

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИХ ФРАКЦИЯХ И ПОДФРАКЦИЯХ ДРОБНОЙ ПЕПТИЗАЦИИ В СЕРЫХ И АГРОСЕРЫХ СУГЛИНИСТЫХ ПОЧВАХ ВЛАДИМИРСКОГО ОПОЛЯ

Д. В. Карпова, Н. П. Чижикова

Почвенный институт им. В.В.Докучаева РАСХН

Поведение тяжелых металлов в серых лесных почвах Владимирского ополя за последний период неоднократно отображено в литературе. Почвы Владимирской обл., по мнению Баринова (2001), характеризуются слабой обеспеченностью подвижными формами Co и Zn, средне обеспечены В и Mn и богаты Cu. Он установил, что определяющими поведение подвижных форм тяжелых металлов (ТМ) являются гранулометрический состав, содержание гумуса, обменная кислотность и сумма поглощенных оснований.

По данным Окоркова (2003, 2006) и Карповой (2001), серые лесные почвы Владимирского ополя можно отнести к незагрязненным по содержанию валовых форм Pb, Zn, Ni, Co, Cu, Fe, Cr, Mn. Отмечено, что в пахотном слое повышается содержание Pb с увеличением доз вносимого навоза. Имеется тенденция к увеличению содержания Co в пахотном слое при применении полного минерального удобрения, а также 60 и 80 т навоза, и увеличения количества Fe в почве в вариантах с навозом. Однако в этих работах не отображены исследования поведения ТМ с отдельными компонентами почв и функции этих компонентов.

Целью наших исследований является выявление закономерностей поведения ТМ во фракциях разной размерности (<1, 1–5, 5–10, >10 мкм, т.е. ила, тонкой и средней пыли и фракции >10 мкм), а также охарактеризовать передвижение ТМ в зависимости от подвижности глинистого материала.

Анализировались почвы, относящиеся в соответствии с «Классификацией и диагностикой почв России» (2004 г.) к типу серых (AY–AEL–BEL–BT–C) разр. 17 (целина) и агросерых суглинистых (P–AEL–BEL–BT–C) разр. 23, 24, 27. Среди агросерых выделяются подтипы агросерых типичных со вторым гумусовым горизонтом (P–(AY)–AEL–Beg(hh)–BEL–BT–C. Исследуемые агросерые почвы сформировались на различных элементах микрорельефа: в микропонижении (разр. 23) и микроповышении (разр. 24, 27). Разр. 17 и 27 находятся на территории землепользования Владимирского НИИСХ, а разр. 23 и 24 на территории землепользования Юрьев-Польского Госсортоучастка, ОАО Небылое.

В образцах почв определяли pH солевой, обменную и гидролитическую кислотности, содержание обменных Ca^{2+} и Mg^{2+} , гумуса, сумму погло-

ценных оснований, валовой азот, подвижные формы P_2O_5 и K_2O (по гостированным методикам ЦИНАО), гранулометрический состав по Горбунову (1960), анализ подфракций дробной пептизации по Горбунову (1978), минералогический состав фракции средней и тонкой пыли и подфракций дробной пептизации рентгендифрактометрическим методом с использованием ориентированных препаратов. Соотношение основных минеральных фаз в илистой фракции определяли по методу Бискайя (Biskaue, 1964). В выделенных фракциях устанавливали содержание гумуса методом Тюрина с использованием спектрофотометра «SPECOL» и тяжелых металлов Pb, Zn, Ni, Co, Cr, Mn, Fe рентгенфлюоресцентным методом при помощи спектрального анализатора «Spectroscan».

Физико-химические показатели агросерых лесных почв несколько отличаются от условно целинных аналогов. Так, pH солевой вытяжки в целинной почве ниже, чем в пахотной. В целинной почве сумма поглощенных оснований постепенно возрастает от 16,0-16,4 мг-экв/100г в верхней части профиля до 21,4 мг-экв/100г в нижней. Этот показатель в агросерых почвах довольно равномерен в пределах профиля и превосходит сумму поглощенных оснований в верхних горизонтах целинного аналога. Наибольшие значения гидролитической кислотности отмечаются в серой и агросерой суглинистых почвах опытных полей ВНИИСХ. В то время, как для агросерых почв Юрьев Польского опытного поля этот показатель в пределах профиля не поднимается выше 1,66 мг-экв/100г почвы с минимумом в пахотных горизонтах (0,79-0,96 мг-экв/100 г соответственно разр. 24 и 23).

В элливиальной части профиля серой суглинистой почвы отмечается минимальные количества обменных Ca^{2+} и Mg^{2+} , величина которых постепенно возрастает с глубиной, достигая 18,5 и 4,0 мг-экв/100г соответственно.

Поведение подвижных форм калия и фосфора существенно различаются в целинной и освоенных почвах. В серой суглинистой почве верхние горизонты испытывают явный дефицит как калия, так и фосфора. В агросерой Владимирского НИИСХ количество подвижных форм калия и фосфора опытных полей Юрьев Польского увеличивается в два раза (табл. 1) Подвижные формы фосфора и калия в почвах полей несколько превосходят эти показатели для верхних горизонтов агропочв Владимирского НИИСХ.

Ранее (Чижикова, 1991, 2001) было установлено что вовлечение почв в сельскохозяйственное производство с применением повышенных или несбалансированных доз минеральных удобрений, особенно при применении аммиачной селитры, приводит к пептизации почвенной массы. С целью выявления этого негативного показателя нами были использован

Таблица 1. Физико-химическая характеристика серых и агросерых почв Владимирского ополья

Глубина, см	рН солевой	Нг, мг-экв/100 г	Гумус, %	Ca ²⁺	Mg ²⁺	S	Азот нитратный	Азот аммиачный	P ₂ O ₅	K ₂ O
				мг-экв/100 г						
Серая типичная среднесуглинистая почва (разр. 17)										
2–17	4,8	4,64	3,16	13,5	2,0	16,4	Не опр.	3,16	5,31	7,6
17–26	4,2	4,73	1,61	13,0	2,0	16,0	»	1,61	6,56	7,6
26–39	4,0	4,55	1,11	14,5	6,0	16,4	»	1,11	6,83	11,6
39–58	4,0	4,02	0,80	14,5	3,5	18,1	»	0,80	7,52	14,0
58–90	4,2	3,15	0,54	18,5	4,0	21,4	»	0,54	16,08	13,2
Агросерая почва со вторым гумусовым горизонтом (разр. 23)										
0–20	6,6	0,96	2,88	16,0	6,5	26,4	8,64	3,30	47,99	26,6
20–30	6,4	1,14	2,38	17,0	4,5	25,7	5,58	3,97	33,38	20,2
30–0	6,4	1,05	1,72	17,5	3,5	24,2	2,99	3,21	22,76	27,2
40–50	6,2	1,23	1,34	20,0	6,0	23,4	2,49	3,17	19,35	23,4
50–60	5,7	1,57	0,60	16,5	6,5	22,8	0,92	3,57	13,38	22,7
60–70	5,6	1,66	0,52	18,5	6,0	22,5	0,76	2,85	12,44	21,8
70–80	5,5	1,57	0,52	18,5	6,5	23,9	0,79	2,61	10,00	21,8
80–90	5,5	1,40	0,52	17,0	7,0	26,4	0,74	2,85	12,76	20,8
90–100	5,5	1,40	0,41	18,0	5,5	24,4	0,70	2,46	9,74	20,2
Агросерая остаточоно-карбонатная среднесуглинистая почва (разр. 24)										
0–20	6,7	0,79	2,38	15,0	7,5	22,9	7,71	3,57	7,21	25,3
20–30	6,4	1,14	2,86	17,5	6,0	23,8	4,74	2,40	24,35	20,8
30–40	6,0	1,49	0,71	18,5	7,0	21,8	2,02	4,79	10,88	20,3
40–50	5,7	1,40	0,71	19,0	5,0	23,2	1,11	5,19	8,34	21,8
50–60	5,5	1,40	0,52	17,5	4,5	22,9	0,75	2,70	15,26	21,4
60–70	5,5	1,40	0,41	19,0	4,5	23,7	0,93	3,59	19,38	19,8
70–80	5,5	1,66	0,41	18,0	5,0	23,7	0,57	4,48	18,73	19,2
80–90	5,4	1,66	0,41	18,5	5,0	24,8	0,47	2,81	18,99	19,8
90–100	6,1	1,40	0,52	19,0	5,5	24,8	0,82	2,95	21,66	19,8
Агросерая остаточоно-карбонатная среднесуглинистая почва (разр. 27)										
0–20	4,8	4,81	2,26	16,0	6,0	21,1	10,14	5,02	10,33	14,0
20–30	5,0	3,85	2,48	17,0	5,5	22,9	6,55	4,96	9,87	13,3
30–40	5,3	2,27	1,60	16,5	5,5	23,3	4,34	6,98	12,0	13,0
40–50	5,1	2,19	1,26	16,0	6,0	22,0	2,85	4,45	12,76	15,8
50–60	5,3	1,84	1,00	17,5	5,0	21,5	1,86	5,68	17,17	19,5
60–70	5,3	1,40	1,26	18,0	4,5	21,6	1,55	6,64	18,58	19,2
70–80	5,3	1,57	0,60	19,0	6,0	20,2	1,24	6,98	21,08	20,2
80–90	5,3	1,40	0,76	19,5	5,0	22,5	1,43	6,87	19,70	19,2
90–100	5,4	1,31	0,76	18,0	6,5	22,3	1,24	6,35	24,31	22,0

Примечание. Нг – гидролитическая кислотность, S – сумма поглощенных оснований.

метод дробной пептизации, с помощью которого выделяются различные по прочности связи категории водопептизируемых и агрегируемых илов.

Проведенные анализы показали, что серые и агросерые суглинистые почвы занимают промежуточное положение по количеству выхода пептизированных илов между дерново-подзолистыми почвами, развитыми на покровных отложениях и черноземами на лессовидных карбонатных суглинках (Чижикова, 1991). Количество водно-пептизированного ила (ВПИ) во всех образцах колеблется в пределах 0,8–1,7 % от почвы в целом, причем в целинных почвах этот показатель превосходит пахотные аналоги (рис. 1, табл. 2).

Минералогический состав ВПИ представлен обломочными формами кварца микронной размерности, слоистыми силикатами с сильнодеградированной структурой и рентгеноаморфными компонентами, включая органическое вещество (рис. 2). Количество последнего в ВПИ целинной почвы составляет 11% и постепенно снижается до 3,6 % в гор. ВТ. Большая часть илистого материала серых и агросерых почв находится в агрегированном состоянии.

Количество АИ во всех профилях увеличивается книзу. Отмечается существенная разница между содержанием АИ в верхних горизонтах целинной почвы и таковыми агросерой почвы опытных полей (разр 27) Владимирского НИИСХ (6,4 и 16,1% соответственно). В агросерых почвах полей Юрьев-Польского количество агрегированных илов менее контрастно по содержанию в пахотных и подпахотных горизонтах (табл. 2).

Таблица 2. Содержание гранулометрических фракций и подфракций дробной пептизации, %

Горизонт	Глубина, см	ВПИ	АИ	Фракция, мкм		
				1-5	5-10	>10
Серая типичная среднесуглинистая почва (разр. 17)						
AY	2–17	1,2	6,3	9,4	8,4	70,3
AE[hh]	17–26	1,3	19,7	11,3	9,7	53,2
BT	26–39	1,7	22,9	12,2	9,4	47,7
Агросерая почва со вторым гумусовым горизонтом ВГГ(разр. 23)						
PY	0–20	1,0	13,5	15,0	10,5	53,3
AEL	20–40	1,4	19,6	12,0	10,3	55,2
Агросерая остаточно-карбонатная среднесуглинистая почва (разр. 24)						
PY	0–20	1,6	13,5	13,3	10,4	52,8
AEL	20–40	1,4	15,1	17,1	11,6	49,1
Агросерая остаточно-карбонатная среднесуглинистая почва (разр. 27)						
PY	0–20	0,8	16,1	11,8	10,4	51,3
AEL	20–40	1,0	17,4	11,7	9,2	54,7

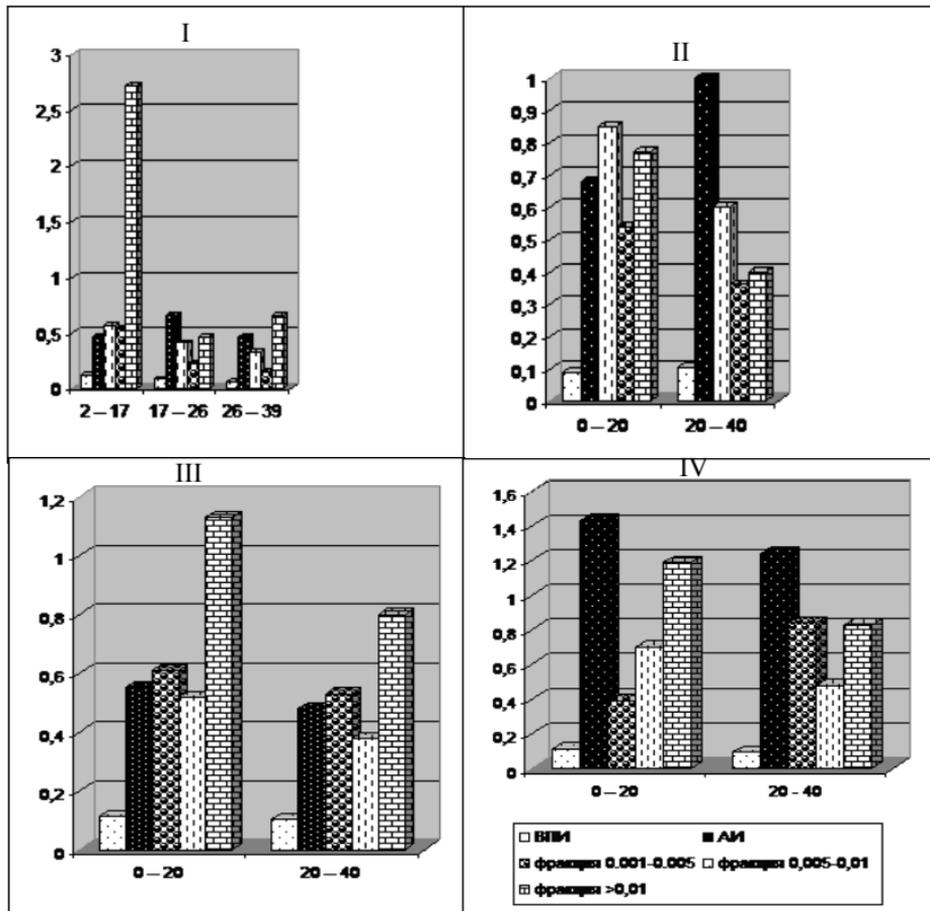


Рис. 1. Распределение гранулометрических фракций и подфракций дробной пептизации в серых и агросерых почвах (I – серая типичная среднесуглинистая, разр. 17; II – агросерая со вторым гумусовым горизонтом, разр. 23; III – агросерая остаточно-карбонатная среднесуглинистая, разр. 24; VI – агросерая среднесуглинистая, разр. 27).

Распашка почв привела к усреднению содержания этой категории илов (12,6–16,0%) в пахотных горизонтах исследуемых почв и вследствие этого меньшей дифференциации ила в пределах пахотного и подпахотного горизонтов.

Минералогический состав АИ представлен ассоциацией минералов, характерных для илистых фракций покровных лёссовидных суглинков и развитых на них почв. Минералогический состав фракции <1 мкм серых и агросерых почв, развитых на покровных суглинках, неоднократно обсуждался в литературе (Булгаков и др., 1972; Градусов, 1976; Градусов, Урусеvская, 1964; Градусов и др., 1981; Родионов, Градусов, 1967; Дубровина, Градусов, 1993; Чижикова, 1991, 2002). Здесь преобладают два основ

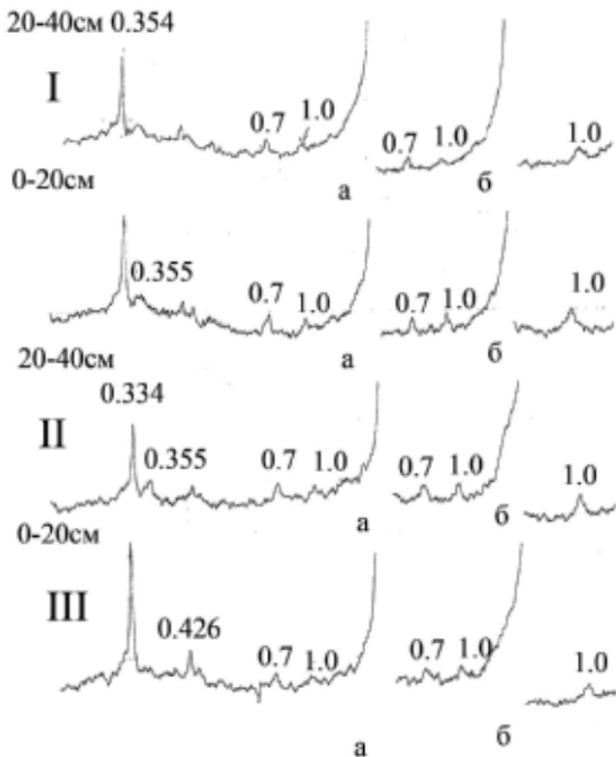


Рис. 2. Рентгендифрактограммы фракции менее 1 мкм воднопептизированного ила ряда горизонтов агросерых почв: I – разр. 23; II – разр. 24; III – разр. 27. Обозначения здесь и на рис. 3–5: а – образец в воздушно-сухом состоянии; б – после сольватации этиленгликолем; в – после прокаливания при температуре 550 °С в течение 2 ч.

ных компонента: гидрослюды ди- и триоктаэдрического типа (43–66 % от суммы минералов в АИ или 4–14 % от почвы в целом) и смешанослойные образования слюда-сметитового типа как с низким менее 50%, так и с высоким, более 50%, содержанием сметитовых пакетов. В сумме эти образования составляют 21–39%, что при пересчете на всю почвенную массу равно 1–7% (табл. 3). Сопутствующими минералами являются каолинит, хлорит и тонкодисперсный кварц. Профиль глинистого материала носит явный элювиальный характер (рис. 3, 4).

Минимальное количество илистой фракции, а в ней сметитовой фазы, отмечаем в верхней части профиля. Наиболее резкая дифференциация по сметитовому компоненту наблюдается в целинной почве: 1,4–6,6 % в гор. АУ и ВТ соответственно. В пахотных горизонтах повсеместно отмечается более высокое количество гидрослюд. Важным показателем состояния илистого вещества почв является отношение кварца к слоистым силикатам. Наиболее высокие показатели по этому признаку фиксируются в гор. АУ целинной почвы, наименьшие значения в агросерой.

Таблица 3. Соотношение основных минеральных фаз агрегированных илов, выделенных из серой и агросерых почв, %

Горизонт	Глубина, см	Содержание фракции <1 мкм	Минеральные фазы					
			% в АИ			% в почве		
			0,7 нм	1,0 нм	1,7 нм	0,7 нм	1,0 нм	1.7 нм
Серая типичная среднесуглинистая почва (разр. 17)								
AY	2–17	6,3	17	60	23	1,07	3,78	1,45
AE[hh]	17–26	18,7	12	65	23	2,24	12,15	4,3
BT	26–39	22,9	10	61	29	2,29	13,96	6,64
Агросерая почва со вторым гумусовым горизонтом (разр. 23)								
PY	0–20	13,5	18	61	21	2,43	8,23	2,83
AEL	20–40	19,6	15	59	25	2,94	11,56	4,9
Агросерая остаточно-карбонатная среднесуглинистая почва (разр. 24)								
PY	0–20	16,0	15	49	36	2,40	7,84	5,76
AEL	20–40	17,4	18	43	39	3,13	7,48	6,78
Агросерая остаточно-карбонатная среднесуглинистая почва (разр. 27)								
PY	0–20	12,6	9	66	25	1,13	8,31	3,15
AEL	20–40	15,0	13	60	27	1,95	9,00	4,05

Содержание тонкопылеватых фракций наиболее контрастно в целинной почве (табл. 2). При распахивании почв этот показатель становится менее контрастным. Например, в пахотном и подпахотном горизонтах агросерой почвы Владимирского НИИСХ этот показатель одинаков и составляет 11% от суммы гранулометрических фракций. Минералогический состав фракции 1–5 мкм существенно отличается по содержанию и соотношению как слоистых, так и кластогенных минералов от состава компонентов фракций менее 1 мкм (рис. 5).

Значительно возросло количество тонкопылеватого кварца, появились полевые шпаты. Среди слоистых силикатов возросла роль гидрослюд, хлоритов, каолинита, значительно снизилось содержание смешанослойных образований слюда-сметитового типа. Указанная закономерность характерна для всех исследуемых образцов. В пределах анализируемых частей профилей можно отметить более высокое содержание кварца в верхних горизонтах целинной почвы (разр. 17), в которой количество тонкодисперсного кварца выше, чем в нижележащих горизонтах.

Как было отмечено в начале статьи, серые и агросерые почвы Владимирского ополья относятся к категории незагрязненных. В табл. 4 приведено содержание ТМ в исследуемых объектах. Порядок величин ТМ в пределах профилей мало меняется. Исключение составляет лишь поведение Pb, количество которого несколько увеличивается особенно в пахотных горизонтах агросерой почвы со вторым гумусовым горизонтом (разр. 23) территория землепользования Юрьев-Польского Госсортоучастка.

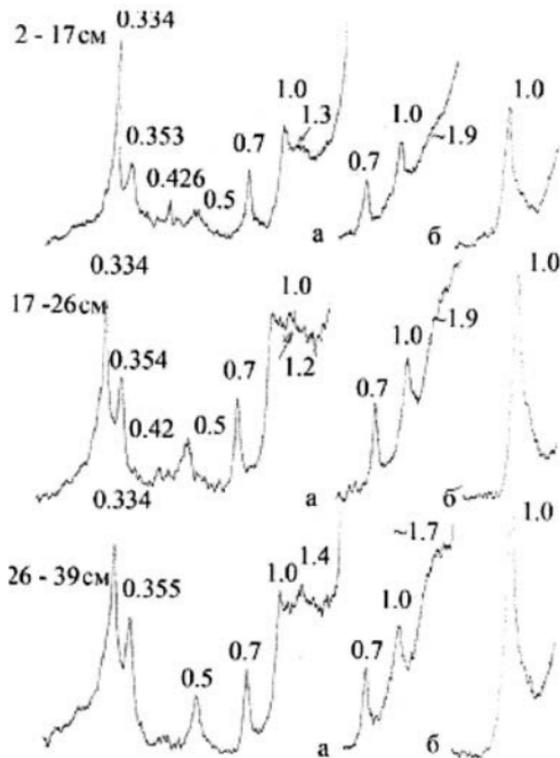


Рис. 3. Рентгendifрактограммы фракции менее 1 мкм подфракции агрегированных илов, выделенных из серой почвы разр. 17.

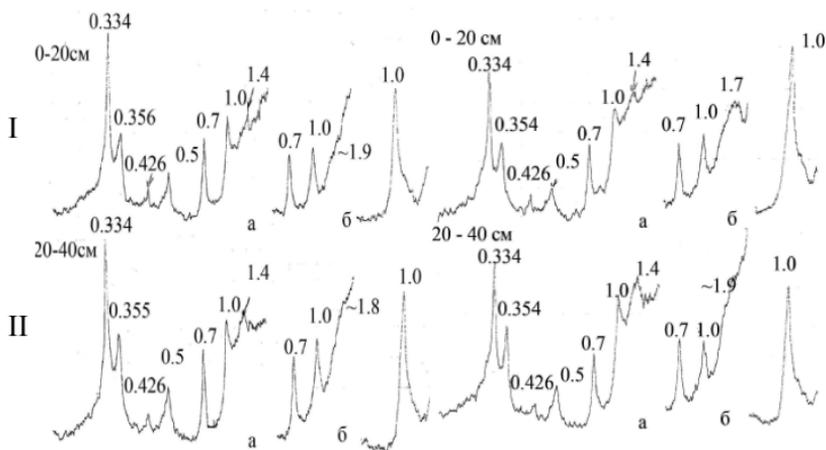


Рис. 4. Рентгendifрактограммы подфракции агрегированных илов, выделенных из агросерых почв. I – разр. 23, II – разр. 24.

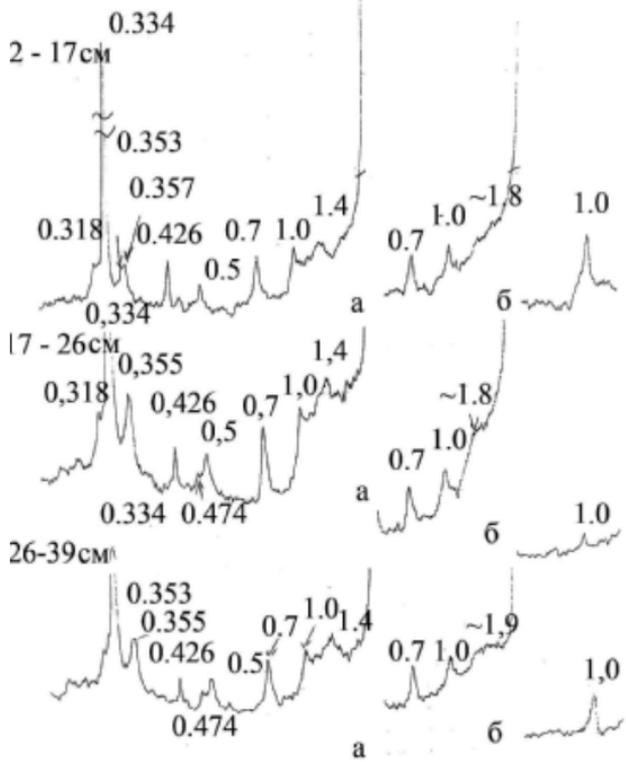


Рис. 5. Рентгендифрактограммы фракций 1–5 мкм, выделенных из серой типичной среднесуглинистой почвы (разр. 17).

Содержание Ni во всех профилях постепенно возрастает книзу. (20–33 в верхних горизонтах и 40–46 мг/кг в нижних частях профиля). Количество Co не превышает 10 мг/кг, характер его распределения по профилю аналогичен распределению Ni. Такая же тенденция распределения характерна и для Cr. Порядок величин валового содержания Mn колеблется в пределах от 500 в элювиальной части профиля серой почвы до 1030 мг/кг. Последняя цифра относится ко 2-му гумусовому горизонту агросерой почвы разр. 23. Содержание валового железа резко контрастно в серой суглинистой почве (2,77–4,73%) соответственно в верхней и нижней частях профиля и более равномерно в пределах профилей почв, вовлеченных в сельскохозяйственное производство. В образцах с глубины 90–100 см этот показатель совершенно одинаков (табл. 4).

Источником ТМ в естественных почвах являются минералы-носители этих элементов. Так, источником Ti являются минералы: рутил, брукит, анатаз, ильменит и др., Mn – вернадит, пиролюзит, бернессит и др. Поведение валовых форм этих элементов напрямую связано с поведением мине-

ральной части почв. В загрязненных почвах преобладают непрочносвязанные соединения техногенного происхождения, их экстрагируемая форма.

Таблица 4. Содержание тяжелых металлов в серых и агросерых почвах Владимирского ополья

Глубина, см	Pb	Zn	Ni	Co	Cr	Mn	Fe, %
	мг/кг						
Серая типичная среднесуглинистая почва (разр. 17)							
0–17	16	47	29	6	80	692	2,8
17–26	14	39	24	5	81	508	2,8
26–39	15	45	34	6	88	500	3,5
39–58	10	56	39	12	99	687	4,7
58–90	13	56	46	11	109	683	4,7
Агросерая почва со вторым гумусовым горизонтом (разр. 23)							
0–20	24	50	33	6	80	835	3,7
20–30	27	50	32	5	76	995	3,7
30–40	15	49	35	7	85	828	3,9
40–50	15	51	35	10	77	991	4,5
50–60	26	58	41	19	68	1030	5,2
60–70	3	50	39	7	96	637	4,4
70–80	7	56	40	6	101	626	4,6
80–90	13	57	39	6	96	645	4,5
90–100	12	60	35	8	96	682	4,6
Агросерая остаточно-карбонатная среднесуглинистая почва (разр. 24)							
0–20	8	51	30	2	81	645	3,3
20–30	13	52	36	8	95	662	3,9
30–40	8	51	37	10	102	666	4,3
40–50	10	52	38	10	97	765	4,7
50–60	4	50	38	11	84	662	4,2
60–70	5	51	39	9	100	646	4,3
70–80	6	50	43	9	94	677	4,4
80–90	8	58	43	12	97	665	4,5
90–100	1	55	39	9	99	642	4,5
Агросерая остаточно-карбонатная среднесуглинистая почва (разр. 27)							
0–20	12	54	33	2	87	787	3,2
20–30	15	54	29	6	86	670	3,0
30–40	7	49	29	2	90	632	3,3
40–50	9	49	32	4	93	604	3,6
50–60	11	49	33	4	93	603	4,0
60–70	16	56	38	6	100	598	4,4
70–80	12	48	40	4	100	580	4,5
80–90	6	49	38	8	91	577	4,4
90–100	8	54	41	10	102	592	4,3

Распределение техногенных металлов имеет в основном аккумулятивный характер, что мы и наблюдаем в верхних горизонтах агросерых суглинистых почв территории Юрьев-Польского Госсортоучастка. Необходимо подчеркнуть, что повышенное содержание Pb отмечается также в погребенном горизонте агросерой почвы со вторым гумусовым горизонтом. Этот горизонт выделяется из всех проанализированных образцов повышенным содержанием кроме Pb, также Zn, Ni, Co и особенно Mn, а вот Cr здесь наименьшее количество.

В табл. 5 представлены материалы по распределению валовых форм ТМ по фракциям разной размерности: 1–5, 5–10, >10 мкм. По сравнению с образцами почвы в целом во фракции тонкой пыли резко увеличилось содержание Zn (40–60 мг/кг в почве и 161–264 мг/кг во фракции 1–5 мкм), Ni (24–46 в почве и 34–83 мг/кг во фракции 1–5 мкм), Co (2–19 в почве и 26–57 во фракции). Количество Cr во фракции увеличивается незначительно (68–109 в почве и 105–128 мг/кг во фракции). В два-три раза увеличилось содержание Mn во фракции тонкой пыли по сравнению с почвой (500–787 почвы и 1630–3010 мг/кг во фракции). Такая же закономерность отмечается и для валового Fe, количество которого в 2–3 раза превышает таковое в почве. Отмечаются более высокие значения содержания валовых форм Fe в нижних (подпахотных) горизонтах по сравнению с пахотными.

Распределение ТМ во фракции средней пыли 5–10 мкм существенно отличается от такового тонкопылевой и более приближается к образцам почвы в целом. В этой фракции содержание Zn более близко к таковому почвы в целом, хотя в ряде образцов более высокое. Пределы колебания количеств Zn 53–196 мг/кг (в почве 39–60 мг/кг). Количество валового Ni также значительно ниже, чем во фракции 1–5 мкм, но выше, чем в почве (24–46 мг/кг). Co во фракции 5–10 мкм содержится в меньших количествах, чем в тонкопылевой фракции, но в больших, чем в почве (5–19) и во фракции (9–28 мг/кг).

Количество валового Mn также занимает промежуточное положение между его содержанием во фракции 1–5 мкм и в почве в целом. Аналогичная закономерность отмечена и в отношении валовых форм Fe. В большинстве образцов во фракции этой размерности наибольшее количество Fe в верхнем горизонте.

В образцах, представляющих собой скелетную часть почвы, после выделения тонкодисперсных фракций (>1, 1–5, 5–10 мкм) содержание таких элементов, как Zn, Ni, Co, Fe резко снизилось по сравнению с образцами почвы в целом и выделенными из них фракциями 1–5, 5–10 мкм. Резко возрастает количество Pb и Mn. И еще одна особенность – для большинства элементов характерны наибольшие показатели в пахотных горизонтах, особенно Mn.

Таблица 5. Содержание тяжелых металлов в гранулометрических фракциях серых и агросерых почвах Владимирского ополья

Глубина, см	Pb	Zn	Ni	Co	Mn	Cr	Fe, %
	мг/кг						
<i>Фракция 1–5 мкм</i>							
Серая типичная среднесуглинистая почва (разр. 17)							
2–17	0	201	64	26	2110	110	6,8
17–26	0	164	66	32	1780	121	7,1
26–39	0	177	71	46	1700	125	8,5
Агросерая почва со вторым гумусовым горизонтом (разр. 23)							
0–20	0	161	67	28	2070	114	7,3
20–40	0	183	83	51	2840	119	8,6
Агросерая остаточно-карбонатная среднесуглинистая почва (разр. 24)							
0–20	0	166	64	31	1700	105	7,6
20–40	0	158	69	31	1630	128	8,3
Агросерая остаточно-карбонатная среднесуглинистая почва (разр. 27)							
0–20	0	264	68	28	2510	108	6,5
20–40	0	190	82	41	3010	119	7,6
<i>Фракция 5–10 мкм</i>							
Серая типичная среднесуглинистая почва (разр. 17)							
2–17	3	196	43	21	1720	99	5,1
17–26	19	53	37	9	1630	92	3,4
26–39	11	59	34	9	1990	78	2,4
Агросерая почва со вторым гумусовым горизонтом (разр. 23)							
0–20	19	83	42	16	1300	94	4,0
20–40	9	100	36	18	1290	91	3,6
Агросерая остаточно-карбонатная среднесуглинистая почва (разр. 24)							
0–20	17	108	45	24	1400	100	5,2
20–40	16	79	38	16	1030	99	4,0
Агросерая остаточно-карбонатная среднесуглинистая почва (разр. 27)							
0–20	19	101	38	45	1460	86	3,5
20–40	36	70	42	28	2030	97	4,3
<i>Фракция > 10 мкм</i>							
Серая типичная среднесуглинистая почва (разр. 17)							
2–17	49	25	18	2	6170	61	2,2
17–26	46	10	7	0	3040	65	1,2
26–39	42	16	13	0	3200	69	1,5
Агросерая почва со вторым гумусовым горизонтом (разр. 23)							
0–20	50	11	11	0	4040	64	1,4
20–40	42	11	7	1	3540	63	1,3
Агросерая остаточно-карбонатная среднесуглинистая почва (разр. 24)							
0–20	36	13	13	0	3260	68	1,6
20–40	41	11	9	0	2040	67	1,4

Продолжение таблицы 5

Глубина, см	Pb	Zn	Ni	Co	Mn	Cr	Fe, %
	мг/кг						
Агросерая остаточно-карбонатная среднесуглинистая почва (разр. 27)							
0–20	43	16	16	3	3420	63	1,3
20–40	40	10	9	1	3010	63	1,2

Доказано, что наибольшее количество их сосредоточено в пределах фракции 1–5 мкм, наименьшее во фракции >10 мкм. Основные количества техногенного элемента – Pb сосредоточены во фракции > 10 мкм, в меньшей мере во фракции 5–10 мкм и отсутствуют во фракции 1–5 мкм.

Функциональная роль полидисперсности почв сказывается и в распределении ряда элементов. Установлено, что наибольшее количество Zn, Ni, Co, Cr, Fe сосредоточено во фракции 1–5 мкм, а такие элементы, как Pb во фракции >10 мкм.

Впервые рассматривается поведение ТМ в подфракциях дробной пептизации, которые имитируют передвижение тонкодисперсных частиц по профилю и характеризуют агрегацию тонкодисперсной части почв. Обращает на себя внимание тот факт, что весь Pb сосредоточен в подфракции ВПИ. Количество этого элемента в ВПИ сильно варьирует как в образцах пашни–подпашни, так и целинных и пахотных почвах. Создается впечатление, что основным переносчиком-носителем Pb в почвах являются ВПИ и фракция средней пыли. Вероятно, этот техногенный элемент образует специфические агрегационные структуры с продуктами почвообразования (гумусом или продуктами разрушения минералов), которые находятся в пределах двух размерностей <1 мкм (ВПИ) и 5–10 мкм.

Разброс показателей Zn во ВПИ велик от 365 до 612 мг/кг в целинной почве и от 120 до 833 мг/кг в пахотных аналогах. В распределении Zn по пахотным–подпахотным горизонтам не выявлена закономерность. В агросерых остаточно-карбонатных почв этот показатель наибольший в пахотных горизонтах, а в агросерой со вторым гумусовым горизонтом количество Zn в верхнем горизонте наименьшее.

Распределение Ni по подфракциям различается незначительно как между ВПИ и АИ, так и в пределах профилей. Однако в целинной почве минимум этого элемента отмечается в верхнем образце с глубины 2–17 см в ВПИ, а в АИ – этот элемент в максимальных количествах отмечается в целинной почве в ее верхих горизонтах (90–92 мг/кг).

Во всех подфракциях количество Co выше, чем в почве в целом и во фракциях 1–5, 5–10 и >10 мкм. Этот элемент сосредоточен, как в подфракциях ВПИ, так и АИ. Можно отметить, что в большей части пахотных горизонтов этот компонент тонкодисперсной части почв находится в несколько меньших количествах. Разброс значений этого показателя больше в ВПИ (15–74 мг/кг), в АИ он составляет 27–53 мг/кг и достигает мак-

симума агросерой остаточно-карбонатной среднесуглинистой Юрьев-Польского Госсоручастка.

Отмечаются очень высокие количества Mn, переходящего в ВПИ (1160–5070 мг/кг). В АИ количество Mn несколько ниже 1009–2910 мг/кг. Этот элемент сосредоточен в основном в самой тонкодисперсной части и в самых крупных фракциях. В последнем случае необходимо предположить о возможности комплексобразования в верхней части профилей исследованных почв в период их формирования. На этот факт указывает наиболее высокое значение содержания Mn в верхнем образце целинной почвы (разр. 17) фракции >10 мкм. В АИ наибольшее количество Mn фиксируется в верхнем горизонте целинной почвы. Наибольшие количества Mn в АИ и ВПИ получено в почвах Юрьев-Польской территории.

Распределение Cr по подфракциям незначительно: в ВПИ разброс этого показателя выше (98–214 мг/кг), чем в АИ (122–151 мг/кг). Верхние горизонты содержат меньше Cr в АИ, кроме агросерой территории Владимирского НИИСХ. Наибольшее количество Cr в подфракциях по сравнению с фракциями двух размерностей и с почвой в целом.

Подводя итог анализу распределения элементов по подфракциям, можно констатировать, что такие техногенные элементы как Pb, Mn и Zn в наибольшем количестве фиксируются в ВПИ. Более стабильные показатели и в несколько больших количествах Ni, Cr, Co и Fe сконцентрированы в АИ.

В первом случае техногенные элементы Pb, Zn, Mn образуют относительно легко мигрирующие комплексы, связанные с продуктами выветривания минералов – рентгеноаморфными и органическими веществами.

Распределение валового Fe характеризуется самой высокой величиной как в ВПИ, так и АИ по сравнению с этими показателями в других фракциях и почве в целом. В ВПИ разброс значений более высок от 2,5 до 14,5%, чем в АИ 8,7–11,7%. Такие высокие значения Fe в ВПИ объясняются переходом продуктов разрушения железосодержащих минералов, создающих агрегаты микронной размерности. Сюда же переходят обломки таких железосодержащих минералов, как биотит, хлорит, то есть в этой категории илов накапливаются контрастные по своей природе комплексы – с одной стороны рентгеноаморфные, с другой обломочные формы кристаллических фаз.

Функция Fe в АИ также различается. С одной стороны, продукты разрушения минералов железоносителей способствуют агрегации илистой фракции, особенно в иллювиальной части профиля серых почв, что в какой-то мере подтверждается несколько более высокими значениями этого показателя в подпахотных горизонтах, чем в пахотных. С другой – именно в илистой фракции находится наибольшее количество минералов носителей железа – это гидрослюды хлориты и смектитовые образования, продукты трансформации слюда-смектитов, в кристаллической решетке

которых находится железо. Обычно такие минералы наиболее легко дробятся и являются наименее устойчивыми при выветривании–почвообразовании.

Самые низкие значения в этой фракции отмечались для Co, далее по возрастающей Zn, Mn, Fe, Ni, Cr. Наибольшие показатели для Pb – в остатке. Самая тонкодисперсная илстая фракция, как было изложено выше, была подразделена на подфракции воднопептизированных и агрегированных илов, в которых и определяли ТМ. Использование метода дробной пептизации позволило проанализировать поведение тяжелых металлов в зависимости от подвижности тонкодисперсной части почв (табл. 6).

Таблица 6. Содержание тяжелых металлов во фракциях дробной пептизации серых и агросерых почвах Владимирского ополья

Глубина, см	Pb	Zn	Ni	Co	Mn	Cr	Fe, %
	мг/кг						
<i>Воднопептизированный ил</i>							
Серая типичная среднесуглинистая почва (разр. 17)							
2–17	71	417	64	34	3960	98	7,1
17–26	22	365	88	49	2010	133	10,9
26–39	6	612	96	44	1240	150	11,4
Агросерая почва со вторым гумусовым горизонтом (разр. 23)							
0–20	121	120	70	30	1160	34	2,5
20–40	59	833	84	48	2540	125	11,2
Агросерая остаточно-карбонатная среднесуглинистая почва (разр. 24)							
0–20	11	706	106	71	4310	148	13,3
20–40	24	547	96	74	3710	152	14,5
Агросерая остаточно-карбонатная среднесуглинистая почва (разр. 27)							
0–20	84	537	167	51	5070	214	10,6
20–40	81	139	37	15	1590	72	14,7
<i>Агрегированный ил</i>							
Серая типичная среднесуглинистая почва (разр. 17)							
2–17	0	270	92	46	2910	134	9,9
17–26	0	159	90	53	1700	148	11,7
26–39	0	221	71	34	1009	145	9,9
Агросерая почва со вторым гумусовым горизонтом (разр. 23)							
0–20	0	329	72	32	1760	122	8,9
20–40	0	162	80	31	1580	133	9,6
Агросерая остаточно-карбонатная среднесуглинистая почва (разр. 24)							
0–20	0	185	65	35	1930	135	9,7
20–40	0	161	75	35	1540	138	10,0
Агросерая остаточно-карбонатная среднесуглинистая почва (разр. 27)							
0–20	0	217	82	27	2290	151	8,7
20–40	0	176	76	30	1760	134	8,8

Концентрация многих металлов в составе тонкодисперсных фракций почв как природных, так и техногенных ландшафтов, как правило, в 2–4 раза выше, чем в почве в целом (Мотузова, 2000). Это обусловлено в том числе и поглотительной способностью глинистых минералов.

Увеличение размерности фракций гранулометрического состава приводит к снижению содержания Zn, Ni, Cr, Fe, Mn, Co.

Такие элементы, как Co, Ni, Cr в большей мере концентрируются в агрегированных илах. Поскольку рентгенидифрактометрическим методом установлена кристаллическая фаза обоих категорий илов, то можно предположить различный механизм поведения ТМ в зависимости от компонентов ВПИ и АИ. В первом случае техногенные элементы такие, как Pb, Mn и Zn в наибольших количествах фиксируются в ВПИ, в то же время основная масса Ni, Cr, Fe, Co концентрируется в АИ.

В первом случае техногенные элементы Pb, Zn, Mn образуют в большей мере самостоятельные легкомигрирующие комплексы, связанные с продуктами выветривания глинистых минералов, рентгеноаморфным органическим веществом. Во втором случае происходит поглощение Co, Ni, Cr дисперсными глинистыми минералами.

Теоретически в илистой фракции Pb либо входит в состав минералов, либо сорбируется как прочный внутрисферный комплекс на поверхности минералов (Водяницкий, 2005). Органическое вещество, закрывая поверхности частиц минералов, предотвращает сорбцию ими Pb в лесной гумусированной почве (Morin et al., 1999).

Глинистые минералы удерживают загрязняющие вещества в результате обменного и фиксирующего поглощения. Способность к обменному поглощению металлов глинистые минералы приобретают вследствие гетеровалентного изоморфного замещения в кремнекислородных тетраэдрах и алюмогидроксильных октаэдрах тонкодисперсных алюмосиликатов, наличия некомпенсированных зарядов в дефектных пустотах их кристаллов и ненасыщенных валентностей на поверхностях, углах и гранях кристаллов. При фиксации ионы металлов предположительно могут удерживаться в межpacketных промежутках минералов. Обладая максимальной удельной поверхностью, монтмориллонит поглощает металлов больше (в массовых долях), чем каолинит, но удерживает их менее прочно. Поглощение каждой единицей поверхности минерала определяется особенностями как минерала, так и поглощаемого элемента. Металлы по способности поглощаться образуют убывающий ряд: Ca, Pb, Cd, Zn, Cu. Предполагается, что металлы с координационным числом 6: Mn, Cr, Zn, Ni, Cu, Co – активнее поглощаются глинистыми минералами, т.к. они способны изоморфно занимать октаэдрические позиции в минералах. Насыщенность тонкодисперсных фракций тяжелыми металлами, как пра-

вило, убывала в ряду: ил>тонкая пыль>средняя пыль. По нашим данным, эта закономерность подтверждается.

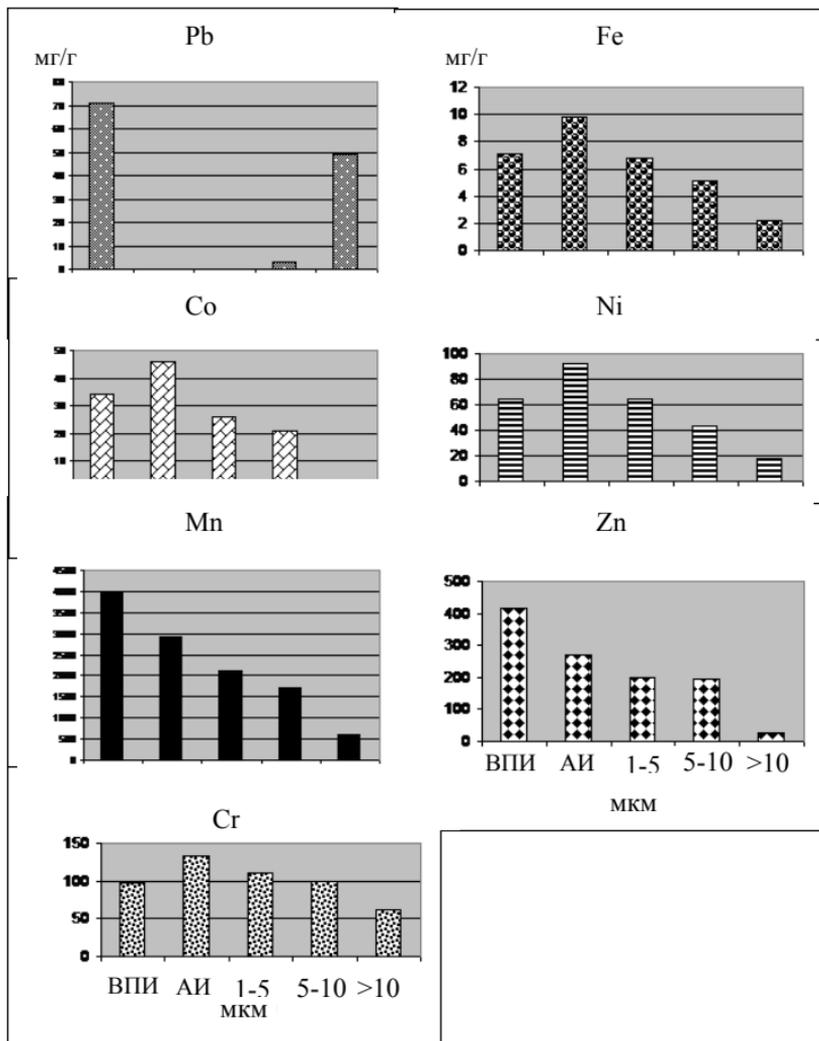


Рис. 6. Усредненное содержание тяжелых металлов в гранулометрических фракциях и подфракциях дробной пептизации, выделенных из агросерых почв.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Серые и агросерые почвы Владимирского ополья по выходу в пептизированное состояние илистой фракции занимают промежуточное положение между дерново-подзолистыми и черноземами, развитыми на лёссовидных суглинках. Минералогический состав ВПИ представлен в основном обломочными формами зерен кварца, полевых шпатов, гидрослюдами, в меньшей мере смектитовой фазой. Агрегированные илы содержат

характерную парагенетическую ассоциацию гидрослюдисто-смешанослойную с набухающими пакетами. Доминируют гидрослюды.

Подтверждена концепция распределения ТМ по гранулометрическим фракциям почв – чем большая размерность фракции, тем меньше в ней сосредоточено тяжелых металлов. Исключение составляет Pb, количество которого более высокое во фракции > 10 мкм. Подобное распределение можно объяснить поглощением ТМ дисперсными, в основном, слоистым силикатами во фракциях ила и тонкой пыли, и снижением этого поглощения во фракциях большей размерности за счет отсутствия в них компонентов, способных реагировать с этими элементами.

Впервые проанализировано распределение ТМ в илистой фракции, разделенной на подфракции. Установлено, что перечисленные выше элементы ведут себя различно в зависимости от подвижности тонкодисперсного материала.

Техногенные элементы (Pb, Mn, Zn) в большей мере сосредоточены во фракции ВПИ, что свидетельствует об их подвижности и способности перемещаться без связи с минеральными компонентами почв. А Fe, Cr, Ni, Co тесно связаны с поведением слоистых силикатов, обладающих большей поглотительной способностью и фиксирующих ряд элементов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Баринов В.Н. Содержание микроэлементов в почвах // Совершенствование технологий возделывания сельскохозяйственных культур в Верхневолжье. Иваново, 2001. С. 170–174.

Булгаков Д.В., Травникова Л.С., Чижикова Н.П. Рентгендифрактометрический метод в исследованиях особенностей минералогического состава смытых темно-серых лесных (пахотных почв) // Вест. с.-х. наук, 1972. № 2. С. 93–99.

Водяницкий Ю.Н. Изучение тяжелых металлов в почвах // М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2005. 110с.

Горбунов Н.И. Методика подготовки почв, грунтов, взвесей рек и осадков морей к минералогическому анализу// Почвоведение. 1960. № 11. С. 79-84.

Горбунов Н.И. Минералогия и физическая химия почв. М.: Наука, 1978. 293 с.

Градусов Б.П. Минералы со смешанослойной структурой в почвах. М.: Наука, 1976. 126 с.

Градусов Б.П., Счастливая Л.С., Чижикова Н.П. Глинистые минералы серых лесных почв южной лесостепи в связи с их генезисом и классификацией (диагностикой) // Вопросы генезиса почв лесной зоны и лесостепи. Л.: Изд-во ЛГУ, 1974. С. 181–193.

Градусов Б.П., Урусевская И.С. Химический и минералогический состав илистой фракции серых лесных почв Калужской области // Вест. МГУ. Сер. 17, почвоведение. 1964. № 3. С. 21–29.

Градусов Б.П., Урусевская И.С., Шоба С.А. Микроморфологические и глинисто-минералогические особенности серых лесных почв центра Русской равнины // Вест. МГУ. Сер. 17, почвоведение. 1981. №2. С. 16–18.

Дубровина И.В., Градусов Б.П. Химико-минералогическая характеристика почв Владимирского ополья // Почвоведение. 1993. № 3. С. 64–73.

Зайдельман Ф.Р., Рыдкин Ю.И. Почвы ополей лесной зоны – генезис, гидрология, мелиорация и использование // Почвоведение. 2003. № 3. С. 261–274.

Карпова Д.В. Поведение тяжелых металлов в почвах Владимирского ополья // Совершенствование технологий возделывания сельскохозяйственных культур в Верхневолжье. Иваново, 2001. С. 164–170.

Мотузова Г.В. Устойчивость почв к химическому воздействию. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2000. 43 с.

Окорков В.В. Опыт изучения адаптивно-ландшафтных систем земледелия во Владимирском ополье. Владимир, 2003. 280 с.

Окорков В.В. Удобрения и плодородие почв Владимирского ополья. Владимир: ВООО ВОИ, 2006. 355 с.

Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1990. 325 с.

Родионов В.С., Градусов Б.П. Микроморфология и химико-минералогический состав фракций менее 0,001 мм в серых лесных несмытых и смытых почвах правобережья р. Оки // Науч. докл. высшей школы биологических наук М., 1967. С. 152–159.

Чижикова Н.П. Минералогический состав серых и агросерых почв // Почвы Московской области и их исследования. М., 2002 С. 134–162.

Чижикова Н.П. Преобразование минералогического состава почв в процессе агрогенеза: Автореф. ... д. с.-х. н. М., 1991. 43 с.

Biscaye P.E. Mineralogy and sedimentation of the deep-sea sediment fine fraction in the Atlantic Ocean // Geol. Soc. Amer. Bull. 1965. V. 76. № 7. P. 803–832.

Morin G., Ostergren J.D., Juillot F., Ildelfonse P., Calas G., Brown J.E. XAFS determination of the chemical form of lead in smelter-contaminated soils and mine tailings: Importance of adsorption process // Am. Mineral. 1999. V. 84. P. 420–434.