эта группа представлена почвами, в составе которых сохранилось большое количество устойчивых к выветриванию первичных минералов, а именно подзолами Кольского полуострова, черноземами Алтая и Донбасса. В этих почвах отмечено высокое общее содержание мышьяка: соответственно, 50-65, 55-65 и 100-150 мг/кг. Некоторые химические свойства почв приведены в табл. 7. Фракционный состав соединений мышьяка показан в табл. 8.

Таблица 7

Химические свойства исследованных почв с ведущей ролью литогенного фактора

Почва	Горизонт (см)	pH_{ц.о}	C_{орг}, %	Fe_{дв}сил, %	CO₂дв_{ар}, %
<i>Al-Fe-гумусовый подзол (Кольский п-ов)</i>	A ₀ (0-2)	3,8	46,20	-	-
	A ₂ (2-11)	4,2	0,90	0,05	-
	B (11-37)	5,2	1,16	0,41	-
	C (37-64)	6,0	0,32	0,20	-
<i>Обыкновенный среднесуглинистый чернозем полиметаллического месторождения (Алтай)</i>	A ₁ (0-33)	7,2	3,82	2,03	0,00
	AB (33-64)	7,6	2,15	1,45	0,00
	B (64-105)	7,9	0,95	1,94	0,34
	BC (105-140)	8,0	0,33	6,29	1,27
	CD (140-172)	8,3	-	-	4,21
<i>Обыкновенный среднесуглинистый чернозем ртутного месторождения (Донбасс)</i>	A ₁ (0-20)	5,9	6,74	3,69	-
	A ₁ (20-42)	6,7	4,14	3,82	-
	AB (42-66)	7,2	3,48	3,57	-
	B (66-100)	8,0	2,90	3,70	-
	B (100-133)	8,0	2,20	3,83	-
	C (133-153)	8,5	1,37	4,25	-

Состояние мышьяка в почвах этой группы определяется устойчивыми первичными минералами. Доля элемента в их составе всегда больше половины от его общего содержания и достигает 95%.

Первичные минералы этих почв содержат мышьяк в больших количествах либо в своей структуре, либо как примесь. Например, в подзолах Кольского полуострова доля рудных минералов, в основном, сульфидного характера достигает 33%. Многие из них содержат мышьяк, как элемент-халькофил. Черно-

зем Алтайского края развит непосредственно на рудной жиле с высоким содержанием сульфидных минералов.

Исследуемые черноземы Донбасса развиты на породах ртутного месторождения, содержащих большое количество минералов-концентраторов мышьяка: реальгара, аурипигмента и др. С этими особенностями почвообразующих пород и связано высокое содержание мышьяка в почвах с ведущей ролью литогенного фактора (50-900 мг/кг).

Таблица 8

Соединения мышьяка в почвах с ведущей ролью литогенного фактора

Почва	Горизонт (см)	Общ. мышьяк	подвижный	Фракционный состав соединений As, мг/кг (%)					
				I	II	III	IV	V	VI
Подзол (Кольский п-ов)	A ₀ (0-2)	2,5	0,2	-	-	-	-	-	-
	A ₂ (2-11)	51	0,2	0,1 (<1)	0,2 (<1)	7,9 (16)	0,7 (1)	0,1 (<1)	41,1 (81)
	B (11-37)	62	0,3	0,1 (<1)	0,1 (<1)	8,4 (15)	0,8 (1)	0,1 (<1)	52,5 (85)
	C (37-64)	62	0,2	0,1 (<1)	0,1 (<1)	7,5 (12)	0,4 (<1)	0,2 (<1)	53,7 (87)
Чернозем (Алтай)	A ₁ (0-33)	112	0,1	0,3 (<1)	0,1 (<1)	34 (48)	6,9 (6)	0,4 (<1)	51 (46)
	AB (33-64)	176	0,1	0,0 (<1)	0,1 (<1)	60 (34)	5,8 (3)	0,2 (<1)	110 (63)
	B (64-105)	184	0,2	0,1 (<1)	0,2 (<1)	64 (35)	11,3 (6)	0,5 (<1)	108 (59)
	BC (105-140)	304	0,1	0,1 (<1)	0,2 (<1)	52 (17)	17,6 (6)	0,9 (<1)	233 (77)
	CD (140-172)	818	0,2	0,1 (<1)	0,2 (<1)	48 (6)	11,4 (1)	2,2 (<1)	756 (92)
Чернозем (Донбасс)	A ₁ (0-20)	58	0,3	0,2 (<1)	0,2 (<1)	25,5 (44)	2,2 (4)	0,2 (<1)	29,9 (51)
	A ₁ (20-42)	60	0,3	0,1 (<1)	0,2 (<1)	29,1 (49)	4,3 (7)	0,1 (<1)	26,0 (44)
	AB (42-66)	59	0,4	0,2 (<1)	0,2 (<1)	27,6 (47)	2,0 (3)	0,2 (<1)	28,8 (49)
	B (66-100)	64	0,5	0,4 (<1)	0,2 (<1)	25,4 (40)	1,6 (3)	0,3 (<1)	36,4 (57)
	B (100-133)	62	0,4	0,1 (<1)	0,2 (<1)	24,5 (39)	0,4 (<1)	0,2 (<1)	36,9 (59)
	C (133-153)	67	0,3	0,1 (<1)	0,1 (<1)	17,2 (26)	0,4 (<1)	0,2 (<1)	48,9 (73)

I – Неспецифически сорбированные арсенат-ионы, легкорастворимые арсенаты

II – Специфически сорбированные арсенат-ионы

III – Мышьяк, связанный с (гидро)оксидами Fe, Al и Mn

IV – Мышьяк, связанный с органическими веществами

V – Мышьяк, связанный с карбонатами, трудно растворимые арсенаты

VI – Мышьяк в структуре почвенных минералов

При высоком общем содержании мышьяка почвы районов рудопроявления характеризуются низкой подвижностью элемента. Доля подвижных форм

мышьяка не превышает 1% от его общего содержания. Вызвано это тем, что почвы характеризуются невысоким содержанием соединений мышьяка, связанных с (гидро)оксидами Fe, Al, Mn и органическим веществом, а именно они регулируют содержание подвижных форм элемента.

В пределах данной группы почвы различаются по содержанию соединений мышьяка, связанных с (гидро)оксидами Fe, Al, Mn. Их доля в подзолах Кольского полуострова не превышает 15-16%, а в черноземах Алтая и Донбасса может достигать 40-45%, что связано с различиями в условиях почвообразования и выветривания.

При отсутствии литогенной неоднородности и преобладании мышьяка в составе первичных минералов распределение элемента по почвенному профилю относительно равномерно. Профильную дифференциацию можно проследить только для соединений элемента с (гидро)оксидами Fe, Al, Mn в подзолах Кольского полуострова.

Резюмируя вышеизложенное, можно сказать, что, несмотря на высокое общее содержание элемента в группе почв с ведущей ролью литогенного фактора, мышьяк в них инертен.

5.3. Фракционный состав соединений мышьяка с ведущей ролью педогенного фактора.

В группу входит большинство почв, развитых на хорошо выветрелых породах (покровные и лессовидные суглинки, древние коры выветривания), где доля соединений мышьяка, связанных с (гидро)оксидами Fe, Al, Mn, превышает 50% от его общего содержания. В этой группе выделяются 2 подгруппы: 1) почвы с нормальным содержанием подвижных соединений мышьяка (<10% от общего содержания); 2) почвы с повышенным содержанием подвижных соединений мышьяка (>10% от общего содержания).

5.3.1. Почвы с нормальным содержанием подвижных соединений мышьяка.

Первая подгруппа представлена зрелыми почвами ландшафтов с нормальной геохимической обстановкой, а именно дерново-подзолистыми почвами Московской области, серыми лесными почвами Тульской области, обыкновенным черноземом Ростовской области. Химические свойства почв приведены в табл. 9. Общее содержание мышьяка в этих почвах колеблется от 2 до 20 мг/кг и зависит от состава почвообразующих пород.

В автоморфных ландшафтах Русской равнины в качестве почвообразующих пород широко распространены покровные суглинки. Невысокое содержание микроэлементов в развитых на покровных суглинках почвах было отмечено А.П. Виноградовым (1957). Мышьяк в данном случае не является исключением. В дерново-подзолистых почвах его содержание составляет 2-4 мг/кг. В серых лесных почвах оно выше – 5-8 мг/кг (табл. 10).

Таблица 9

Химические свойства почв с ведущей ролью педогенного фактора и нормальным содержанием подвижного мышьяка

Почва	Горизонт (см)	pH _{н.о}	Сорг, %	Fe _{д.св.} , %
<i>Дерново-подзолистая (УОПЭЦ «Чашниково», Московская обл.)</i>	A _п A _х (0-25)	6,3	1,24	0,63
	A ₂ B (25-43)	5,8	0,36	0,49
	B (43-102)	5,3	0,45	0,70
	C (102-130)	5,1	-	0,65
<i>Светло серая лесная (ГСО «Тульский плодотомник», Тульская обл.)</i>	A _п A _х (0-25)	7,2	2,32	0,53
	A ₁ (25-32)	7,1	2,01	0,55
	A ₁ A ₂ (32-41)	7,0	1,53	0,49
	A ₂ B (41-67)	6,8	1,06	0,50
	B (67-100)	6,9	0,56	0,58
	BC (100-130)	6,9	-	0,56
	C (130-142)	6,7	-	0,56
<i>Обыкновенный чернозем (залежный участок, Ростовская обл.)</i>	A ₁ (0-24)	7,6	6,14	1,43
	B ₁ (24-65)	8,1	2,94	1,12
	B ₂ (65-122)	8,0	2,45	1,17

Относительно высокое содержание элемента в обыкновенном черноземе – 18-19 мг/кг связано с влиянием на почвообразующие породы геохимических провинций Донбасса и Кавказа, а также с высокой гумусированностью и тяжелым гранулометрическим составом почвы. А.П. Виноградов (1957) отмечал рост содержания мышьяка в зональном ряду почв с севера на юг, что связывал с увеличением содержания гумуса.

Ведущую роль в поведении мышьяка в почвах этой группы играют несиликатные соединения Fe, Al, Mn (табл. 10).

Доля связанных с ними соединений элемента всегда больше половины его общего содержания и достигает 80%. Такая особенность характерна как для кислых, так и для карбонатных почв. Именно эта фракция определяет профильную дифференциацию элемента.

Соединений элемента, связанных с органическим веществом, во всех случаях в 4-7 раз меньше, чем связанных с несиликатными формами Fe, Al, Mn.

В связи с этим заметной роли в поведении мышьяка они не играют. Однако выявлено увеличение доли этих соединений в ряду почв с севера на юг, Вероятно, это связано с ростом содержания гумуса и отношения $C_{ГК}:C_{Фк}$.

Содержание подвижных форм мышьяка в почвах этой подгруппы мало и не превышает 10% от общего содержания элемента, что обусловлено его прочным удерживанием (гидро)оксидами Fe, Al, Mn и, в меньшей степени, гумусом.

Таблица 10

Соединения мышьяка в почвах с ведущей ролью педогенного фактора и нормальным содержанием подвижного мышьяка

Почва	Горизонт (см)	As общ., мг/кг	As подвиж., мг/кг	Фракционный состав соединений As, мг/кг (% от общего содержания)					
				I	II	III	IV	V	VI
Дерново-подзолистая (Московская обл.)	A ₁ A _х (0-25)	3,1	0,2	0,1 (3)	0,2 (7)	2,1 (68)	0,3 (10)	0,3 (10)	0,1 (3)
	A ₂ B (25-43)	2,9	0,2	0,2 (7)	0,1 (3)	2,2 (76)	0,2 (7)	0,2 (7)	0,1 (3)
	B (43-102)	4,8	0,3	0,2 (4)	0,2 (4)	3,6 (75)	0,2 (4)	0,4 (8)	0,2 (4)
	C (102-130)	3,3	0,2	0,2 (6)	0,1 (3)	2,3 (70)	0,1 (3)	0,3 (9)	0,3 (9)
Светло-серая лесная (Тульская обл.)	A ₁ A _х (0-25)	5,5	0,3	0,2 (4)	0,2 (4)	3,7 (67)	0,7 (13)	0,3 (6)	0,4 (7)
	A ₁ (25-32)	5,1	0,2	0,2 (4)	0,1 (2)	3,3 (65)	0,7 (14)	0,4 (8)	0,4 (8)
	A ₁ A ₂ (32-41)	4,4	0,1	0,1 (2)	0,2 (5)	3,0 (68)	0,5 (11)	0,2 (5)	0,4 (9)
	A ₂ B (41-67)	6,4	0,2	0,2 (3)	0,1 (2)	4,9 (77)	0,5 (8)	0,3 (5)	0,4 (6)
	B (67-100)	7,5	0,2	0,1 (1)	0,1 (1)	5,2 (69)	0,7 (9)	0,6 (8)	0,7 (9)
	BC (100-130)	6,2	0,2	0,2 (3)	0,1 (2)	4,5 (73)	0,4 (7)	0,4 (7)	0,6 (10)
Чернозем (Ростовская обл.)	A ₁ (0-24)	19,4	1,0	0,6 (3)	0,7 (4)	14,5 (75)	3,4 (18)	0,1 (<1)	0,1 (<1)
	B ₁ (24-65)	19,2	0,9	0,7 (4)	0,7 (4)	14,3 (75)	1,9 (10)	0,2 (1)	1,4 (7)
	B ₂ (65-122)	18,2	0,9	0,6 (3)	0,9 (5)	14,0 (77)	1,4 (8)	0,1 (<1)	1,2 (7)

Обозначения как в табл 8

Таким образом, для зрелых почв, развитых на хорошо выветрелых породах характерно преобладание мышьяка, связанного с (гидро)оксидами Fe, Al и Mn, вне зависимости от условий почвообразования.

5.3.2. Почвы с повышенной подвижностью мышьяка.

В эту подгруппу входят почвы с долей подвижных соединений мышьяка, превышающей 10% от общего содержания. Они представлены дерново-

карбонатными почвами Краснодарского края и Восточно-Казахстанской области. Некоторые химические свойства этих почв приведены в табл. 11. Общее содержание мышьяка в дерново-карбонатных почвах Краснодарского края и Восточно-Казахстанской области колеблется от 7-11 до 14-21 мг/кг.

Таблица 11

Химические свойства почв с повышенной подвижностью мышьяка

Почва	Горизонт (см)	pH _{вод}	Сорг, %	Fe _{дсиль} , %	СО ₂ карб, %
<i>Дерново-карбонатная (Краснодарский край)</i>	A _d (0-11)	7,0	4,83	1,02	0,00
	B (11-32)	7,5	1,71	0,75	0,00
	C (32-41)	8,2	0,63	0,44	3,25
<i>Дерново-карбонатная (Восточно-Казахстанская обл.)</i>	A _d (0-8)	6,0	2,30	1,86	0,00
	A ₁ (8-29)	6,1	1,90	1,50	0,00
	B ₁ (29-44)	6,6	0,22	1,09	0,13
	B ₂ (44-72)	7,6	0,18	0,98	1,61
	C (72-82)	7,6	0,10	0,73	2,49

Во фракционном составе преобладают соединения мышьяка, связанные с несиликатными формами Fe, Al, Mn (50-60%), что, как уже отмечалось, является характерной особенностью группы почв с ведущей ролью педогенного фактора (табл. 12). Заметную роль играет также органическое вещество, удерживающее до 12% элемента в гумусовых горизонтах.

Доля подвижных соединений мышьяка в дерново-карбонатных почвах составляет 16-21% от общего содержания элемента, что значительно выше, чем в почвах предыдущей подгруппы. Выявлены зависимости подвижности мышьяка от содержания гумуса и несиликатных форм железа. Однако эти факторы по-разному проявляют себя в почве Краснодарского края и в почве Восточного Казахстана. Если в первом случае увеличение содержания гумуса и несиликатного железа приводит к росту подвижности мышьяка, то во втором – к снижению. Вероятно, это связано с различиями в групповых составах гумуса и железа.

Повышенная подвижность элемента в дерново-карбонатных почвах, по видимому, связана с высокой интенсивностью биологического круговорота веществ и специфическими условиями формирования гумуса: значительной долей (от массы травянистых растений) глубоко проникающих корней, их высокой зольностью, активностью процессов их разложения, кратким жизненным циклом травянистых растений (Вильямс, 1939; Тюрин, 1937; Тюрин, 1949). Гумус, образующийся в этих условиях, характеризуется накоплением фульвокис-

лот, химическая активность которых обусловлена большим количеством функциональных групп (Орлов, 1992). Кальций элювия карбонатных пород способствует формированию реакции среды, близкой к нейтральной, и аккумуляции гумуса. Быстрое разложение органических остатков сопровождается образованием окисленных минеральных соединений, в том числе несиликатных форм Fe, Al, Mn (Ковда, 1973). Все эти факторы ведут к формированию высокодисперсных образований с высокой емкостью поглощения, значительными запасами подвижных соединений различных химических элементов и способствуют, в том числе, накоплению подвижных арсенатов.

Таблица 12

Соединения мышьяка в почвах с ведущей ролью педогенного фактора и повышенной подвижностью мышьяка

Почва	Горизонт (см)	As общ., мг/кг	As подвиж., мг/кг	Фракционный состав соединений As, мг/кг (% от общего содержания)					
				I	II	III	IV	V	VI
Дерново-карбонатная (Краснодарский край)	A _d (0-11)	10,3	2,1	0,9 (9)	1,0 (10)	6,1 (59)	1,2 (12)	0,6 (6)	0,6 (6)
	B (11-32)	7,5	1,5	0,9 (12)	0,5 (7)	3,8 (51)	0,8 (11)	0,9 (12)	0,6 (8)
	C (32-41)	6,7	1,4	0,7 (10)	0,5 (8)	3,8 (57)	0,2 (3)	0,8 (12)	0,7 (10)
Дерново-карбонатная (Восточно-Казхастанская обл.)	A _d (0-8)	15,9	2,3	1,2 (8)	1,4 (9)	9,2 (58)	1,9 (12)	0,5 (3)	1,7 (11)
	A ₁ (8-29)	14,5	1,9	1,0 (7)	1,5 (10)	8,7 (60)	1,1 (8)	0,4 (3)	1,6 (11)
	B ₁ (29-44)	16,0	2,8	1,8 (11)	1,4 (9)	9,2 (58)	1,0 (6)	0,8 (5)	1,8 (11)
	B ₂ (44-72)	20,8	2,8	1,5 (7)	2,0 (10)	12,4 (60)	0,7 (3)	1,3 (6)	2,9 (14)
	C (72-82)	19,5	3,2	1,7 (9)	2,1 (11)	11,6 (60)	0,4 (2)	1,3 (7)	2,4 (12)

Обозначения как в табл. 8

Таким образом, для всех почв этой группы (обеих подгрупп) характерно невысокое общес содержание элемента (3-20 мг/кг); преобладание во фракционном составе соединений мышьяка, связанных с (гидро)оксидами Fe, Al, Mn (50-80% от общего содержания элемента), которые определяют его профильную дифференциацию в соответствии с типовой принадлежностью почв и элементарными почвообразовательными процессами в них.

ГЛАВА 6. ПОЧВЫ АНТРОПОГЕННЫХ ЛАНДШАФТОВ.

6.1. Антропогенные источники загрязнения почв мышьяком. Изученность состояния элемента в загрязненных почвах (по литературным данным).

Описано значение мышьяка для живых организмов. Проведен обзор областей применения мышьяка в различных сферах производственной деятельно-

сти. Дан анализ сведений о фракционном составе соединений мышьяка в почвах антропогенных ландшафтов. Закономерностей изменения фракционного состава соединений элемента в техногенных почвах по сравнению с фоновыми не выявлено.

6.2. Общее содержание и фракционный состав соединений мышьяка в почвах, подвергающихся антропогенному воздействию.

В ходе нашего исследования были выявлены как почвы, претерпевшие существенные изменения состояния мышьяка, так и почвы, в которых различные виды антропогенной нагрузки не изменили содержания мышьяка и фракционный состав его соединений. Химические свойства почв антропогенных ландшафтов приведены в табл. 13.

6.2.1. Почвы антропогенных ландшафтов, претерпевшие существенные изменения состояния мышьяка.

Воздействие аэрозольных выбросов предприятий цветной металлургии и сопутствующих им предприятий энергетики и машиностроения привело к увеличению содержания мышьяка в верхних горизонтах подзолов Кольского полуострова, обыкновенных черноземов и дерново-карбонатных почв Восточного Казахстана в 3-20 раз (табл. 14). Подвижность элемента увеличилась в гораздо большей степени: в 10-60 раз. Несмотря на увеличение подвижности мышьяка, большая его часть закрепляется в верхних горизонтах прочно.

Одним из наиболее существенных изменений во фракционном составе соединений мышьяка стало усиление влияния органического вещества. Доля связанного с ним мышьяка возросла в 2-3 раза. В некоторых случаях, например, в дерново-карбонатной почве, соединения мышьяка, связанные с гумусом, в отличие от почв природных ландшафтов преобладают над соединениями элемента с (гидро)оксидами Fe, Al, Mn.

Содержание соединений мышьяка, связанных (гидро)оксидами Fe, Al, Mn относительно снижается. Но в большинстве случаев доминирование соединений мышьяка, удерживаемых несиликатными соединениями Fe, Al, Mn, сохраняется.

Итак, в загрязненных мышьяком техногенных почвах элемент аккумулируется в верхних горизонтах и преимущественно удерживается органическими веществами и несиликатными формами Fe, Al, Mn. Рост подвижности элемента в 3-6 раз превышает увеличение общего содержания мышьяка.

Химические свойства почв антропогенных ландшафтов

Почва	Горизонт	pH _{H₂O}	Сорг _г %	Fe _{ПЕСИЛ} %	СО _{2КАРБ} %
Подзол (Кольский п-ов)	A ₀ (0-7)	4,0	42,60	-	-
	A ₂ (7-10)	4,6	1,14	0,06	-
	B (10-15)	5,4	1,38	0,28	-
	C (15-52)	5,3	-	0,58	-
Дерново-подзолистая (Московская обл.)	A _{ПЛАХ} (0-25)	6,1	1,33	0,46	-
	A ₂ B (25-43)	5,7	0,40	0,44	-
	B (43-102)	5,2	0,42	0,69	-
	C (102-130)	5,2	-	0,60	-
Серая лесная (Тульская обл.)	A _{ПЛАХ} (0-19)	6,7	2,47	0,84	-
	A ₁ (19-36)	6,8	2,21	0,34	-
	A ₂ B (36-64)	6,7	1,55	0,58	-
	B (64-115)	6,8	0,74	0,66	-
	C (115-138)	6,7	-	0,62	-
Обыкновенный чернозем (Донбасс)	A ₁ (0-10 см)	7,7	4,70	3,71	-
	A ₁ (20-30 см)	7,7	6,89	3,95	-
	A ₁ (50-60 см)	7,3	3,77	4,36	-
	AB (66-77)	7,2	3,15	4,12	-
	B (77-104)	7,1	2,43	4,15	-
	CD (104-144)	7,6	1,52	3,88	-
Дерново-карбонатная (Восточный Казахстан)	A _d (0-6)	6,1	3,41	1,28	0,00
	A ₁ (6-36)	7,2	2,30	1,35	0,20
	B (36-48)	7,7	2,22	0,86	0,37
	C (48-75)	8,7	0,34	-	5,12
Обыкновенный чернозем (Восточный Казахстан)	A ₁ (0-9 см)	6,7	2,71	1,38	0,13
	A ₁ (9-20 см)	7,8	2,44	1,10	0,20
	A ₁ (20-32 см)	8,3	2,52	0,97	0,71
	AB (32-56)	8,3	2,20	0,59	1,41
	B ₁ (56-82)	8,4	1,18	0,29	3,31
	B ₂ (82-120)	8,5	0,56	0,34	3,76
	C (120-136)	8,5	-	-	3,90

6.2.2. Почвы антропогенных ландшафтов, в которых не выявлено существенных изменения состояния мышьяка.

Воздействие аэрозольных выбросов завода «Тулачермет» не привело к накоплению мышьяка в серых лесных почвах его окрестностей (табл. 14). Высокий уровень варьирования общего содержания мышьяка в обыкновенном черноземе Донбасса не позволил выявить изменения в состоянии элемента под воздействием выбросов завода «Никитруть». По сравнению с фоновой почвой соотношение соединений мышьяка по всему профилю осталось неизменным (табл. 14).

Общее содержание и фракционный состав соединений мышьяка в почвах антропогенных ландшафтов

Почва	Источник загрязнений	Горизонт (см)	As общ., мг/кг	As подвиж., мг/кг	Фракционный состав соединений As (мг/кг / % от общего содержания)					
					I	II	III	IV	V	VI
Подзол (Кольский п-ов)	Предприятие цветной металлургии	A ₀ (0-7)	11,8	2,8	-	-	-	-	-	-
		A ₂ (7-10)	55	0,2	0,2 (<1)	0,2 (<1)	7,1 (13)	0,8 (2)	0,2 (<1)	46,5 (85)
		B (10-15)	61	0,2	0,2 (<1)	0,1 (<1)	8,0 (13)	1,0 (2)	0,2 (<1)	51,5 (84)
		C (15-52)	64	0,1	0,1 (<1)	0,1 (<1)	8,2 (13)	0,5 (<1)	0,3 (<1)	54,8 (86)
Дерново-подзолистая (Московская обл.)	5-ти летнее применение суперфосфата	A _{плх} (0-25)	3,1	0,1	0,1 (3)	0,1 (3)	2,0 (65)	0,2 (7)	0,5 (16)	0,2 (7)
		A ₂ B (25-43)	2,9	0,2	0,1 (3)	0,1 (3)	2,0 (69)	0,2 (7)	0,3 (10)	0,2 (7)
		B (43-102)	5,0	0,3	0,4 (8)	0,1 (2)	3,7 (74)	0,3 (6)	0,3 (6)	0,2 (4)
		C (102-130)	3,4	0,2	0,2 (6)	0,2 (6)	2,5 (74)	0,1 (3)	0,2 (6)	0,2 (6)
Серая лесная (Тульская обл.)	Предприятие черной металлургии	A _{плх} (0-19)	6,7	0,2	0,2 (3)	0,1 (2)	5,2 (78)	0,6 (9)	0,4 (6)	0,2 (3)
		A ₁ (19-36)	5,4	0,3	0,2 (4)	0,1 (2)	4,0 (74)	0,5 (9)	0,4 (7)	0,2 (4)
		A ₂ B (36-64)	6,4	0,3	0,1 (2)	0,1 (2)	4,7 (73)	0,5 (8)	0,6 (9)	0,4 (6)
		B (64-115)	8,6	0,2	0,4 (5)	0,1 (1)	6,1 (71)	0,6 (7)	0,9 (11)	0,5 (6)
Обыкновенный чернозем (Донбасс)	Предприятие по добычке и переработке ртутных руд	C (115-138)	5,7	0,1	0,1 (2)	0,1 (2)	4,4 (77)	0,2 (4)	0,5 (9)	0,4 (7)
		A ₁ (0-10см)	63	-	0,4 (<1)	0,3 (<1)	33,0 (52)	5,5 (9)	0,4 (<1)	23,4 (37)
		A ₁ (20-30 см)	57	-	0,4 (<1)	0,4 (<1)	25,4 (45)	6,1 (11)	0,5 (<1)	24,2 (43)
		A ₁ (50-60 см)	57	-	0,3 (<1)	0,1 (<1)	25,9 (45)	5,5 (10)	0,2 (<1)	25,0 (44)
		AB (66-77)	60	-	0,4 (<1)	0,5 (<1)	26,5 (44)	4,3 (7)	0,7 (<1)	27,6 (46)
		B (77-104)	64	-	0,5 (<1)	0,9 (1)	27,6 (43)	2,6 (4)	0,7 (<1)	31,7 (50)
Дерново-карбонатная (Восточно-Казахстанская обл.)	Предприятия цветной металлургии, энергетика и машиностроения	CD (104-144)	63	-	0,5 (<1)	0,8 (1)	26,1 (41)	0,8 (1)	1,0 (2)	33,8 (54)
		A _d (0-6)	80	22	17,1 (22)	10,8 (14)	19,5 (24)	25,7 (32)	1,4 (2)	5,5 (7)
		A ₁ (6-36)	17,2	2,1	1,7 (10)	1,3 (8)	9,9 (58)	2,8 (16)	0,8 (5)	0,7 (4)
		B (36-48)	16,8	2,4	1,2 (7)	1,5 (9)	10,2 (61)	2,0 (12)	1,1 (7)	0,8 (5)
Обыкновенный чернозем (Восточно-Казахстанская обл.)	Предприятия цветной металлургии и энергетика	C (48-75)	17,1	2,9	1,7 (10)	1,6 (9)	10,4 (61)	1,3 (8)	1,4 (8)	0,7 (4)
		A ₁ (0-9 см)	357	34	54,0 (15)	42,9 (12)	182,7 (51)	31,0 (9)	30,0 (8)	16,4 (5)
		A ₁ (9-20 см)	49	8,2	6,0 (12)	1,0 (2)	29,7 (61)	8,5 (17)	1,2 (2)	2,6 (5)
		A ₁ (20-32 см)	17	1,5	1,0 (6)	0,3 (2)	13,3 (78)	1,3 (8)	0,5 (3)	0,6 (4)
		AB (32-56)	22	1,5	0,8 (4)	0,3 (1)	15,8 (63)	2,2 (10)	0,8 (2)	2,1 (10)
		B ₁ (56-82)	18	1,3	0,9 (5)	0,3 (2)	13,5 (75)	1,5 (8)	0,7 (4)	1,1 (6)
		B ₂ (82-120)	18	1,2	1,2 (7)	0,2 (1)	13,0 (72)	1,0 (6)	1,1 (6)	1,5 (8)
C (120-136)	17	1,4	1,1 (7)	0,1 (<1)	13,2 (78)	0,2 (1)	1,8 (11)	0,6 (4)		

Обозначения как в табл. 8

Пятилетнее применение простого суперфосфата на дерново-подзолистых почвах Московской области не привело к увеличению общего содержания мышьяка (табл. 14). Это обусловлено низким содержанием элемента в используемых удобрениях. По сравнению с контрольным участком не изменился и фракционный состав соединений мышьяка в почвах. Повышение подвижности элемента вследствие вытесняющего действия фосфат-ионов по отношению к арсенат-ионам, как правило, отмечается лишь в загрязненных почвах (Creger, Peryea, 1994; Alam et al., 2001).

6.3. Десорбция мышьяка из почвы различными экстрагентами в динамических условиях.

Промывание образца раствором Тамма показало, что уже после 3 последовательных экстракций было извлечено более 86% от содержания техногенно мышьяка (рис. 1). При сравнении результатов промывания и фракционирования



было выявлено, что оксалатным буфером оказались извлечены подвижные соединения элемента, его соединения, связанные с (гидро)оксидами Fe, Al, Mn и, частично, с органическим веществом почв. В дальнейшем концентрация мышьяка в элюате остается стабильно постоянной (0,03 мг/л или $4 \cdot 10^{-7}$ моль/л) и

предположительно соответствует растворимости в данном экстрагенте трудно растворимых соединений элемента. Динамику последовательной экстракции мышьяка на кривой выхода в вытяжку Тамма проследить не удастся.

За 70 последовательных обработок почвы 1% раствором сульфата аммония в раствор переведено около 40 мг/кг мышьяка, что почти соответствует содержанию подвижных арсенатов, переходящих в вытяжку 1% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ по методу Мачигина – 34 мг/кг. Но это почти в 2,5 раза меньше, чем суммарное содержание неспецифически и специфически сорбированных арсенат-ионов (97 мг/кг), определенных при последовательном фракционировании соединений мышьяка в почвах. Кривая аппроксимации десорбции мышьяка в последовательные экстракты описывается полиномиальным уравнением 6-ой степени и имеет волнообразную форму (рис. 2). Затухающие колебания концентрации

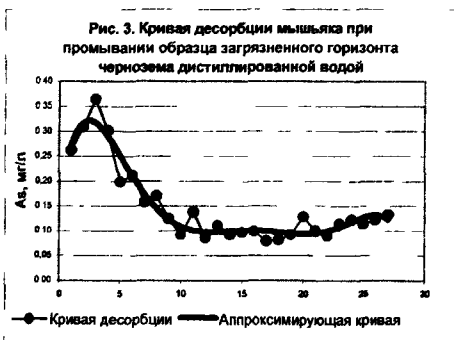
элемента происходят относительно некоторой средней концентрации (0,07 мг/л или 10^{-6} моль/л), которая, по-видимому, соответствует растворимости трудно растворимых соединений мышьяка в этом экстрагенте.



Суммарное содержание мышьяка в 27 последовательно полученных порциях фильтрата (за 8 суток), соответствующих первой волне на кривой аппроксимации составляет 17-18 мг/кг. Такое же содержание элемента соответствует второй волне, но на его извлечение потребовалось большее число экстракций (36) и

времени (21 сутки). Суммарное содержание мышьяка, десорбированного после 70 последовательных экстракций раствором сульфата аммония составило около 40% от содержания его подвижных соединений. Такое несоответствие мы связываем, во-первых, с различиями во взаимодействии экстрагента с почвой при фракционировании и динамической десорбции мышьяка; во-вторых, ресорбцией элемента, которая исключается при фракционировании вследствие добавления молибдата аммония (комплексообразователь). В отличие от рис. 1, характеризующего процесс растворения соединений мышьяка, рис. 2 описывает пред-

положительно кинетику микробиологической мобилизации подвижных органо-минеральных соединений элемента.



Вода оказывает еще более мягкое растворяющее действие на соединения мышьяка. В общих чертах кривая выхода элемента в раствор близка к вышеописанной, но выражена менее отчетливо (рис.

3). Кривая аппроксимации также описывается полиномиальным уравнением 6-ой степени. Выполживание кривой десорбции происходит на уровне концентраций 0,08-0,09 мг/л ($1,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л). Таким образом, растворимость трудно растворимых соединений мышьяка в воде не отличается от их растворимости в растворе 1% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Результаты десорбции мышьяка из загрязненных почв в динамических условиях могут быть использованы для рекомендации способа рекультивации загрязненных элементов почв путем вымывания его из загрязненной почвы.

ВЫВОДЫ.

- 1) Предложена схема фракционирования почвенных соединений мышьяка, На основе усовершенствования используемых методов предложены реагенты и условия последовательной экстракции неспецифически ($1\% (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) и специфически ($1 \text{ M NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) сорбированных арсенат-ионов, соединений мышьяка, связанных с несиликатными формами Fe, Al и Mn ($0,5 \text{ M Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{NaHCO}_3$), с органическими веществами почвы ($0,1 \text{ n. NaOH}$), карбонатами (1 n. HNO_3) и почвенными минералами (остаточная фракция).
- 2) На основании литературных и экспериментальных данных выделены три группы почв, различающиеся по общему содержанию мышьяка: 1) < 10 мг/кг, сформированные преимущественно на покровных суглинках (например, почвы Русской равнины); 2) $10-40$ мг/кг, развитые на элювиев-делювии древних магматических и метаморфических пород и лессовидных суглинках (например, почвы юга Западной Сибири, Восточного Казахстана, Предкавказья); 3) > 40 мг/кг, представленные почвами биогеохимических провинций, (например, почвы районов рудопоявления Кольского полуострова, ртутных и полиметаллических месторождений Алтая, Донбасса).
- 3) Выделено три группы почв по соотношению соединений мышьяка, образование которых обусловлено совместным действием литогенного и педогенного факторов.
- 4) К почвам с ведущей ролью литогенного фактора отнесены подзолы Кольского полуострова, обыкновенные черноземы Алтая и Донбасса, для которых характерны повышенный общий уровень содержания ($50-120$ мг/кг), высокая массовая доля элемента в составе первичных минералов ($50-95\%$ от общего содержания), отсутствие профильной дифференциации элемента.
- 5) В почвах с ведущей ролью педогенного фактора основная часть мышьяка ($50-80\%$ от общего содержания) удерживается несиликатными соединениями Fe, Al, Mn, обеспечивающими общее содержание ($3-20$ мг/кг) и профильную дифференциацию элемента. Среди них выделены почвы: 1) с нормальной подвижностью мышьяка (подвижных форм $< 10\%$ от общего содержания): дерново-подзолистые и серые лесные почвы на покровных суглинках, черноземы на лессовидных суглинках; 2) с повышенной подвижностью мышьяка (доля подвижных форм элемента $> 10\%$ от общего содержания): дерново-карбонатные почвы на элювии коренных пород Краснодарского края и Восточно-Казахстанской области.
- 6) В подзолах Кольского полуострова, обыкновенных черноземах и дерново-карбонатных почвах Восточного Казахстана, подверженных влиянию аэрозольных выбросов предприятий цветной металлургии и энергетики,

выявлено увеличение общего содержания мышьяка в верхних горизонтах в 3-20 раз, которое сопровождается увеличением подвижности элемента в 10-60 раз. Основная часть техногенного мышьяка удерживается несиликатными соединениями Fe, Al, Mn и органическим веществом почвы, чье значение резко усиливается по сравнению с почвами природных ландшафтов.

- 7) Не выявлено изменения состояния мышьяка в почвах под влиянием аэрозольных выбросов предприятия черной металлургии, ртутного комбината, а также 5-ти летнего применения фосфорных удобрений.
- 8) Опыты по динамической десорбции мышьяка водой и 1% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ помогли выявить волнообразный характер последовательного перевода в раствор подвижных форм элемента и практически полное извлечение вытяжкой Тамма соединений мышьяка, связанных с (гидро)оксидами Fe, Al, Mn и органическими веществами.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.

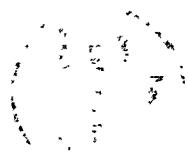
1. Аптикаев Р.С. Соединения мышьяка в подзолистых почвах природных и техногенных ландшафтов Кольского полуострова // Тезисы VI Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-99». Секция Почвоведение. 1999. Москва. с. 11-12.
2. Мотузова Г.В., Аптикаев Р.С., Карпова Е.А. Соединения мышьяка в загрязненных почвах // Тезисы докладов III Съезда Докучаевского общества почвоведов. Книга 1. 2000. Москва. с. 231-232.
3. Аптикаев Р.С., Карпова Е.А. Экогеохимические показатели состояния мышьяка в почвах // Материалы 3-й Российской биогеохимической школы. 2000. Новосибирск. с. 300.
4. Аптикаев Р.С. Роль полуторных оксидов в профилном распределении соединений мышьяка в некарбонатных почвах // Тезисы докладов Докучаевских молодежных чтений 2001 «Методологические проблемы современного почвоведения». 2001. Санкт-Петербург. с. 172.
5. Аптикаев Р.С. Использование фракционирования соединений мышьяка при оценке загрязнения почв // Тезисы докладов IX международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2002». Секция Почвоведение. 2001. Москва. с. 8.
6. Motuzova G., Karpova E., Aptikaev R. Forms of arsenic in soils of neutral and technogenic landscapes and their significance in environmental geochemistry // Abstracts of 5-th International Symposium on Environmental Geochemistry. 2000. Cape-Town. South Africa. p. 38.
7. Aptikaev R.S., Karpova E.A., Motuzova G.V. The Fractionation of As Species in Calcareous and Acid Soils // Abstracts of 15th International Symposium on Environmental Biogeochemistry. 2001. Wroclaw. Poland. p.56.
8. Аптикаев Р.С., Мотузова Г.В., Карпова Е.А. Соединения мышьяка в некарбонатных почвах // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 17. Почвоведение. 2002. №4. с. 25-31.
9. Аптикаев Р.С., Карпова Е.А., Мотузова Г.В. Мышьяк в Al-Fe-гумусовых подзолах Кольского полуострова: методические и экологические аспекты // Сборник тезисов Международной научной конференции «Современные проблемы загрязнения почв». 2004. Москва. с. 166-167.
10. Мотузова Г.В., Аптикаев Р.С., Карпова Е.А. Фракционирование почвенных соединений мышьяка // Почвоведение (в печати).

Тираж 100 экз. Заказ № 71
ООП МГУ

РНБ Русский фонд

2005-4

42851



07 MAR 2005

655