

ISSN 1561-8331 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

УДК 504.53.054; 504.056:574; 502.58:574

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-212-222>

Поступила в редакцию 19.03.2019

Received 19.02.2019

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

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

ИЗМЕНЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КАДМИЯ, СВИНЦА И УРАНА В ПОЧВЕННОЙ ПОРОВОЙ ВЛАГЕ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ В УСЛОВИЯХ ПОНИЖЕННОЙ ВЛАЖНОСТИ ПОЧВЫ

Аннотация. Установлено содержание кадмия, свинца и урана в поровых водах образцов (0–20)-см слоя дерново-подзолистой среднесуглинистой почвы при пониженной влажности почвенной среды и различных температурных условиях. Характер и степень изменения концентрации и общего запаса каждого из тяжелых металлов (Cd, Pb, U) в почвенном поровом растворе в зависимости от температуры почвы определялись химической природой тяжелого металла и особенностями почвенной среды. В температурном диапазоне 14–40 °С при влажности почвы 60 % от полной влагоемкости (ПВ) почвы доли рассмотренных тяжелых металлов в почвенном поровом растворе от общего содержания соответствующего элемента в почве соотносились следующим образом: a_{Cd} (0,2–0,4 %) > a_{Pb} (0,06–0,07 %) > a_U (0,03–0,04 %). Концентрация и запас кадмия, свинца и урана в почвенном поровом растворе увеличивались по мере снижения температуры почвы. Наиболее заметно при снижении температуры в почвенном поровом растворе увеличивалось содержание кадмия: в среднем на 25 % на каждые 5 °С, тогда как свинца – на 5,2, а урана – на 4,6 %. Содержание железа в почвенном растворе также увеличивалось по мере снижения температуры, что свидетельствовало об уменьшении сорбционной способности присутствовавших в почве гидроксидов железа, которые вероятно играли заметную роль в закреплении кадмия, свинца и урана в почве.

Ключевые слова: тяжелые металлы, кадмий, свинец, уран, почвенный поровый раствор, температурный фактор

Для цитирования. Соколик, Г. А. Изменение содержания кадмия, свинца и урана в почвенной поровой влаге в зависимости от температуры в условиях пониженной влажности почвы / Г. А. Соколик, С. В. Овсянникова, М. В. Попеня // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2019. – Т. 55, № 2. – С. 212–222. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-212-222>

G. A. Sokolik, S. V. Ovsiannikova, M. V. Papienia

Belarusian State University, Minsk, Belarus

CHANGE OF THE CADMIUM, LEAD AND URANIUM CONTENT IN THE SOIL PORE WATER DEPENDING ON THE TEMPERATURE IN CONDITIONS OF LOW SOIL MOISTURE

Abstract. Effect of the soil temperature on concentration and total reserve of cadmium, lead and uranium in the interstitial (pore) water of (0–20)-cm samples of sod-podzolic soil with moisture content of 60 % of the water capacity (WC) after their keeping at the definite temperature (in the range of 14–40 °C) was established. It was found that character and extent to which temperature effects on concentration and total reserve of every heavy metal (Cd, Pb, U) in the soil pore solution depended on the chemical nature of heavy metal and peculiarities of soil. In the temperature range of 14–40 °C and moisture content in the soil samples 60 % of the WC, portions of the cadmium, lead and uranium in the soil pore solution decreased in the following way: a_{Cd} (0.2–0.4 %) > a_{Pb} (0.06–0.07 %) > a_U (0.03–0.04 %). The concentrations and total reserves of cadmium, lead and uranium in the soil pore solution increased with lowering the temperature and it was especially true in regard to cadmium. The 5 °C temperature decrease in the range of 14–40 °C caused the content of cadmium in the soil pore solution to increase an average of 25 %, lead – 5.2 and U – 4.6 %. The iron content in the soil solution also increased with decreasing temperature, which indicated a decrease in the sorption capacity of iron hydroxides present in the soil, which probably played a prominent role in fixing cadmium, lead and uranium in the soil studied.

Keywords: heavy metals, cadmium, lead, uranium, interstitial (pore) solution of soil, temperature factor

For citation. Sokolik G. A., Ovsiannikova S. V., Papienia M. V. Change of the cadmium, lead and uranium content in the soil pore water depending on the temperature in conditions of low soil moisture. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 2, pp. 212–223. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-212-222>

Введение. К числу важнейших факторов, определяющих экологическое состояние наземных экосистем, относятся содержание и подвижность тяжелых металлов (ТМ) в почве. Избыточное содержание ТМ в почве представляет опасность для человека и среды его обитания.

Кадмий, свинец и уран являются высокотоксичными ТМ. Их присутствие в окружающей среде зависит от природных условий и антропогенных факторов. Основное количество свинца

и кадмия поступает в наземные экосистемы из антропогенных источников и концентрируется в верхнем наиболее плодородном гумусовом горизонте почв. К числу антропогенных источников поступления этих ТМ в окружающую среду относятся металлургические предприятия и тепловые электростанции, сельскохозяйственные удобрения и пестициды. Свинец и кадмий поступают в экосистемы также в составе выхлопных газов автомобилей, при изготовлении и переработке аккумуляторных батарей, из сточных вод бытовых отходов, кадмий – в составе отходов, образующихся в кожевенном производстве [1, 2].

Уран является радиоактивным ТМ, присутствующим во всех природных экосистемах. Токсичность урана определяют радиационные свойства его изотопов и химические свойства соединений. При этом химическая токсичность урана значительно превосходит его радиотоксичность. На территории, где отсутствуют месторождения урана и предприятия по переработке содержащих его природных ископаемых, дополнительное поступление урана в окружающую среду в прошлом было обусловлено глобальными выпадениями в результате испытаний ядерного оружия и аварий искусственных спутников, оснащенных ядерными и ядерно-изотопными источниками энергии, а также авариями на предприятиях ядерного топливного комплекса. На современном этапе дополнительным источником поступления урана в наземные экосистемы являются предприятия ядерной энергетики, теплоэлектростанции, работающие на органическом топливе (особенно угольном), минеральные удобрения и др. [3].

Присутствующие в почве ТМ усваиваются растениями и включаются в процессы биологической миграции, по трофическим цепям они поступают в организм человека [4–7]. Повышенное содержание ТМ в почве отражается на состоянии биологических систем, понижает их устойчивость и приводит к сокращению биопродуктивности [1, 6–8]. Загрязненные почвы становятся источником поступления ТМ в поверхностные и грунтовые воды. В целом загрязнение окружающей среды ТМ влияет на здоровье населения и ведет к экономическим потерям [1].

При поступлении ТМ из почвы в растительность важную роль играют формы их нахождения в почвенных поровых водах. Вместе с питательными элементами растения усваивают и присутствующие в почве ТМ. В почвенной поровой влаге химические элементы содержатся в миграционно-активных формах, отличающихся наиболее высокой подвижностью и биологической доступностью растениям [9, 10]. Поэтому при оценке способности наземной растительности накапливать ТМ, информация об их содержании в поровых водах почв в области корневого питания растений представляет особый интерес.

Подвижность ТМ в наземных экосистемах существенно зависит от химической природы металла и свойств почвенной среды, в которую они попадают: гранулометрического состава почвы, содержания и структуры минеральных и органических компонентов, кислотности, окислительно-восстановительного потенциала, микробиологической активности и др. [5, 9, 11, 12]. При изменении почвенных характеристик под влиянием природных условий и антропогенных факторов могут меняться химические и физико-химические формы ТМ в почве, что отражается на их подвижности и доступности растениям [2, 4, 9].

Метеорологические условия существенно влияют на состояние почвы [13], что в свою очередь может приводить к трансформации форм нахождения ТМ [11, 14, 15]. Температура окружающей среды и количество атмосферных осадков относятся к числу наиболее значимых метеорологических параметров, от которых зависит состояние почвы и формы нахождения ТМ, определяющие их миграционные свойства и накопление растительностью [2, 14]. Резкие изменения метеорологических условий дестабилизируют условия произрастания растительных культур и снижают их продуктивность [4, 8, 15–18]. В последние годы на территории Республики Беларусь наметилась тенденция к повышению температуры в летний период, особенно во второй половине лета. Изменилось также и количество атмосферных осадков. В отдельных регионах страны выделяются зоны как увеличения, так и сокращения количества атмосферных осадков [16].

Информация о влиянии температуры и влажности почвы на формы нахождения ТМ, определяющие их накопление растениями, ограничена. Практически отсутствуют данные о содержании ТМ в почвенной поровой влаге, где сосредоточены ТМ в наиболее мобильных и биологически доступных растениям формах. При этом от содержания ТМ в поровой влаге почвы в области

корневого питания растений зависит содержание ТМ в растительной биомассе и экологическое качество растительной продукции [10, 19–21].

Цель работы – установить запас кадмия, свинца и урана в почвенном поровом растворе и степень его изменения в зависимости от температуры в условиях пониженной влажности почвы.

В засушливых условиях предельный уровень увлажнения почвы в области корневого питания растений, выше которого сохраняется жизнеспособность наземной растительности, составляет 60 % от полной почвенной влагоемкости (ПВ).

Задачи исследования: получить поровые растворы из почвенных образцов с уровнем влажности 60 % от ПВ, выдержанных при заданных температурах в течение 3 недель; определить концентрации Cd, Pb и U в полученных почвенных растворах и установить общий запас этих ТМ в составе почвенной поровой влаги; оценить коэффициенты распределения Cd, Pb и U между твердой фазой и поровой влагой почвы и влияние температуры на содержание ТМ в почвенном поровом растворе и их закрепление в твердой фазе почвы пониженной влажности.

Объекты и методы исследования. Объектами изучения являлись образцы (0–20)-см слоя дерново-подзолистой среднесуглинистой почвы, содержащие кадмий, свинец и уран естественного и антропогенного происхождения и миграционно-активные формы этих элементов, сосредоточенные в почвенной поровой влаге. Почвы подобного типа широко распространены на территории Беларуси. Образцы почвы были отобраны с помощью металлического бура в августе 2017 г. в районе населенного пункта Анусино Минского района Минской области. Почвенные образцы были тщательно перемешаны, высушены до воздушно-сухого состояния при температуре (18 ± 2) °C и просеяны через сито с диаметром отверстий 2 мм.

После изучения по стандартным методикам почвенных характеристик гомогенизированные образцы почвы помещали в светонепроницаемые контейнеры из химически инертного полимерного материала. Почву увлажняли дистиллированной водой до уровня 60 % от ПВ, контейнеры герметично закрывали и помещали в ротатор RRMini, вращающийся в различных плоскостях со скоростью 50 об./мин для равномерного распределения воды по всему объему почвы. В течение 3 недель почвенные образцы выдерживали в термостате при заданной температуре, после чего из них извлекали поровые воды. Поровые воды выделяли из почвы методом высокоскоростного центрифугирования на установке SIGMA-4-10 и дополнительно пропускали через мембранные фильтры с диаметром пор 450 нм. Полученные почвенные растворы практически соответствовали жидкой фазе почвы [10]. Все эксперименты проводили в двукратной повторности с образцами почвы без дополнительного обогащения тяжелыми металлами.

Содержание кадмия и свинца в анализируемых пробах устанавливали методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии с использованием установки ZEE nit 700 и пламени смеси газов ацетилен–воздух для перевода исследуемого вещества в атомно-дисперсное состояние. Содержание урана в пробах определяли посредством радиохимического анализа с идентификацией радионуклидов альфа-спектрометром SOLOIST U0450 фирмы EG&G ORTEC, оснащенный детекторами 576 A-600 RV [22, 23]. Из-за незначительного вклада активности ^{235}U в суммарную активность урана общее содержание элемента в анализируемых пробах оценивали по суммарной активности ^{234}U и ^{238}U .

Запас в почвенном образце каждого из ТМ (Cd, Pb, U) в миграционно-активной форме оценивали по концентрации соответствующего элемента в пробе порового раствора и количеству поровой влаги в почвенном образце. Полученные данные выражали в миллиграммах или Беккерелях (для урана) на 1 кг почвенного порового раствора, на 1 кг твердой фазы почвы и в процентах от общего содержания соответствующего элемента в почвенном образце.

Характеристики почвенных образцов. Массовая доля гранулометрической фракции с размером частиц менее 1×10^{-5} м (физическая глина) во взятой для исследования дерново-подзолистой почве составляла 37 %, что позволило отнести ее к среднесуглинистым почвам [24]. Остальные характеристики почвы приведены в таблице.

Из полученных данных следует, что рассматриваемая почва по реакции среды ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} - 7,9$) относится к щелочным почвам с ПВ (51 ± 2) % от массы абсолютно сухого вещества, общим содержанием органических компонентов ($\text{OK}_{\text{II}} - (4,5 \pm 0,1)$ %), подвижного кальция – (500 ± 73) мг/кг и подвижного калия – (75 ± 5) мг/кг абсолютно сухой почвы.

Характарыстыкі почвы

Soil characteristics

Почва	pH _{KCl}	pH _{H₂O}	ПВ, %	ОК _П , %	[Ca _{подв.}], мг/кг	[K _{подв.}], мг/кг	[Cd], мг/кг	[Pb], мг/кг	[U], Бк/кг
Дерново-подзолистая среднесуглинистая	7,0 ± 0,1	7,9 ± 0,1	51 ± 2	4,5 ± 0,1	500 ± 73	75,0 ± 4,9	0,38 ± 0,03	9,3 ± 0,5	39 ± 3

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 pH_{H₂O} – pH почвенной суспензии в растворе 1 моль/дм³ KCl и дистиллированной воде. [Me] и [Me_{подв.}] – общее содержание в почве соответствующего металла и содержание металла в подвижной форме в расчете на абсолютно сухой почвенный образец.

Согласно действующим в Республике Беларусь гигиеническим нормативам [25], предельно допустимая концентрация (ПДК) свинца в почвах сельскохозяйственного назначения составляет 32 мг/кг абсолютно сухого вещества. Ориентировочно допустимая концентрация (ОДК) кадмия в суглинистых почвах сельскохозяйственного назначения с pH 5,6–7,0 не должна превышать 2 мг/кг. Содержание природного урана в почвах не нормируется. Как видно из таблицы, общее содержание кадмия и свинца в почве ниже установленных в республике гигиенических нормативов.

Содержание ТМ в поровой влаге почвы при различных температурных условиях. Среди различных видов природных вод поровые растворы почв занимают особое положение. Это специфический вид водных дисперсных систем, которые пропитывают почвенный покров земной коры и удерживаются почвенными частицами силами поверхностного взаимодействия. В отличие от свободных гравитационных вод, транзитом проходящих через почвенный покров, поровые воды в течение продолжительного периода времени контактируют с твердой фазой почв и являются средой первичной аккумуляции наиболее подвижных форм химических элементов, в том числе ТМ. Почвенные поровые растворы определяют процессы накопления элементов растениями через корневую систему, составляя важное звено в их биологической миграции. Находясь в генетической связи с другими видами природных вод, поровые растворы почв играют важную роль и в процессах геохимической миграции элементов [10, 26–28]. За три недели выдерживания искусственно увлажненных почвенных образцов практически достигалось равновесное распределение ТМ между твердой и жидкой фазами почвы. Об этом свидетельствуют постоянный уровень концентрации ТМ в отдельных порциях выделенных поровых вод.

Содержание кадмия в почвенной поровой влаге.

Результаты определения концентрации кадмия в поровой влаге дерново-подзолистой среднесуглинистой почвы с уровнем влажности 60 % от ПВ в расчете на 1 кг порового раствора (Cd_{ПР}, мкг/кг) приведены на рис. 1.

Концентрация кадмия в поровом растворе почвы при температуре от 14 до 40 °С варьировала в пределах 2,2–4,9 мкг/кг раствора или 0,65–1,5 мкг/кг твердой фазы почвенного комплекса. Содержание кадмия в почвенной поровой влаге увеличивалось по мере снижения температуры. В целом при снижении температуры с 40 до 14 °С содержание кадмия в поровой влаге выросло в 2,3 раза (на 130 %). Это означало, что содержание кадмия в почве в миграционно-активной форме увеличивалось в среднем на 25 % при снижении температуры на каждые 5 °С. Рассмотрим возможные причины подобного поведения кадмия.

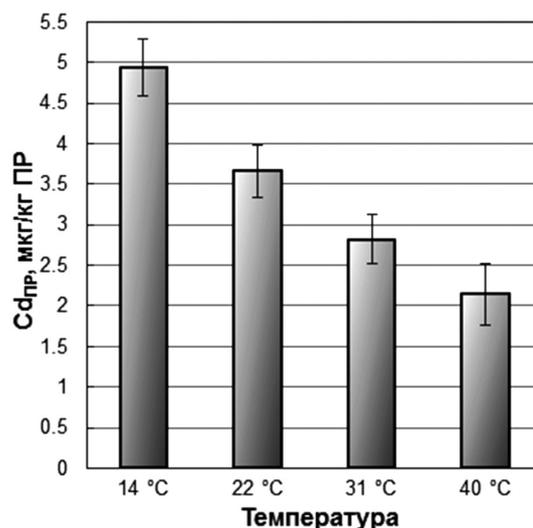


Рис. 1. Изменение концентрации кадмия в поровой влаге почвы с уровнем влажности 60 % от ПВ (Cd_{ПР}, мкг/кг ПР) в зависимости от температуры

Fig. 1. Change in the concentration of cadmium in the pore solution of soil with moisture level of 60 % of WC (Cd_{ПР}, μg/kg of PS), depending on temperature

В природных условиях кадмий встречается в основном в состоянии окисления +2. В почвенном растворе он может находиться в виде катионов Cd^{2+} , комплексных ионов: CdCl^+ , CdOH^+ , CdHCO_3^+ , CdCl_3^- , CdCl_4^{2-} , $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$, $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$ и др., а также входить в состав органических хелатов [29].

Химические формы, растворимость соединений кадмия и его подвижность в почве зависят от pH и температуры почвенной среды. Важную роль играет природа сорбирующих компонентов и состав почвенных органических лигандов. При pH почвенной среды более 7,5 возможно осаждение соединений кадмия на компонентах твердой фазы почвы в виде карбоната CdCO_3 или фосфата $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ [2]. В анализируемой почве показатель $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ составлял 7,9 (таблица), что указывало на возможность осаждения карбоната и фосфата кадмия из почвенного раствора.

Имеющиеся литературные данные свидетельствуют, что повышение температуры при постоянной влажности почвы может приводить к увеличению pH почвенной среды [1, 2]. Увеличение pH способствовало поглощению углекислого газа почвой, однако с повышением температуры – наоборот, его уменьшению. В результате при постоянной влажности почвы концентрация анионов CO_3^{2-} в почвенном поровом растворе с ростом температуры существенно не менялась. Ее изменение вряд ли заметно повлияло на осаждение CdCO_3 и на содержание кадмия в почвенном поровом растворе.

Наблюдавшееся с ростом температуры сокращение содержания кадмия в поровом растворе почвы, скорее всего, могло быть результатом увеличения с температурой степени гидролиза соединений кадмия, протекавшего с образованием малорастворимых гидролизных продуктов, которые закреплялись в твердой фазе почвенного комплекса.

Содержание свинца в почвенной поровой влаге. Экспериментальные данные по содержанию свинца в поровой влаге дерново-подзолистой среднесуглинистой почвы с уровнем влажности 60 % от ПВ в расчете на 1 кг почвенного порового раствора ($\text{Pb}_{\text{ПР}}$, мкг/кг ПР) при различных температурных условиях приведены на рис. 2.

Содержание свинца в почвенном поровом растворе находилось в пределах 18–23 мкг/кг почвенного раствора или 5,4–6,9 мкг/кг твердой фазы почвенного комплекса. При всех изученных температурах концентрация свинца в соответствующих почвенных растворах заметно превышала концентрацию кадмия, что, скорее всего, было обусловлено более высоким валовым содержанием свинца в почве (таблица).

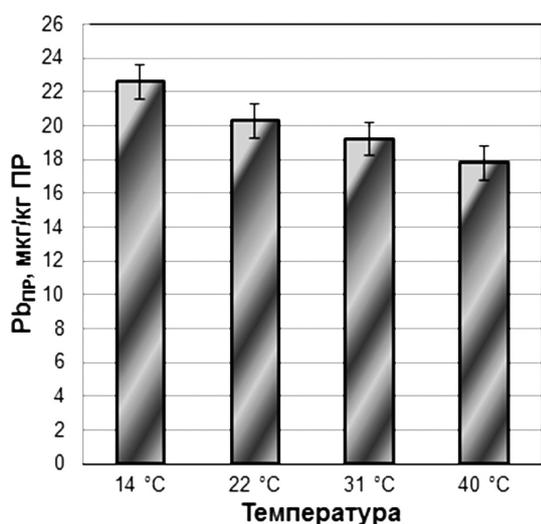


Рис. 2. Изменение концентрации свинца в поровой влаге почвы с уровнем влажности 60 % от ПВ ($\text{Pb}_{\text{ПР}}$, мкг/кг ПР) в зависимости от температуры

Fig. 2. Change in the concentration of lead in the pore solution of soil with moisture level of 60 % of WC (Pb_{PS} , $\mu\text{g}/\text{kg}$ of PS), depending on temperature

Как и в случае кадмия, содержание свинца в почвенной поровой влаге при относительно низких температурах было выше, чем его содержание при более высоких температурах. В целом при снижении температуры с 40 до 14 °C оно увеличилось ~ 1,3 раза (на 27 %). Следовательно, в температурном диапазоне от 14 до 40 °C в условиях пониженной влажности почвы содержание свинца в миграционно-активной форме, увеличивалось в среднем на 5,2 % при снижении температуры на каждые 5 °C, т. е. в меньшей степени, чем в случае кадмия. Рассмотрим возможные причины подобного поведения свинца.

Поскольку при постоянной влажности почвы концентрация анионов CO_3^{2-} в поровом растворе с ростом температуры мало менялась, ее изменение существенно не отражалось на осаждении свинца в виде карбоната PbCO_3 , являющегося одним из наименее растворимых соединений свинца.

Сокращение с ростом температуры содержания свинца в поровом растворе рассматриваемой почвы с уровнем влажности 60 % от ПВ, вероятнее всего, могло быть обусловлено увеличением степени ги-

дроліза соединений свинца, протекающего с образованием малорастворимых продуктов, которые закреплялись в твердой фазе почвенного комплекса. Между тем известно, что по сравнению с кадмием поведение свинца в большей степени контролируют процессы комплексообразования с органическими компонентами почвенного комплекса [1, 6, 30]. Различные фракции органического вещества почвы оказывают противоположное влияние на поступление свинца в почвенную влагу. Нерастворимые в почвенных водах фракции высокомолекулярных гуминовых кислот прочно связывают часть свинца, закрепляя его в твердой фазе почвы. Относительно низкомолекулярные органические фракции, присутствующие в почвенных водах, образуют мобильные комплексы с катионами Pb^{2+} и $PbOH^+$, способствуя поступлению свинца в поровую влагу. Связь катионов свинца с гумусовыми кислотами может осуществляться через карбоксильные или гидроксильные группы. Недиссоциированные слабокислые гидроксильные группы сахаров и фенолов также могут участвовать в образовании органических комплексов свинца [29].

Повышение температуры почвы способствовало увеличению содержания гумусовых компонентов в почвенном растворе и количеству свинца в составе комплексных соединений с этими компонентами. Образование комплексов свинца с органическими компонентами почвенного раствора можно объяснить меньший по сравнению с кадмием эффект влияния температуры на содержание свинца в поровой влаге почвы.

Содержание урана в почвенной поровой влаге. Изменение содержания урана в поровом растворе почвы в зависимости температуры показаны на рис. 3. Концентрация урана в почвенном поровом растворе составляла 44,4–54,2 мБк/кг почвенного раствора или 13,2–16,5 мБк/кг твердой фазы почвенного комплекса.

При снижении температуры содержание урана в поровой влаге почвы возрастало. При снижении температуры почвы с 40 до 14 °С содержание урана в почвенном растворе выросло на 24 %. Это означало, что в рассмотренном температурном диапазоне содержание урана в почве в миграционно-активной форме увеличивалось в среднем на 4,6 % при снижении температуры на каждые 5 °С.

Сокращение с температурой содержания урана в поровом растворе почвы, как в случае кадмия и свинца, могло быть связано с увеличением степени гидролиза соединений урана, протекающего с образованием малорастворимых продуктов. Однако повышение с ростом температуры рН почвенной среды способствовало увеличению содержания гумусовых компонентов в почвенном растворе и урана в составе комплексных соединений с поступившими в раствор гумусовыми компонентами. Образование комплексов урана с органическими компонентами почвенного раствора, можно объяснить меньший по сравнению с кадмием эффект влияния температуры на содержание урана в поровой влаге почвы.

Более слабое по сравнению с кадмием и свинцом влияние температурного фактора на содержание урана в почвенном поровом растворе могло быть также связано с изменением окислительно-восстановительных условий в почвенной среде в результате изменения с температурой содержания кислорода в почвенной влаге. С повышением температуры содержание кислорода в почвенном растворе сокращалось, что способствовало восстановлению шестивалентного урана до четырехвалентного состояния. Поскольку соединения четырехвалентного урана отличаются более низкой растворимостью в природных водах [3, 31], это могло послужить одной из причин сокращения содержания урана

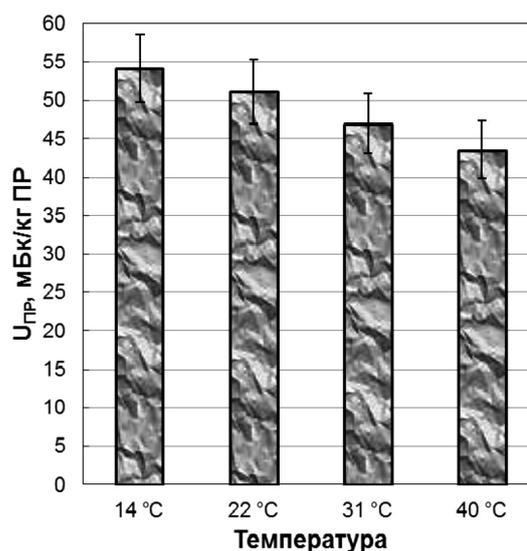


Рис. 3. Изменение концентрации урана в поровой влаге почвы с уровнем влажности 60 % от ПВ ($U_{пр}$, мБк/кг ПР) в зависимости от температуры
Fig. 3. Change in the concentration of uranium in the pore solution of soil with moisture level of 60 % of WC (U_{ps} , mBq/kg of PS), depending on temperature

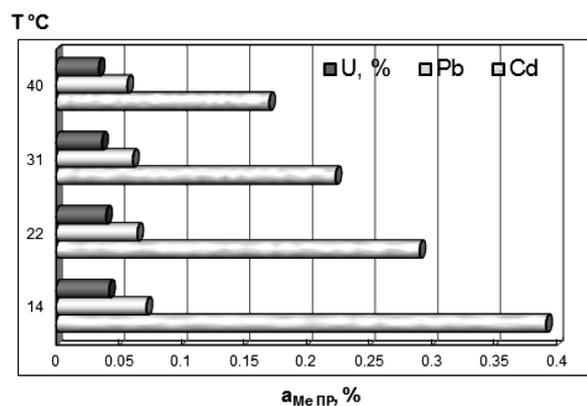


Рис. 4. Изменение с температурой доли кадмия, свинца и урана в составе поровой влаги почвы с уровнем влажности 60 % от ПВ ($a_{Me\text{ ПР}}$, %)

Fig. 4. Change in the portion of cadmium, lead and uranium in the pore solution of soil with moisture level of 60 % of WC ($a_{Me\text{ PS}}$, %), depending on temperature

венном растворе зависит от сорбционной способности почвы по отношению к рассматриваемым металлам. В почвенном растворе ТМ могут находиться в виде гидратированных простейших ионов, а также растворимых в воде комплексных форм с органическими, минеральными и элементоорганическими компонентами, которые наиболее подвижны и доступны для корневого усвоения растениями. В твердой фазе почвы ТМ находятся в обратимо и необратимо связанном состоянии, входят в состав малорастворимых минеральных и гумусовых веществ, сорбируются аморфными и окристаллизованными формами гидроксидов железа, алюминия и марганца [2, 6, 9].

Одной из причин изменения сорбционной способности почвы по отношению к ТМ может служить изменение сорбционной способности гидроксидов железа, о котором можно судить по содержанию железа в почвенном поровом растворе. Экспериментальные данные по изменению содержания железа в почвенном поровом растворе ($Fe_{ПР}$) при тех же условиях, что и рассмотренные ТМ, приведены на рис. 5.

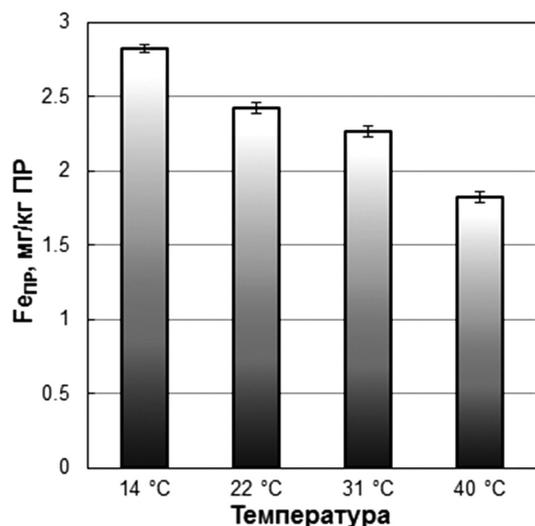


Рис. 5. Изменение концентрации железа в поровой влаге почвы с уровнем влажности 60 % от ПВ ($Fe_{ПР}$, мг/кг ПР) в зависимости от температуры

Fig. 5. Change in the concentration of iron in the pore solution of soil with moisture level of 60 % of WC (Fe_{PS} , mg/kg of PS), depending on temperature

в почвенном поровом растворе при повышении температуры.

Об изменении доли каждого из ТМ в составе почвенной поровой влаги от общего содержания соответствующего элемента в почве можно судить по данным, представленным на рис. 4.

При температуре от 14 до 40 °C и влажности почвы 60 % от ПВ доли рассмотренных ТМ в составе поровой влаги от общего содержания соответствующего элемента в почве соотносятся следующим образом: α_{Cd} (0,2–0,4 %) \gg α_{Pb} (0,06–0,07 %) $>$ α_U (0,03–0,04 %). Из полученных данных следует, что доля свинца в составе почвенной поровой влаги в 3–5 раз уступала соответствующей доле кадмия, а доля урана – примерно в 2 раза доле свинца.

Изменение сорбционной способности гидроксидов железа в почве.

Содержание ТМ в почвенном растворе зависит от сорбционной способности почвы по отношению к рассматриваемым металлам. В почвенном растворе ТМ могут находиться в виде гидратированных простейших ионов, а также растворимых в воде комплексных форм с органическими, минеральными и элементоорганическими компонентами, которые наиболее подвижны и доступны для корневого усвоения растениями. В твердой фазе почвы ТМ находятся в обратимо и необратимо связанном состоянии, входят в состав малорастворимых минеральных и гумусовых веществ, сорбируются аморфными и окристаллизованными формами гидроксидов железа, алюминия и марганца [2, 6, 9].

С ростом температуры при постоянной влажности почвы 60 % от ПВ содержание железа в почвенном поровом растворе сокращалось. Это могло быть вызвано увеличением степени гидролиза соединений железа в почвенном растворе и повышением содержания образующихся в результате гидролиза малорастворимых гидроксидов железа в твердой фазе почвенного комплекса. Уменьшение с температурой концентрации железа в почвенном растворе свидетельствовало об увеличении сорбционной способности гидроксидов железа за счет увеличения их содержания в твердой фазе почвы.

Сопоставление данных, представленных на рис. 1–3 и 5, позволяет заключить, что в рассматриваемых условиях гидроксиды железа играют заметную роль в закреплении кадмия, свинца и урана в анализируемой почве.

Коэффициенты распределения кадмия, свинца и урана между твердой фазой и поровой влагой почвы в условиях пониженной влажности. Коэффициент распределения ТМ между твердой фазой и поровой влагой почвы – это отношение между

концентрациями ТМ в соответствующих почвенных фазах в состоянии межфазного равновесия или близком к нему:

$$K_d = \frac{C_{ТФ}}{C_{ПР}}, \quad (1)$$

где K_d – коэффициент распределения ТМ между твердой фазой и поровым раствором почвы; $C_{ТФ}$ (мг/кг) – концентрация ТМ в твердой фазе почвенного комплекса; $C_{ПР}$ (мг/кг) – концентрация ТМ в почвенном поровом растворе.

Коэффициент распределения K_d характеризует способность почвы закреплять ТМ и препятствовать его распределению в почвенно-растительном покрове [10]. Более высокие коэффициенты K_d соответствуют более высокой степени закрепления и соответственно более низкой подвижности ТМ в почве. По результатам определения общего содержания кадмия, свинца и урана в образцах почвы и пробах поровых растворов почвы при влажности 60 % от ПВ и разных температурных условиях оценены коэффициенты межфазного распределения ТМ (K_d). Соответствующие данные приведены на рис. 6.

В температурном диапазоне от 14 до 40 °С коэффициенты межфазного распределения K_d для рассматриваемой почвы с уровнем влажности 60 % от ПВ находились в пределах 77–178 для кадмия, 421–535 для свинца и 717–892 для урана. При этом коэффициенты распределения всех изученных ТМ увеличивались с повышением температуры почвы. Следовательно, в условиях пониженной влажности почвы сорбционная способность почвы по отношению к изученным ТМ увеличивалась с повышением температуры. В соответствии с величинами коэффициентов распределения K_d закрепление ТМ в твердой фазе почвенного комплекса возрастало для элементов, расположенных в следующей последовательности: $Cd < Pb < U$.

Заключение. В результате проведенных исследований изучено влияние температуры почвенной среды на концентрацию и общий запас кадмия, свинца и урана в поровой влаге дерново-подзолистой среднесуглинистой почвы, где элементы находятся в наиболее подвижных и биологически доступных формах. На основании полученных результатов можно заключить, что в условиях пониженной влажности почвы концентрация и запас кадмия, свинца и урана в почвенной поровой влаге зависят от температуры почвы. Характер и степень их изменения в зависимости от температуры определяются химической природой элемента и особенностями почвы. При температуре от 14 до 40 °С и влажности почвы 60 % от ПВ по содержанию в почвенной поровой влаге относительно общего запаса элемента в почве рассмотренные ТМ соотносятся следующим образом: $Cd \gg Pb > U$.

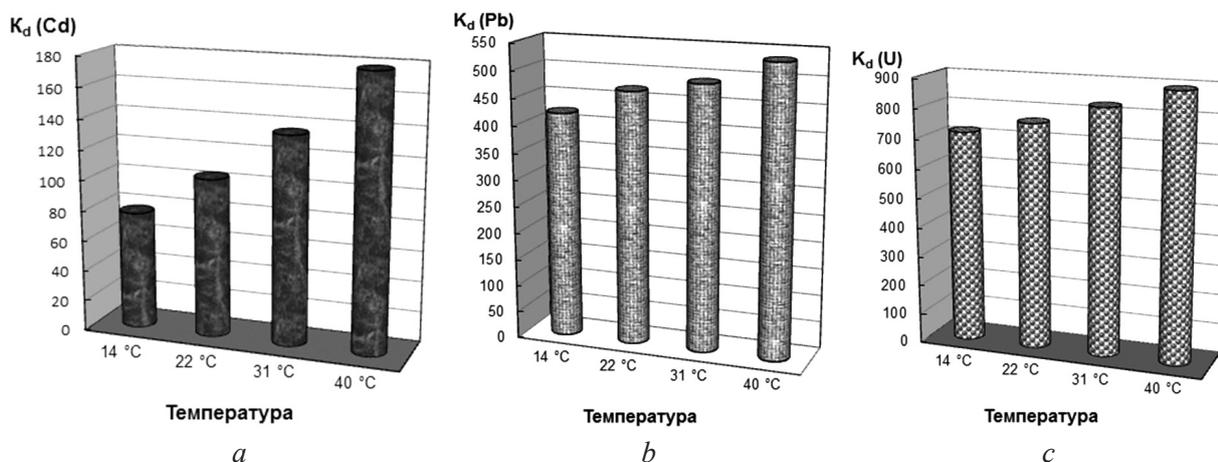


Рис. 6. Изменение с температурой коэффициента распределения ТМ между твердой фазой и поровым раствором почвы с уровнем влажности 60 % от ПВ (K_d): а – K_d (Cd), б – K_d (Pb), с – K_d (U)

Fig. 6. Change in distribution coefficient of heavy metal between solid phase and pore solution of soil with moisture content of 60 % of WC (K_d): а – K_d (Cd), б – K_d (Pb), с – K_d (U)

При пониженной влажности почвы концентрация и запас Cd, Pb и U в поровой влаге увеличиваются по мере снижения температуры. При влажности почвы 60 % от ПВ в диапазоне от 14 до 40 °С наиболее существенно в зависимости от температуры в составе поровой влаги изменяется содержание кадмия. При снижении температуры на каждые 5 °С содержание кадмия в почвенном поровом растворе возрастает в среднем на 25 %, свинца – на 5,2 и урана – на 4,6 %.

В соответствии с величинами коэффициентов распределения K_d закрепление ТМ в твердой фазе почвенного комплекса возрастало в ряду элементов: Cd – Pb – U. Повышение температуры при пониженной влажности почвы способствовало увеличению коэффициента распределения кадмия, свинца и урана между твердой фазой и поровой влагой почвы, что свидетельствовало о возрастании сорбции этих ТМ компонентами твердой фазы почвенного комплекса.

Данные, полученные в результате исследования, показывают, что при анализе форм нахождения ТМ в почве, определяющих их подвижность и биологическую доступность растениям, следует учитывать условия увлажнения и температуру почвенной среды.

Список использованных источников

1. Информационная оценка состояния тяжелых металлов в почвах / В. Н. Гукалов [и др.] // Вестн. Алтай. гос. аграр. ун-та. – 2015. – № 5 (127). – С. 58–64.
2. Черных, Н. А. Трансформация соединений свинца и кадмия в разных типах почв / Н. А. Черных, Прасанна Джагат // Вестн. РУДН. Сер. Экология и безопасность жизнедеятельности. – 2000. – № 4. – С. 82–88.
3. Бекман, И. Н. Уран / И. Н. Бекман. – М.: МГУ, 2009. – 305 с.
4. Тяжелые металлы в системе элемент–почва–зерновые культуры // О. Я. Соколова [и др.] // Вестник ОГУ. – 2006. – № 4. – С. 106–110.
5. 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.
6. Черных, Н. А. Экологический мониторинг токсикантов в биосфере / Н. А. Черных, С. Н. Сидоренко. – М.: Изд-во РУДН, 2003. – 430 с. – (Серия «Библиотека эколога»).
7. 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.
8. Сидоров, Н. Ф. Проблемы тяжелых металлов в сельском хозяйстве (биологические аспекты): учебное пособие / Н. Ф. Сидоров. – Иваново, 1995. – 48 с.
9. 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.
10. Почвенные растворы в процессах миграции ^{137}Cs , ^{90}Sr , $^{239,240}\text{Pu}$ и ^{241}Am // С. В. Овсянникова [и др.] // Геохимия. – 2000. – № 2. – С. 222–234.
11. 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.
12. Головатый, С. Е. Тяжелые металлы в агроэкосистемах / С. Е. Головатый / Минск: Ин-т почвоведения и агрохимии, 2002. – 240 с.
13. Тезисы докл. II съезда Общества почвоведов (27–30 июня 1996 г., Санкт-Петербург) : в 2 т. / Рос. акад. наук, О-во почвоведов. – Санкт-Петербург : изд-во СПбГУ, 1996. – Т. 1. – 453 с.
14. Овчаренко, М. М. Подвижность тяжелых металлов в почве и доступность их растениям / М. М. Овчаренко // Аграрная наука. – 1996. – № 3. – С. 39–40.
15. Мансуров, В. В. Влияние погоды на урожай / В. В. Мансуров, А. А. Мелешин // Картофель и овощи. – 2000. – № 5. – С. 21–24.
16. Логинов, В. Ф. Изменения климата и их влияние на различные отрасли экономики: аналитический доклад НАН Беларуси / В. Ф. Логинов, В. С. Микутский. – Минск: Ин-т природопользования, 2013. – 46 с.
17. Стратегия устойчивого развития Беларуси: Экологические аспекты / Е. А. Антипова [и др.]. – Минск: ФУАинформ, 2014. – 336 с.
18. Ермолаев, С. В. Влияние почвенных и погодных условий на формирование урожая и качество клубней картофеля разных сроков созревания в Чувашской Республике / С. В. Ермолаев: Автореф. дис. ... канд. сельскохоз. наук. – Чебоксары, 2009.
19. Най, П. Х. Движение растворов в системе почва–растение / П. Х. Най, П. Б. Тинкер. – М.: Наука, 1980 – 368 с.
20. Полевой, В. В. Физиология растений / В. В. Полевой. – М.: Высш. школа, 1984. – 464 с.
21. Сельскохозяйственная радиоэкология / Р. М. Алексахин [и др.]. – М.: Экология, 1992. – 400 с.
22. Методики определения урана в почвах и аэрозольных фильтрах: МВИ. МН1497-2001. – Минск: БелГИМ, 2001.
23. International Atomic Energy Agency. Measurement of radionuclides in food and the environment: a guidebook [Electronic Resource] / Vienna, 1989. – Technical reports series, No 295. – Mode acces: https://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/trs295_web.pdf.

24. Практикум по агрохимии: Учеб. пособие / В. В. Кидин [и др.] / Под ред. В. В. Кидина. М.: Колос С, 2008. – 599 с.
25. Гигиенические нормативы 2.1.7.12 1 2004. «Перечень предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно допустимых концентраций (ОДК) химических веществ в почве». Утв. Постановление Главного государственного санитарного врача Республики Беларусь № 28 от 25.02.2004. – Минск, 2004.
26. Матвеева Л. И. Гидрогеохимия поровых растворов. Минск: Наука и техника, 1995. – 166 с.
27. Interstitial soil solutions – medium and factor of active redistribution of radionuclides in the system “soil substratum – ground water” / A. Kudelsky [et al.] // Proc. of the Int. Conf. “The radioecological consequences of the Chernobyl accident”. – Minsk, Belarus, 1996. – P. 185–188.
28. Mobility of Chernobyl derived ^{137}Cs in a peatbog system within the catchment of the Pripyat river, Belarus / A. V. Kudelsky // Sci. Total Environ. – 1996. – Vol. 188 (2, 3). –P. 101-103.
29. Greenwood, N. N. Chemistry of the Elements / N. N. Greenwood, A. Earnshaw. – Oxford: Butterworth, 1997. – 1600 p.
30. Ильин, В. Б. Тяжелые металлы в системе «почва–растение» / В. Б. Ильин / Новосибирск: Наука, 1991. – 151 с.
31. Химия актиноидов: в 3 т. / ред. Дж. Кац, Г. Сиборг, Л. Морсс. – М: Мир, 1991. – Т. 3. – 525 с.

References

1. Gukalov V. N., Savich V. I., Belopukhov S. L., Shapkina O. A., Verkhoturov V. V. Information estimation of heavy metal status in soils. *Vestnik Altaiskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta = Bulletin of Altai State Agrarian University*, 2015, no. 5 (127), pp. 58–64 (in Russian).
2. Chernykh N. A., Prasanna Djagat. Transformation of lead and cadmium compounds in different types of soil. *Vestnik Rosyiskogo universiteta druzhby narodov. Seriya Ekologiya i bezopasnost' zhiznedeyatel'nosti = RUDN Journal of Ecology and Life Safety*, 2000, no. 4, pp. 82–88 (in Russian).
3. Beckman I. N. Uranium. Moscow, Moscow State University, 2009. 305 p. (in Russian).
4. 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).
5. 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 Timiryazevskoy sel'skokhozyaistvennoy akademii = News of the Timiryazev Agricultural Academy*, 2011, vol. 3, pp. 17–25 (in Russian).
6. 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).
7. 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-tekhnicheskoi 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).
8. Sidorov N. F. Problems of heavy metals in agriculture (biological aspects), Ivanovo, 1995. 48 p. (in Russian).
9. Golovatyi 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).
10. Ovsiannikova S. V., Sokolik G. A., Aismont E. A., Kilchitskaya S. L., Kimlenka I. V., Zhukovich N. V., Rubinchik S. Ya. Soil pore solutions in migration of ^{137}Cs , ^{90}Sr , $^{239,240}\text{Pu}$ and ^{241}Am . *Geokhimiya = Geochemistry*, 2000, no 2, pp. 222–234 (in Russian).
11. Minkina T. M., Motuzova G. M., Nazarenko O. G. Composition of heavy metals' compounds in soils. Rostov-on-Don, Everest Publ., 2009. 208 p. (in Russian).
12. Golovatyi S. E. Heavy metals in agrosystems. Minsk, respublikanskoe unitarnoye predpriyatiye: *Institut of Pochvo-vedeniya and agrokhimii = Institute of Soil Science and agrochemistry*, 2002. 239 p. (in Russian).
13. Russian Academy of Science, Soil Sci. Soc. Tezisy dokladov II s'ezda Obshchestva pochvovedov (27–30 iyunya 1996 g., Sankt-Peterburg). T. 1. Abstracts of II Conference of soil scientists' society, St. Peterburg, 27–30 June 1996. Vol. 1. St. Peterburg, publ. Saint Peterburg University, 1996. 453 p. (in Russian).
14. Ovcharenko M. M. Mobility of the heavy metals in soil and their availability for plants. *Agrarnaya nauka = Agricultural science*, 1996, no 3, pp. 39–40 (in Russian).
15. Mansurov V. V., Meleshin A. A. Influence of the weather on the harvest. *Kartofel i ovoshchi = Potato and vegetables*, 2000, no. 5, pp. 21–24 (in Russian).
16. 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).
17. Antipov E. A., Khamchukov D. J., Lemesh V. A., Porechina N. I., Czyż D. A., Shushkevich A. M., Dudko D. 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., Maksomkov 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, 2014. 336 p. (in Russian).
18. Ermolaev S. V. Influence of soil and weather conditions on forming of crop and potato nodules' quality of different ripen time in Chuvash Republic. Cheboksary, 2009 (in Russian).

19. Nye P. H., Tinker P. B. *Solute movement in the Soil–Root System*. Moscow, Nauka Publ., 1980. 368 p. (in Russian).
20. Polevoy V. V. *Physiology of plants*. Moscow, 1984. 464 p. (in Russian).
21. Aleksahin R. M., Vasilev A. V., Dikarev V. G., Egorova E. A., Zhigareva T. L., Ivanov Yu. A., Koz'min V. G., Kruglikov B. P., Kruglov S. V., Morgunova V. A., Panteleev L. I., Povalyaev A. P., Popova G. I., Rasin I. M., Ratnikov A. N., Sanzharova N. I., Sarapul'sev I. A., Sokolov V. A., Spirin V. E., Fesenko S. V., Filipas A. S., Hvostunov I. K., Shevchenko F. S., Shuhovtsev B. I. *Agricultural radioecology* / Ed. by R. M. Aleksahin, N. A. Korneev. Moscow, Ecologiya [Ecology Publ.], 1992. 400 p. (in Russian).
22. Measurement procedure MH 1497 2001. *Methods for determination of uranium in soils and aerosol filters*. Minsk, Belarusian State Institute of Metrology, 2001.
23. 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.
24. Kidin V. V., Deryugin I. P., Kobzarenko V. I., Kulyukin A. N., Slipchik A. F., Valabueva V. F., Ladonin D. V. *Agricultural chemistry practical course* / Ed. by V. V. Kidin. Moscow, 2008. 599 p. (in Russian).
25. 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>
26. Matveeva L. I. *Hydrochemistry of pore solutions*. Minsk: Acad. of Science of Belarus, 1995. 164 p. (in Russian).
27. Kudelsky A., Pashkevich V., Petrovich A., Petryayev E., Sokolik G., Ovsianikova S. *Interstitial soil solutions – medium and factor of active redistribution of radionuclides in the system “soil substratum – ground water”* // Proc. of the Int. Conf. “The radioecological consequences of the Chernobyl accident”. – Minsk, Belarus, 1996, pp. 185–188 (in Russian).
28. Kudelsky A. V., Smith J. T., Ovsianikova S. V., Hilton J. *Mobility of Chernobyl-derived ¹³⁷Cs in a peatbog system within the catchment of the Pripyat' River, Belarus* // *Sci. Total Environ*, 1996, vol. 188 (2, 3), pp. 101–103 (in Russian).
29. Greenwood, N. N. *Chemistry of the Elements* / N. N. Greenwood, A. Earnshaw. Oxford: Butterworth, 1997. 1600 p.
30. Ilyin V. B. *The heavy metals in the “soil – plant” system*. Novosibirsk: Science, 1991. 151 p. (in Russian).
31. Katz J. J., Seaborg G. T. Morss L. R. *The Chemistry of the Actinide Elements* / Ed. by J. J. Katz, G. T. Seaborg, L. R. Morss. Springer, Dordrecht, 1986. 525 pp. 1781. Doi: 10.1007/978-94-009-3155-8

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

Information about the authors

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

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

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