

ГЕАХІМІЯ
GEOCHEMISTRY

УДК: 504.53.054; 504.056:574; 502.58:574
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-338-348>

Поступила в редакцию 06.02.2018
Received 06.02.2018

Г. А. Соколик, С. В. Овсянникова, М. В. Попеня, Е. В. Войникова

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

**ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ ПОЧВЫ НА СОДЕРЖАНИЕ КАДМИЯ, СВИНЦА И УРАНА
В ПОДВИЖНЫХ ФОРМАХ**

Аннотация. Установлено содержание Cd, Pb, U в подвижной форме ($Me_{\text{подв}}$) в образцах почвы заданной влажности после их выдерживания при температуре -18 , $+15$ и $+30$ °C. Отмечено повышение содержания $Me_{\text{подв}}$ после замораживания переувлажненной почвы. По мере увеличения почвенной влажности содержание Pb_{подв} возрастало при влажности почвы в диапазоне 5,5–140 % от ее полной влагоемкости (ПВ) и всех температурных режимах, Cd_{подв} – 5,5–60 % от ПВ при $+30$ °C, U_{подв} – 5,5–60 % от ПВ при $+15$ и $+30$ °C.

Ключевые слова: тяжелые металлы, кадмий, свинец, уран, подвижные формы металлов в почве, фактор влажности

Для цитирования. Влияние влажности почвы на содержание кадмия, свинца и урана в подвижных формах / Г. С. Соколик [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, №3. – С. 338–348. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-338-348>

G. A. Sokolik, S. V. Ovsiannikova, M. V. Popenia, K. V. Voinikava

Belarusian State University, Minsk, Belarus

THE INFLUENCE OF SOIL HUMIDITY ON THE CONTENT OF CADMIUM, LEAD AND URANIUM MOBILE SPECIES

Abstract. The content of Cd, Pb, U in the mobile form (Me_{mob}) in soil samples of the given moisture content after their keeping at the -18 , $+15$ и $+30$ °C was established. An increase in the content of Me_{mob} after freezing of waterlogged soil was noted. The Pb_{mob} content increased with raising the soil humidity in the range of 5.5–140 % of the total moisture capacity (TMC) at all temperature regimes, Cd_{mob} – 5.5–60 % of the TMC at $+30$ °C, but U_{mob} – 5.5–60 % of TMC at $+15$ and $+30$ °C.

Keywords: heavy metals, cadmium, lead, uranium, mobile forms of metals in soil, hydric factor

For citation. Sokolik G. A., Ovsiannikova S. V., Popenia M. V., Voinikava K. V. The influence of the soil humidity on the content of cadmium, lead and uranium mobile species. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2018, vol. 54, no. 3, pp. 338–348 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-338-348>

Введение. Загрязнение почв тяжелыми металлами (ТМ) — один из важнейших факторов, определяющих экологическое состояние наземных экосистем. Поступление ТМ в окружающую среду может осуществляться под влиянием природных и антропогенных факторов. Большая часть ТМ поступает в окружающую среду в результате деятельности человека.

Свинец (Pb) и кадмий (Cd) относят к числу высокотоксичных и опасных ТМ, которые попадают в окружающую среду в результате деятельности предприятий по добыче и переработке цветных металлов, при работе тепловых электростанций, использовании удобрений и пестицидов. Они также поступают в экосистемы с галогенидами и оксидами металлов, содержащимися в выхлопных газах автомобилей, в составе отходов, образующихся при изготовлении и перера-

ботке аккумуляторных батарей, из сточных вод бытовых отходов. Общее количество Pb и Cd, поступающих в экосистемы из антропогенных источников, значительно выше их поступления из природных источников [1–7].

Основная доля Pb и Cd, попадая в почвы, аккумулируется в верхнем гумусовом горизонте – наиболее плодородном почвенном слое. Пребывая в корнеобитаемой части почвы, ТМ надолго сохраняют способность усваиваться растениями и включаться в процессы миграции по трофическим цепям [1–4]. Загрязнение почв ТМ отражается на состоянии биологических систем, приводит к снижению их устойчивости и сокращению биопродуктивности. Загрязненные ТМ почвы становятся вторичным источником загрязнения сопредельных сред (приземного слоя атмосферы, растительности, природных вод). В конечном счете загрязнение окружающей среды ТМ влияет на здоровье населения и наносит экономический ущерб [1, 5–7].

Подвижность и биологическая доступность ТМ в наземных экосистемах во многом зависит от форм нахождения и свойств присутствующих в почвах соединений ТМ. В одной и той же почве ТМ могут находиться в различных физико-химических формах, отличающихся по подвижности, способности поступать в природные воды и усваиваться растениями. Состояние и поведение ТМ существенно зависит от химической природы металла и свойств почвы, в которую они попадают (гранулометрический состав, содержание и структура минеральных и органических компонентов, кислотность среды, окислительно-восстановительный потенциал и др.) [8, 9].

Многолетние изменения метеорологических условий [3, 10] влияют на свойства почвы, что не может не сказываться на состоянии и подвижности ТМ [11]. К наиболее значимым метеорологическим параметрам следует отнести температуру окружающей среды и количество атмосферных осадков, определяющих влажность почвенного покрова [2]. Изменения температуры и условий увлажнения существенно влияют на состояние гумуса, микробиологическую активность почвы, от которой зависит кислотность, окислительно-восстановительный потенциал и другие характеристики почвы. Изменение подвижности ТМ в почве происходит в результате трансформации их химических и физико-химических форм нахождения при изменении свойств почвы [1, 4, 6].

Резкие изменения метеорологических условий относятся к числу дестабилизирующих факторов, определяющих условия произрастания и продуктивность растительных культур [4, 8, 10–12]. Информация о влиянии температуры и влажности на формы нахождения ТМ и протекание сорбционно-десорбционных процессов в почве ограничена. При этом от содержания ТМ в области корневого питания в мобильных и усвояемых растениями формах зависит интенсивность их накопления растениями и экологическое качество растительной продукции [3, 13].

Исследования по влиянию влажности почв на формы нахождения и биологическую доступность ТМ (в том числе и радиоактивных естественного и антропогенного происхождения) в Республике Беларусь практически не проводились, хотя результаты подобных исследований, несомненно, представляют интерес в научном и практическом отношении.

Цель настоящей работы – изучить влияние влажности почвы на содержание Cd, Pb и U в формах, определяющих их биологическую доступность растениям.

Объекты и методы исследования. Объектами изучения являлись образцы дерново-подзолистой среднесуглинистой почвы, содержащие Cd, Pb и U естественного и антропогенного происхождения, и биологически доступные формы этих ТМ в почве. Почвы подобного типа широко распространены на территории Беларуси. Образцы (0–20)-см слоя почвы были отобраны летом в 2016 г. в районе населенного пункта Анусино Минского района Минской области. Почва была тщательно перемешана, просеяна через сито с диаметром отверстий 2 мм и высушена до воздушно-сухого состояния при температуре (18 ± 2) °С.

Методология исследования заключалась в выдерживании почвенных образцов с определенными уровнями увлажнения при заданных температурах и последующем определении содержания Cd, Pb и U в подвижных формах ($Me_{\text{подв}}$), условно принятых за биологически доступные. Выполнено 12 серий экспериментов с образцами различной влажности в диапазоне 5,5–140 % от полной почвенной влагоемкости (ПВ). Образцы почв без искусственного обогащения ТМ выдерживали в течение 3 недель при температуре –18, +15 и +30 °С. Влажность почвенных образцов контролировали по их массе, в случае необходимости их дополнительно увлажняли.

После выдерживания почвенных образцов в заданных условиях методом химического фракционирования с использованием ацетатно-аммонийного буферного раствора (рН 4,8) из них выделяли Cd, Pb и U в подвижных формах. Образцы почвы обрабатывали экстрагирующим раствором в течение 24 ч при температуре (20 ± 2) °С и соотношении компонентов почва : раствор – 1 : 10. Полученные экстракты пропускали через фильтр «синяя лента». Эксперименты проводили с двумя параллельными пробами почвы.

Содержание в пробах Cd и Pb устанавливали методом атомно-абсорбционной спектrophотометрии на установке ZEE nit 700 с применением пламени смеси газов ацетилен–воздух для перевода исследуемого вещества в атомно-дисперсное состояние. Содержание U определяли посредством радиохимического анализа с идентификацией радионуклидов альфа-спектрометром SOLOIST U0450 фирмы EG&G ORTEC, оснащенный детекторами 576 А–600 RV [14, 15]. Из-за незначительного вклада ^{235}U в активность присутствующих в почве изотопов урана (^{234}U , ^{235}U , ^{238}U) общее содержание U в пробах оценивали по суммарной активности ^{234}U и ^{238}U . При определении содержания в почве ТМ анализировали не менее 4 параллельных проб.

Оценивали концентрацию в почве каждого из ТМ в подвижной форме ($C_{\text{Ме подв}}$, мг/кг и Бк/кг абсолютно сухого вещества для U) и долю соответствующего ТМ от его общего содержания в почве ($a_{\text{Ме подв}}$, %).

Характеристики почвенных образцов. Массовая доля гранулометрической фракции с размером частиц менее 0,01 мм во взятой для исследования дерново-подзолистой почве – 37 % (среднесуглинистая почва). По реакции среды ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} - 7,9$) она является щелочной. Установленные характеристики почвы приведены в таблице.

По действующим в Республике Беларусь гигиеническим нормативам [16] предельно допустимая концентрация (ПДК) Pb для почв сельскохозяйственного назначения составляет 32 мг/кг, а $\text{Pb}_{\text{подв}}$ – 6 мг/кг абсолютно сухого вещества [17]. При этом ориентировочно допустимая концентрация (ОДК) Cd в почвах не должна превышать 0,5 мг/кг для песчаных и супесчаных почв, 1 мг/кг для суглинистых и глинистых почв с рН менее 5 и 2 мг/кг для суглинистых и глинистых почв с рН 5,6–7,0. ПДК $\text{Cd}_{\text{подв}}$ для всех почв сельскохозяйственного назначения составляет 0,5 мг/кг [18]. Содержание природного урана в почвах не нормируется.

Как видно из таблицы, общее содержание Pb и Cd в почве ниже установленных в Республике Беларусь гигиенических нормативов.

Характеристики почвы
Soil characteristics

Показатель	Численное значение
pH_{KCl}	$7,03 \pm 0,05$
$\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$	$7,92 \pm 0,07$
ПВ, %	$50,6 \pm 2,4$
ОК _П , %	$4,48 \pm 0,09$
$[\text{Ca}_{\text{подв}}]$, мг/кг	500 ± 73
$[\text{K}_{\text{подв}}]$, мг/кг	$75,0 \pm 4,9$
$[\text{Cd}]$, мг/кг	$0,384 \pm 0,026$
$[\text{Pb}]$, мг/кг	$9,51 \pm 0,78$
$[\text{U}]$, Бк/кг	$35,2 \pm 2,0$

Примечание. ОК_П – общее содержание в почве органических компонентов, % от массы абсолютно сухого почвенного образца. ПВ – полная почвенная влагоемкость, % от массы абсолютно сухого образца почвы. pH_{KCl} и $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ – рН почвенной суспензии в растворе 1 моль/дм³ KCl и дистиллированной воде. $[\text{Me}]$ и $[\text{Me}_{\text{подв}}]$ – общее содержание в почве соответствующего металла и его содержание в подвижной форме в расчете на абсолютно сухой почвенный образец.

Содержание $\text{Cd}_{\text{подв}}$ в почвенных образцах. О характере изменения содержания $\text{Cd}_{\text{подв}}$ в зависимости от влажности почвы при разных температурных условиях можно судить по экспериментальным данным, приведенным на рис. 1. После замораживания почвенных образцов разной влажности концентрация $C_{\text{Cd подв}}$ варьировала в интервале 0,114–0,140 мг/кг, что соответствовало 30–37 % от общего содержания Cd в почве. С повышением влажности содержание в почве $\text{Cd}_{\text{подв}}$ возрастало. В целом при увеличении влажности почвы от 5,5 до 140 % относительно ПВ содержание $\text{Cd}_{\text{подв}}$ выросло на 23 % (рис. 1, a).

При изменении влажности почвы в диапазоне от 5,5 до 140 % относительно ПВ при температуре +15 °С концентрация $C_{\text{Cd подв}}$ составляла 0,096–0,133 мг/кг, что соответствовало 25–35 % от общего содержания Cd в почве. С увеличением влажности при +15 °С содержание $\text{Cd}_{\text{подв}}$ в почве снижалось и в диапазоне 5,5–140 % от ПВ сократилось на 28 % (рис. 1, b).

При изменении влажности почвы при температуре +30 °С концентрация $C_{Cd\text{ подвиж}}$ варьировала в пределах 0,083–0,109 мг/кг, что соответствовало 22–28 % от общего содержания элемента в почве. Повышение влажности от 5,5 до 60 % относительно ПВ привело к увеличению содержания $Cd_{\text{подв}}$ в почве на 31 %, а последующий рост влажности до 140 % от ПВ – к снижению на 22 % (рис. 1, с).

После замораживания почвы с уровнем влажности 60 % и более содержание $Cd_{\text{подв}}$ было выше, чем в почве, не подвергавшейся замораживанию, и это превышение возрастало по мере роста почвенной влажности. Следовательно, заморозки на дерново-подзолистой среднесуглинистой почве в период вегетации растений могут приводить к увеличению содержания $Cd_{\text{подв}}$, наиболее существенному в условиях переувлажнения.

Влияние замораживания верхнего гумусового слоя почвы на содержание $Cd_{\text{подв}}$ могло быть обусловлено изменением структуры почвенных компонентов, ответственных за сорбцию Cd. Обычно имеет место конкурирующая адсорбция Cd на различных компонентах твердой фазы почвы. В процессе замораживания и последующего оттаивания почвы может измениться структура глинистых минералов, гидроксидов Al, Fe, Mn, гумусовых и других почвенных компонентов, которые вносят тот или иной вклад в закрепление Cd. По мнению многих исследователей, основную роль в закреплении Cd обычно играют минеральные компоненты почвы. Растворимые органические соединения образуют неустойчивые комплексы с Cd и могут оказывать заметное влияние на его сорбцию лишь при pH 8 и выше. В аэробных условиях при pH более 6,5 ведущую роль в сорбции Cd играют гидроксиды марганца [1, 5, 6, 19].

В целом изменение в результате замораживания структуры компонентов, определяющих закрепление Cd в твердой фазе почвенного комплекса, могло служить причиной снижения общей сорбционной способности почвы по отношению к Cd. Как результат, содержание в почве $Cd_{\text{подв}}$, способного поступать из твердой фазы в почвенный раствор на границе с корневой системой растений, возрастало, увеличивая вероятность его корневого поглощения. Эффект становился более заметным при повышении влажности и температуры почвенной среды после размораживания почвы.

Содержание $Pb_{\text{подв}}$ в почвенных образцах. О содержании $Pb_{\text{подв}}$ при изменении влажности почвы в различных температурных условиях можно судить по результатам исследования, представленным на рис. 2. Концентрация $C_{Pb\text{ подвиж}}$ в почвенных образцах различной влажности после замораживания при температуре –18 °С составляла 2,59–4,60 мг/кг или 27–47 % от общего содержания Pb в почве;

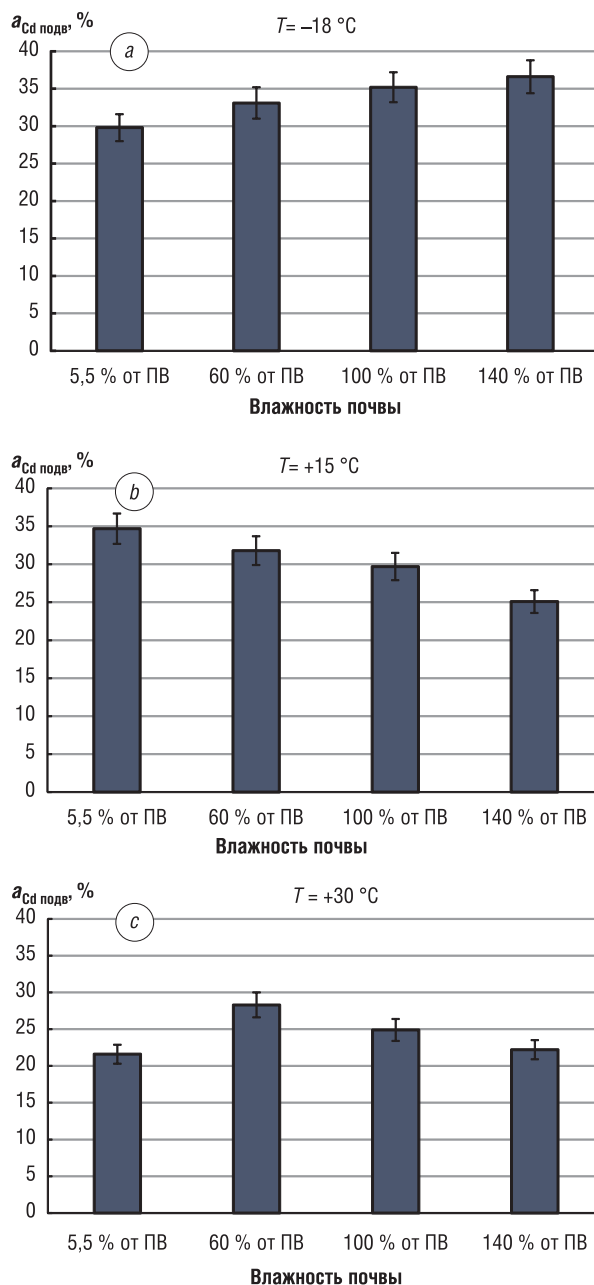


Рис. 1. Изменение доли кадмия в подвижной форме от его общего содержания в почве ($a_{Cd\text{ подвиж}}$, %) в зависимости от влажности почвенных образцов после выдерживания при температуре: а – –18; б – +15; с – +30 °С

Fig. 1. Change in the proportion of cadmium in mobile form from its total content in the soil ($a_{Cd\text{ подвиж}}$, %), depending on humidity of soil samples after aging at a temperature of: а – –18; б – +15; с – +30 °C

после выдерживания при +15 °С – 3,15–3,93 мг/кг или 33–41 %, а при +30 °С – 2,71–4,36 мг/кг или 28–40 %. После замораживания почвы и ее выдерживания при +30 °С содержание $Pb_{\text{подв}}$ возросло по мере увеличения влажности почвы (рис. 2, *a, c*). При повышении влажности от 5,5 до 60 % относительно ПВ при температуре +15 °С содержание $Pb_{\text{подв}}$ в почве незначительно (на 6 %) сократилось, однако при последующем увеличении влажности до 140 % увеличилось на 25 % (рис. 2, *b*). Причиной увеличения содержания $Pb_{\text{подв}}$ в почвенных образцах одинаковой влажности, подвергавшихся замораживанию, могло быть изменение состояния гидроксидов железа,

а возможно, и марганца, которые вносят заметный вклад в закрепление Pb в почвах [2, 8].

Экспериментальные данные по изменению концентрации $C_{\text{Fe подв}}$ в образцах почвы после их выдерживания при различной температуре приведены на рис. 3. Сопоставление данных, представленных на рис. 2 и 3, позволяет заключить, что изменение содержания $Fe_{\text{подв}}$ и $Pb_{\text{подв}}$ в зависимости от влажности почвы имеет сходный характер при всех изученных температурных режимах. Отсюда можно сделать заключение, что гидроксиды железа играют существенную роль в закреплении Pb в почве.

Увеличение содержания $Fe_{\text{подв}}$ после замораживания почвы свидетельствует о снижении сорбционной способности гидроксидов железа по отношению к Pb. В результате содержание $Pb_{\text{подв}}$ в образцах почвы с уровнем влажности 60 % от ПВ и более после замораживания было выше, чем в образцах идентичной влажности при температуре +15 °С. Не исключено, что замораживание приводит и к изменению структуры органического вещества почвы, которое оказывает значительное влияние на состояние и подвижность Pb. Роль органического вещества почвы неоднозначна. С одной стороны, нерастворимые в природных водах гуминовые кислоты прочно связывают часть Pb, закрепляя его в твердой фазе почвенного комплекса. С другой стороны, растворимые органические фракции образуют мобильные комплексы с катионами Pb^{2+} и $PbOH^+$. Катионы свинца могут быть связаны с гумусовыми кислотами через карбоксильные или гидроксильные группы. Полагают, что недиссоциированные слабокислые ОН-группы сахаров и фенолов также могут участвовать в образовании органических комплексов Pb. В результате замораживания почвы может увеличиваться доля органических компонентов, образующих растворимые комплексы со свинцом [20].

Следовательно, заморозки на дерново-подзолистой среднесуглинистой почве после ее оттаивания в период вегетации растений могут приводить к увеличению запаса не только

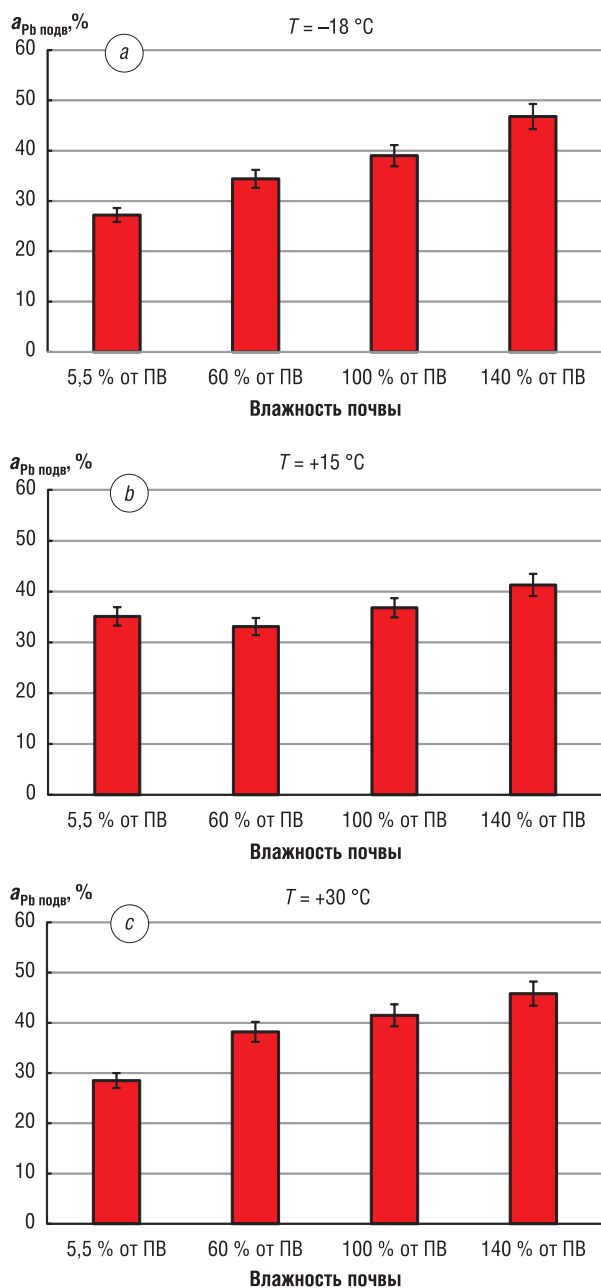


Рис. 2. Изменение доли свинца в подвижной форме от его общего содержания в почве ($a_{Pb \text{ подв}}, \%$) в зависимости от влажности почвенных образцов после выдерживания при температуре: *a* – -18; *b* – +15; *c* – +30 °С

Fig. 2. Change in the proportion of lead in mobile form from its total content in the soil ($a_{Pb \text{ подв}}, \%$), depending on humidity of soil samples after aging at a temperature of: *a* – -18; *b* – +15; *c* – +30 °С

$Cd_{\text{подв}}$ но и $Pb_{\text{подв}}$ (особенно в условиях переувлажнения), тем самым способствуя накоплению Pb в растительной биомассе.

Содержание $U_{\text{подв}}$ в почвенных образцах. Изменения содержания $U_{\text{подв}}$ в зависимости от влажности почвенных образцов, установленные для различных температурных условий, показаны на рис. 4. Содержание $U_{\text{подв}}$ в почвенных образцах различной влажности после их замораживания составляло 1,98–2,79 Бк/кг (0,080–0,112 мг/кг), что соответствовало 5,6–7,9 % от общего содержания U в почве; после выдерживания при температуре +15 °С – 1,76–2,64 Бк/кг (0,071–0,106 мг/кг) или 5,0–7,5 %, а при +30 °С – 1,14–1,78 Бк/кг (0,046–0,072 мг/кг) или 3,2–5,1 %.

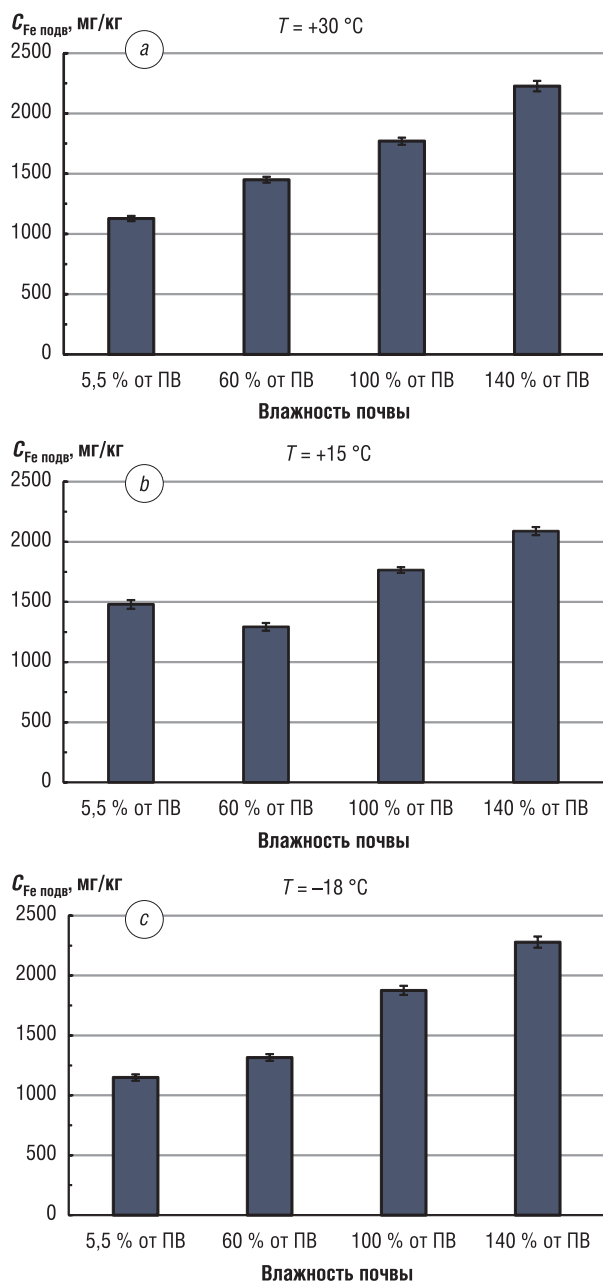


Рис. 3. Изменение концентрации железа в подвижной форме в почве ($C_{Fe\text{ подв}}$, мг/кг) в зависимости от влажности почвенных образцов после выдерживания при температуре: a – -18; b – +15; c – +30 °С

Fig. 3. Change in the concentration of iron in mobile form from its total content in the soil ($a_{Fe\text{ подв}}$, mg/kg), depending on humidity of soil samples after aging at a temperature of: a – -18; b – +15; c – +30 °С

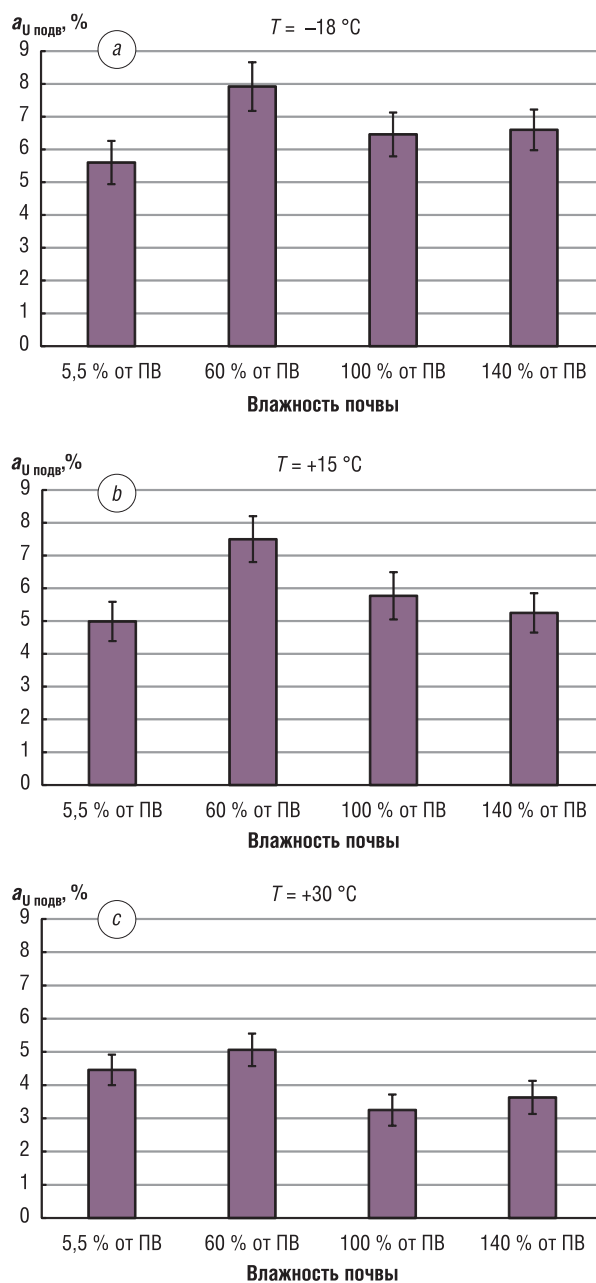


Рис. 4. Изменение доли урана в подвижной форме от его общего содержания в почве ($a_{U\text{ подв}}$, %) в зависимости от влажности почвенных образцов после выдерживания при температуре: a – -18; b – +15; c – +30 °С

Fig. 4. Change in the proportion uranium in mobile form from its total content in the soil ($a_{U\text{ подв}}$, %), depending on humidity of soil samples after aging at a temperature of: a – -18; b – +15; c – +30 °С

Как видно из данных, представленных на рис. 4, содержание в почве $U_{\text{подв}}$ при всех изученных температурных режимах увеличивалось при повышении влажности почвы от 5,5 до 60 % относительно ПВ. Последующее увеличение влажности почвы от 60 до 100 % приводило к снижению содержания $U_{\text{подв}}$, и достигнутые уровни сохранялись при последующем повышении влажности до 140 % от ПВ.

Содержание $U_{\text{подв}}$ в почвенных образцах, подвергавшихся замораживанию, было заметно выше, чем в образцах, которые выдерживались при температуре +15 °С. Отличия наблюдались для образцов почвы всех уровней влажности и были более заметными для образцов с содержанием влаги 100 и 140 % от ПВ.

Полученные данные указывают на то, что в период вегетации растений заморозки на дерново-подзолистой среднесуглинистой почве после ее оттаивания могут приводить к увеличению содержания $U_{\text{подв}}$ (особенно в условиях переувлажнения), тем самым способствуя накоплению U в растительной продукции.

Влияние условий увлажнения на содержание в почвах Cd, Pb и U в подвижных формах.

Из полученных экспериментальных данных следует, что изменение влажности почвы заметно влияет на содержание в почве Cd, Pb и U в подвижных (условно биологически доступных) формах. Влияние влажности почвы на характер и степень изменения содержания $Me_{\text{подв}}$ существенно зависит от химической природы элемента, характеристик и температуры почвы. В свою очередь подвижность и биологическая доступность каждого конкретного ТМ в значительной мере зависят от растворимости соединений химического элемента, которому принадлежит ТМ.

В природных условиях Cd встречается в основном в состоянии окисления +2. В почвенный раствор он поступает в виде катионов Cd^{2+} . Вместе с тем Cd может образовывать комплексные ионы: $CdCl^+$, $CdOH^+$, $CdHCO_3^+$, $CdCl_3^-$, $CdCl_4^{2-}$, $Cd(OH)_3^-$, $Cd(OH)_4^{2-}$ и др., а также органические хелаты [20].

Химические формы, растворимость соединений Cd и его подвижность в почве зависят от pH. Важна также природа сорбирующих компонентов и состав почвенных органических лигандов. По мнению ряда исследователей, ведущим процессом в закреплении Cd в почве является конкурирующая адсорбция на глинистых составляющих. В кислых почвах органическое вещество, оксиды и гидроксиды Fe и Al могут заметно влиять на закрепление Cd. В почвах с нейтральной и щелочной реакцией среды, обладающих высокой емкостью поглощения, Cd закрепляется наиболее прочно. При этом в щелочных почвах возможно осаждение соединений Cd на компонентах твердой фазы почвенного комплекса [2, 4, 8].

Литературные данные свидетельствуют, что повышение влажности почвы при температуре выше (10–15) °С приводит к увеличению pH [1]. Подобное изменение pH в различной степени влияет на растворимость органических и минеральных компонентов почвы, в том числе и тех, которые образуют комплексные соединения с Cd, что может отразиться на сорбции элемента почвой. Предельное значение pH почвенной среды, при котором состояние и подвижность Cd контролируют адсорбционные процессы, составляет 7,5. При pH более 7,5 возможно осаждение Cd в виде карбоната $CdCO_3$, а при наличии в почве фосфат-ионов – и в виде фосфата $Cd_3(PO_4)_2$ [1].

Наблюдавшееся при положительных температурах сокращение содержания $Cd_{\text{подв}}$ по мере повышения влажности почвенных образцов могло быть результатом увеличения pH почвы и осаждения Cd в виде карбоната и фосфата. В исследованных образцах почвы показатель pH_{H_2O} составлял не менее 7,9, что превышало предельный уровень (7,5), при котором возможно осаждение карбоната или фосфата кадмия из почвенного раствора. Увеличение влажности почвенных образцов от 5,5 до 140 % относительно ПВ при температуре +15 °С (рис. 1, b) и от 60 до 140 % при +30 °С (рис. 1, c) повышало pH почвенной среды, увеличивая поглощение углекислого газа из атмосферного воздуха и повышая концентрацию карбонат-ионов в почвенном растворе. Это способствовало осаждению $CdCO_3$ из почвенного раствора и сокращению содержания $Cd_{\text{подв}}$ в почве.

В природных условиях Pb, как и Cd, встречается в основном в состоянии окисления +2. По сравнению с Cd, поведение Pb в большей степени контролирует процесс комплексообразования с органическими компонентами почвенного комплекса. Изменения влажности и температуры влияют на микробиологическую активность почвы, от которой зависят pH и окислительно-восстановительный потенциал, растворимость органических и минеральных компонентов поч-

венного комплекса. Подобные изменения в почве влияют на процессы комплексообразования ТМ и могут служить причиной изменения их подвижности [2].

Повышение влажности почвы при заданной температуре может увеличивать рН почвенной среды [1, 2]. С ростом рН повышается доля гумусовых компонентов, способных переходить из твердой фазы в почвенный раствор, а значит, увеличивается количество Pb в составе комплексных соединений с этими компонентами. Увеличением доли Pb в составе водорастворимых органических комплексов можно объяснить наблюдавшийся рост содержания $Pb_{\text{подв}}$ с повышением влажности почвы в диапазоне от 60 до 140 % относительно ПВ при температуре +15 °С и в диапазоне от 5,5 до 140 % при +30 °С (рис. 2, b, c).

Одной из причин увеличения содержания $Pb_{\text{подв}}$ при повышении влажности почвы может служить изменение состояния окисления железа от +3 до +2 вследствие уменьшения содержания кислорода в почвенном растворе при заполнении водой почвенного порового пространства. Соединения Fe (II) отличаются более высокой растворимостью в природных водах по сравнению с соединениями Fe (III), что и приводит к снижению сорбционной способности гидроксидов железа по отношению к Pb при повышении влажности почвы [2, 19].

Закрепление Pb в почве может осуществляться не только посредством сорбции на компонентах твердой фазы почвы (оксидах-гидроксидах железа и марганца, глинистых минералах и органическом веществе) по механизму обменного или необменного поглощения, но и путем осаждения его малорастворимых солей из почвенного раствора. Одним из наименее растворимых соединений свинца является его карбонат $PbCO_3$. В природе он встречается в виде минерала церуссита, который может присутствовать в почве со щелочной реакцией среды. Его растворимость в отличие от карбоната кадмия заметно возрастает при растворении в воде углекислого газа [20]. Увеличение содержания $Pb_{\text{подв}}$ при повышении влажности анализируемых образцов почвы отчасти могло быть связано и с этим эффектом. С увеличением показателя рН почвенной среды в результате повышения влажности почвы при заданной температуре росла растворимость углекислого газа в почвенном растворе, что способствовало растворению $PbCO_3$.

При всех изученных температурных режимах увеличение влажности почвы выше 60 % от ПВ приводило к снижению содержания $U_{\text{подв}}$ (рис. 4). Скорее всего, это было обусловлено изменением окислительно-восстановительных условий в результате снижения содержания кислорода в результате заполнения водой почвенного порового пространства, что способствовало восстановлению U(VI) до U(IV). Поскольку соединения U(IV) отличаются более низкой растворимостью в воде по сравнению с соединениями U(VI), это могло служить причиной снижения содержания $U_{\text{подв}}$ при увеличении влажности почвы [21].

В отличие от U изменения окислительно-восстановительных условий, вызванные снижением содержания в почве кислорода, не меняло степени окисления Cd и Pb. Подобные изменения окислительно-восстановительных условий могут оказывать заметное влияние на сорбцию Cd и Pb лишь посредством изменения состояния соединений железа и марганца, когда их вклад в сорбцию этих ТМ в почве является существенным [22].

Установлено, что в условиях переувлажнения (100 и 140 % от ПВ) после замораживания или выдерживания почвенных образцов при температуре +30 °С концентрация в почве $Pb_{\text{подв}}$ достигала (4–5) мг/кг, приближаясь к регламентированному уровню 6 мг/кг. При этом доля $Pb_{\text{подв}}$ находилась в пределах 39–46 % от общего содержания Pb в почве. При соответствующих условиях доля $Cd_{\text{подв}}$ составляла от 22 до 35 %, уступая доле $Pb_{\text{подв}}$. При одинаковой влажности и идентичных температурных условиях доли ТМ в подвижной (условно биологически доступной) форме от общего содержания соответствующего элемента в почве изменяются в ряду: $Pb \geq Cd > U$.

Заключение. В результате проведенных исследований изучено влияние влажности почвы на содержание Cd, Pb и U в формах, в которых эти ТМ способны поступать в почвенный раствор на границе с корневой системой растений. Полученные данные позволяют сделать следующие выводы:

- 1) изменение влажности почвы влияет на содержание $Cd_{\text{подв}}$, $Pb_{\text{подв}}$ и $U_{\text{подв}}$. Влияние влажности на характер и степень изменения запаса в почве каждого из этих ТМ в подвижной форме существенно зависят от химической природы элемента, особенностей и температуры почвы;
- 2) замораживание почвы в вегетационный период способствует изменению ее сорбционных свойств, увеличивая содержание ТМ в подвижных (условно биологически доступных) формах:

$Cd_{\text{подв}}$ и $Pb_{\text{подв}}$ – при влажности почвы в диапазоне от 5,5 до 140 %, а $U_{\text{подв}}$ – от 5,5 до 60 % относительно ПВ, способствуя накоплению Cd , Pb и U растительностью наземных экосистем;

3) с увеличением влажности почвы в диапазоне от 5,5 до 140 % при температуре +15 °С и выше содержание $Pb_{\text{подв}}$ возрастает, способствуя накоплению Pb в растительной продукции;

4) содержание $Cd_{\text{подв}}$ и $U_{\text{подв}}$ возрастает с увеличением влажности почвы от 5,5 до 60 % относительно ПВ для $Cd_{\text{подв}}$ – при достижении температуры +30 °С, $U_{\text{подв}}$ – при температуре +15 °С и выше. При увеличении влажности почвы более 60 % от ПВ при соответствующих температурах содержание $Cd_{\text{подв}}$ и $U_{\text{подв}}$ сокращается.

Таким образом, получена новая информация о трансформации форм нахождения Cd , Pb , U при изменении влажности почвы для решения фундаментальных вопросов, касающихся их миграционной способности в наземных экосистемах. Для конкретного вида почвы выявлены условия увлажнения, при которых в наибольшей степени изменяются формы нахождения Cd , Pb и U , определяющие их биологическую доступность растениям.

Список использованных источников

1. Черных, Н.А. Трансформация соединений свинца и кадмия в разных типах почв / Н.А. Черных, Джагат Прасанна // Вестн. РУДН. Сер. Экология и безопасность жизнедеятельности. – 2000. – №4. – С. 82–88.
2. Информационная оценка состояния тяжелых металлов в почвах / В.Н. Гукалов [и др.] // Вестн. Алтай. Гос. аграр. ун-та. – 2015. – №5 (127). – С. 58–64.
3. Тяжелые металлы в системе элемент–почва–зерновые культуры // О.Я. Соколова [и др.] // Вестн. ОГУ. – 2006. – №4. – С. 106–110.
4. Изменение подвижности тяжелых металлов в дерново-подзолистых почвах в зависимости от степени гумусированности и применения высоких доз органических удобрений / В.А. Седых [и др.] // Изв. ТСХА. – 2011. – Вып. 3. – С. 17–25.
5. Черных, Н.А. Экологический мониторинг токсикантов в биосфере / Н.А. Черных, С.Н. Сидоренко. – М.: Изд-во РУДН, 2003. – 430 с. – (Серия «Библиотека эколога»).
6. Тяжелые металлы в компонентах экосистем / А.В. Васильцова [и др.] // Вузовская наука – региону: материалы IV Всерос. науч.-техн. конф. – Вологда, 2006. – Т. 1. – С. 395–397.
7. Сидоров, Н.Ф. Проблемы тяжелых металлов в сельском хозяйстве (биологические аспекты): учебное пособие / Н.Ф. Сидоров. – Иваново, 1995. – 48 с.
8. Головатый, С.Е. Содержание миграционно-активных форм свинца в дерново-подзолистых и торфяных почвах / С.Е. Головатый, Н.К. Лукашенко, З.С. Ковалевич // Экологический вестник. – 2010. – №3 (13). – С. 15–22.
9. Минкина, Т.М. Состав соединений тяжелых металлов в почвах / Т.М. Минкина, Г.М. Мотузова, О.Г. Назаренко. – Ростов-на-Дону: Эверест, 2009. – 208 с.
10. Логинов, В.Ф. Изменения климата и их влияние на различные отрасли экономики: аналитический доклад НАН Беларуси / В.Ф. Логинов. – Минск: Ин-т природопользования, 2013. – 46 с.
11. Мансуров, В.В. Влияние погоды на урожай / В.В. Мансуров, А.А. Мелешин // Картофель и овощи. – 2000. – №5. – С. 21–24.
12. Стратегия устойчивого развития Беларуси. Экологические аспекты / Е.А. Антипова [и др.]. – Минск: ФУАинформ, 2014. – 336 с.
13. Овчаренко, М.М. Подвижность тяжелых металлов в почве и доступность их растениям / М.М. Овчаренко // Аграрная наука. – 1996. – №3. – С. 39–40.
14. Методики определения урана в почвах и аэрозольных фильтрах: МВИ. МН1497-2001. – Минск: БелГИМ, 2001.
15. Measurement of radionuclides in food and the environment: a guidebook [Electronic Resource] / International Atomic Energy Agency, Vienna, 1989. – Technical reports series, N 295. – Mode acces: https://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/trs295_web.pdf.
16. Нормативы предельно допустимых концентраций подвижных форм никеля, меди и валового содержания свинца в землях (включая почвы), расположенных в границах населенных пунктов, для различных видов территориальных зон по преимущественному функциональному использованию территорий населенных пунктов [Электронный ресурс]: постановление Министерства здравоохранения РБ, 19.11.2009, №25 // Беларусь. – Режим доступа: <http://belarus.news-city.info/docs/2009by/crxfnm-tcgkfnj16783.htm>
17. Об утверждении Гигиенических нормативов 2.1.7.12-1-2004 «Перечень предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно допустимых концентраций (ОДК) химических веществ в почве» [Электронный ресурс]: постановление Главного государственного санитарного врача Республики Беларусь от 25.02.2004, №28 // Законодательство Республики Беларусь. – Режим доступа: <http://pravo.newsby.org/belarus/postanov19/pst795.htm>
18. Об утверждении Гигиенических нормативов «Предельно допустимые концентрации подвижных форм цинка, хрома, кадмия в почвах (землях) различных функциональных зон населенных пунктов, промышленности, транспорта, связи, энергетики, обороны и иного назначения» [Электронный ресурс]: постановление Министерства здравоохранения Республики Беларусь от 06.11.2008, №187 // Беларусь. – Режим доступа: <http://belarus.news-city.info/docs/2008by/crxfnm-tcgkfnj21355.htm>

19. Ильин, В. Б. Тяжелые металлы в системе «почва–растение» / В. Б. Ильин. Новосибирск: Наука, 1991. – 151 с.
20. Greenwood, N. N. Chemistry of the Elements / N. N. Greenwood, A. Earnshaw. – Second Edition. – Oxford: Butterworth, 1997. – 1359 p.
21. Химия актиноидов : в 3 т. / ред. Дж. Кац, Г. Сиборг, Л. Морсс. – М.: Мир, 1991. – Т. 3. – 525 с.
22. Введение в химию окружающей среды / Дж. Андруз [и др.]: пер с англ. – М.: Мир, 1999. – 271 с.

References

1. Chernykh N. A., Prasanna J. Transformation of lead and cadmium compounds in different types of soils. *Vestnik Rossiiskogo universiteta druzhby narodov. Seriya: Ekologiya i bezopasnost' zhiznedeyatel'nosti = RUDN Journal of Ecology and Life Safety*, 2000, no 4, pp. 82–88 (in Russian).
2. Gukalov V. N., Savich V. I., Belopuhov S. L., Shapkina O. A., Verkhoturov V. V. Information assessment of the heavy metals state in soils. *Vestnik Altaiskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta = Bulletin of the Altai State Agrarian University*, 2015, no 5 (127), pp. 58–64 (in Russian).
3. Sokolova O. Ya., Stryapkov A. V., Antimonov S. V., Solovykh S. Yu. Heavy metals in the “element-soil-cereal cultures” system. *Vestnik Orenburgskogo gosudarstvennogo universiteta = Vestnik of the Orenburg State University*, 2006, no 4, pp. 106–110 (in Russian).
4. Sedykh V. A., Kashanskiy A. D., Himina E. G., Karaush P. Yu. The change in the mobility of heavy metals in sod-podzolic soils, depending on the degree of humus content and the application of high doses of organic fertilizers *Izvestiya Timiryazevskoi sel'skokhozyaistvennoi akademii* [News of the Timiryazev Agricultural Academy], 2011, vol. 3, pp. 17–25 (in Russian).
5. Chernykh N. A., Sidorenko S. N. *Ecological monitoring of toxins in biosphere*. Moscow, Publishing house of Peoples 'Friendship University of Russia., 2003. 430 p. (in Russian).
6. Vasil'tsova A. V., Shvedova L. V., Kupriyanovskaya A. P., Nevskiy A. V. The heavy metals in components of ecosystems. *Vuzovskaya nauka – regionu: materialy IV Vserossiiskoi nauchno-tehnicheskoi konferentsii* [University science to the region: materials of the IV All-Russian Scientific and Technical Conference]. Vologda, 2006, vol. 1, pp. 395–397 (in Russian).
7. Sidorov N. F. *Problems of heavy metals in agriculture (biological aspects)*. Ivanovo, 1995. 48 p. (in Russian).
8. Golovatyy S. E., Lukashenko N. K., Kovalevich Z. S. The content of migratory active forms of lead in sod-podzol and peat soils. *Ekologicheskii vestnik = Ecological Herald*, 2010, no 3 (13), pp. 15–22 (in Russian).
9. Minkina T. M., Motuzova G. M., Nazarenko O. G. *Composition of heavy metal compounds in soils*. Rostov-on-Don, Everest Publ., 2009. 208 p. (in Russian).
10. Loginov V. F., Mikutsky V. S. *Climate change and its impact on various sectors of the economy: analytical report of the NAS of Belarus*. Minsk, National Academy of Sciences of Belarus Institute of nature management, 2013. 46 p. (in Russian).
11. Mansurov, V. V., Meleshin A. A. The effect of weather on crops. *Kartofel' i ovoshchi = Potato and vegetables*, 2000, no 5, pp. 21–24 (in Russian).
12. Antipov E. A., Khamchukov D. J., Lemesh V. A., Porechina N. I., Czyż D. A., Shushkevich A. M., Dudko G. V., Kuzmin S. I., Loginov V. F., Kakareka S. V., Zubritsky V. S., Struk M. I., Karabanov A. K., Yatsuhno V. M., Pamelov A. S., Neverov A. V., Lopukh P. S., Gledko Yu. A., Maksimenkov M. V., Marcinkevich G. I., Borovik L. S., Tsybulko N. N., Brilevsky M. N., Kharitonova L. M., Belous M. V., Rachevsky A. N. *Sustainable Development Strategy of Belarus. Ecological aspects*. Minsk, FUAinform Publ., 2014. 336 p. (in Russian).
13. Ovcharenko M. M. Mobility of the heavy metals in soil and their availability for plants. *Agrarnaya nauka = Agrarian science*, 1996, no 3, pp. 39–40 (in Russian).
14. Measurement procedure MH 1497 2001. *Methods for determination of uranium in soils and aerosol filters*. Minsk, Belarusian state Institute of Metrology, 2001 (in Russian).
15. International Atomic Energy Agency. *Measurement of radionuclides in food and the environment: a guidebook*. Technical reports series no 295. Vienna, 1989. Available at: https://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/trs295_web.pdf
16. *Norms of maximum permissible concentrations of nickel and copper mobile forms and total content of lead in grounds (including soils) located within settlement's boundaries, for different types of the territory zones according to prevalence functional use of the settlement's territories*. Appendix to Resolution of Ministry of public health of the Republic of Belarus, 19 november 2009, No 125. Available: <http://belarus.news-city.info/docs/2009by/crxfnm-tcgkfnj16783.htm>
17. Health standards 2.1.7.12-1-2004. *List of maximum permissible concentrations (MPC) and approximately permissible concentrations (APC) of chemical substances in soil*. Resolution of the Main state sanitary doctor of the Republic of Belarus No 28 from 25.02.2004. Available at: <http://pravo.newsby.org/belarus/postanov19/pst795.htm>
18. *Maximum permissible concentrations (MPC) of mobile forms of chromium, zinc and cadmium in soils (grounds) of different functional zones of settlements, industry, transport, communication, energetics, defense and another purpose*. Resolution of Ministry of public health of the Republic of Belarus No 187 from 06.11.2008. Available at: <http://belarus.news-city.info/docs/2008by/crxfnm-tcgkfnj21355.htm>
19. Ilyin V. B. *Heavy metals in the “soil – plant” system*. Novosibirsk, Nauka Publ., 1991. 151 p. (in Russian).
20. Greenwood N. N., Earnshaw A. *Chemistry of the Elements*. Second Edition. Oxford, Butterworth, 1997. 1359 p.
21. Katz J. J., Seaborg G. T., Morss L. R. *The chemistry of the actinide elements*. Springer, Dordrecht, 1987. 1781 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-3155-8>
22. Andrews J., Brimblecomb P., Jickells T., Liss P. *An introduction to environmental chemistry*. Melbourne, Blackwell Science, 1966. 209 p.

Информация об авторах

Соколик Галина Андреевна – канд. хим. наук, зав. лаб. радиохимии, Белорусский государственный университет (пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: sokolikga@mail.ru

Овсянникова Светлана Васильевна – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник, Белорусский государственный университет (пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: svetlanaosv@mail.ru

Попеня Марина Викторовна – науч. сотрудник, Белорусский государственный университет (пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: marine_p19@mail.ru

Войникова Екатерина Викторовна – науч. сотрудник, Белорусский государственный университет (пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: grehem@mail.ru

Information about the authors

Galina A. Sokolik – Ph. D. (Chemistry), Head of the Laboratory, Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sokolikga@mail.ru

Svetlana V. Ovsiannikova – Ph. D. (Chemistry), Leading researcher, Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: svetlanaosv@mail.ru

Marina V. Popenia – Researcher, Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: marine_p19@mail.ru

Katsiaryna V. Voinikava – Researcher, Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: grehem@mail.ru