

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ РАЗЛИЧИЯ ТЯЖЕЛЫХ И СВЕРХТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОИДОВ В ПОЧВАХ

Ю. Н. Водяницкий

Почвенный институт им. В.В. Докучаева Россельхозакадемии

Предлагается тяжелые элементы разделить на две группы из-за их различного влияния на растения. К одной группе отнесены тяжелые металлы и металлоиды, начиная с ванадия и кончая теллуром, а к другой – сверхтяжелые металлы, начиная с цезия и кончая ураном. Сверхтяжелые металлы в почвах изучены гораздо хуже, чем первая группа элементов, и им следует уделить особое внимание в будущем.

Тяжелые металлы, как особая группа элементов, выделяются в химии почв, в связи с их токсическим действием на растения. Тяжелыми принято считать металлы с атомной массой больше 50 (Орлов, 1985). Целесообразно к группе тяжелых металлов присоединить и тяжелые металлоиды (полуметаллы). Тогда в эту группу войдут все элементы вплоть до урана, начиная с ванадия с атомным числом $Z = 23$, т.е. все элементы таблицы Менделеева, исключая галогены, образующие 17 группу, и благородные газы, образующие 18 группу, и не относящиеся к классу тяжелых металлов и металлоидов.

Неоднородность свойств тяжелых элементов. Некоторые из тяжелых металлов при низкой концентрации в почвах оказывают благотворное действие на растения, повышая их урожайность. В агрохимии эти тяжелые металлы относят к группе полезных «микроэлементов». Почвоведы выделяют четыре основных тяжелых микроэлемента: Mo, Co, Zn, Cu (Кауричев и др., 1989). Но другая часть тяжелых металлов и металлоидов оказывает токсическое действие на растения уже при очень низких концентрациях. Другими словами, токсический порог этих элементов очень низок и близок к нулю.

Очевидно, что различать эти группы тяжелых металлов и металлоидов необходимо как для земледелия, так и для охраны почв. В чем же фундаментальное отличие химических элементов этих двух групп? Обратимся к таблице Адриано, посвященной влиянию тяжелых металлов и металлоидов элементов на физиологию растений (Adriano, 1986). Всего в этой таблице даны сведения о 16 тяжелых элементах. Из них шесть металлов (Co, Cu, Mn, Mo, V, Zn) необходимы для развития растений, а для десяти металлов и металлоидов (Ag, As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, Sn, Tl, W) такая необходимость не выявлена. Чем же различаются эти две группы элементов? В первую очередь – величиной атомной массы. У шести элементов первой

группы атомная масса от 51 до 95, в среднем 65. У десяти элементов второй группы атомная масса варьирует от 52 до 207, достигая в среднем 132. Различие средних значений достоверно при вероятности 99%.

Свою градацию тяжелых микроэлементов по величине допустимого содержания в почве дал В.А. Ковда (1985). Наиболее опасными, с самыми низкими безвредными концентрациями (0.1–5 мг/кг), являются Cd, Hg и Se. Определим среднюю атомную массу элементов этой группы; она высокая – 131. Менее опасными считают As, Pb, Cu и Sn, у которых безопасная концентрация 2–20 мг/кг. У этой группы средняя атомная масса снижается в среднем до 116. Еще выше уровень безвредных концентраций в почве (10–200 мг/кг) установлен для V, Ni, Zn и Cr. У этой группы элементов средняя атомная масса еще ниже – 57.

Таким образом, по своему физиологическому действию на растения тяжелые металлы и металлоиды статистически различаются в зависимости от их массы. Порог токсичности у самых тяжелых элементов ниже, чем у менее тяжелых.

Биологическое влияние фактора массы удобно проследить на примере изотопов одного и того же элемента. Доказана биологическая сепарация, основанная на предпочтении микроорганизмами легких изотопов. Так, сера имеет четыре изотопа, среди которых ^{32}S наиболее распространен в природе (95.02%). Другие изотопы: ^{33}S (0.75%); ^{34}S (4.21%) и ^{36}S (0.02%) (Гринвуд, Эрншо, 2008). Это среднее содержание в литосфере варьирует в разных объектах в зависимости от происхождения серы. Так, осадочные сульфиды обеднены тяжелым изотопом ^{34}S в пользу легкого изотопа ^{32}S за счет фракционирования серы в процессе бактериального восстановления до H_2S (Гринвуд, Эрншо, 2008). Аналогичные результаты получены в лаборатории при биологической редукции гидроксида железа (ферригидрита) бактериями *Shewanella algae* (Beard et al., 1999). В составе новообразованного Fe^{2+} доля тяжелого изотопа ^{56}Fe снизилось в пользу легкого изотопа ^{54}Fe по сравнению с исходным ферригидритом. Таким образом, живые существа предпочитают легкие изотопы тяжелым. Этот пример на «микроуровне» иллюстрирует снижение биогенности при увеличении атомной массы элемента.

Разделение химических элементов на тяжелые и сверхтяжелые. Учитывая разное биологическое действие, все тяжелые металлы и металлоиды будем разделять на просто тяжелые и сверхтяжелые. Но где провести между ними границу?

Обратимся к химической классификации элементов. В современном авторитетном издании по химии (Гринвуд, Эрншо, 2008) все химические элементы делятся на легкие с атомной массой менее 200 и на тяжелые, начиная с ртути (атомная масса 200.6). Согласно этой градации «свинец ($13 \times 10^{-40}\%$) – самый распространенный из тяжелых элементов...» (Грин-

вуд, Эрншо, 2008. Т. 1. С. 348). Если сохранить выделение тяжелых металлов и металлоидов, принятое в почвоведении и агрохимии, т. е. начиная с V, то, следуя логике химиков, элементы, начиная с ртути следовало бы назвать «сверхтяжелыми». Но тогда группы «тяжелых» и «сверхтяжелых» металлов и металлоидов сильно различаются по объему выборки. В группу сверхтяжелых металлов и металлоидов попадает всего 5 наиболее распространенных в почвах элементов: таллий, свинец и висмут, а среди актинидов: торий и уран. В то же время в группу распространенных тяжелых металлов и металлоидов попадет гораздо больше элементов: более 20.

Логично выделить группу сверхтяжелых металлов раньше, начиная с шестого периода Периодической системы (с цезия), а не с его середины (с ртути). Понизив критическую атомную массу с >200 (Hg) до >130 (Cs), мы одновременно уравнием группы сверхтяжелых металлов и тяжелых металлов и металлоидов по объемам выборки (рис. 1).

Группа тяжелых металлов и металлоидов включает в основном металлы. К категории металлоидов относят мышьяк и сурьму. Селен и теллур относят к классу полупроводников (Гринвуд, Эрншо, 2008), поэтому включение их в группу металлоидов достаточно условно, хотя Орлов (1985) относит Se к металлоидам. Все микроэлементы попадают в группу тяжелых, но не сверхтяжелых элементов.

														ТМ								ТМД				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16											
4					23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34										
					V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se										
5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52										
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te										
6	55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83											
	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi											
	87	88	89																							
	Fr	Ra	Ac																							
																CTM										
Л				58	59	60											62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
А				Ce	Pr	Nd											Sm	Eu	Cd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
				90	91	92																				
				Th	Pa	U																				

Рис. 1. Фрагменты периодической системы элементов, включающие тяжелые металлы (ТМ), тяжелые металлоиды (ТМД) и сверхтяжелые металлы (СТМ). Л – лантаниды; А – актиниды.

Урожайность – это наиболее простой показатель реакции растений на действие всех тяжелых металлов и металлоидов. Тяжелые элементы первой группы, которые при низкой концентрации в почве принято относить к микроэлементам, формируют полную параболическую кривую в координатах «урожайность = f (содержание тяжелых элементов)» (рис. 2). До критического содержания $С_{кр}$ металлы действуют как микроэлементы, а при превышении его – как тяжелые элементы-токсиканты.

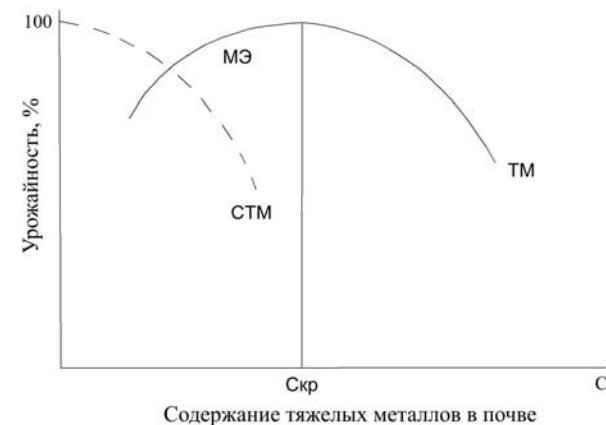


Рис. 2. Урожайность культур в зависимости от содержания микроэлементов (МЭ), тяжелых металлов (ТМ) и сверхтяжелых металлов (СТМ) в почве.

Группа сверхтяжелых металлов, как видно из рис. 1, включает барий, гафний, тантал, вольфрам, рений, осмий, иридий, платину, золото, а также лантаниды и актиниды, включая уран; более тяжелые элементы получены искусственно и в природе не встречаются.

Группа сверхтяжелых металлов, которую не относят к микроэлементам, на графике зависимости «урожайность = f (содержание тяжелых элементов)» образует только правую, нисходящую ветвь параболы. Таким образом, наглядно видно различие в реакции на урожай при увеличении содержания тяжелых элементов для первой и второй групп.

В целом, распространенность в литосфере и почвах сверхтяжелых металлов (кроме Ba) меньше, чем тяжелых металлов и металлоидов. Сверхтяжелые металлы условно будем разделять на низкокларковые и высококларковые по границе 1 мг/кг. Среди низкокларковых есть элементы (Ru, Rh), содержание которых в литосфере составляет всего 0.0001 мг/кг. Очень слабо изучено распространение сверхтяжелых металлов в почвах России, о чем справедливо пишет Переломов (2007). Еще хуже изучены химия и минералогия этих элементов в почвах.

Низкокларковые элементы, за некоторым исключением, не попадают в сферу интересов почвоведов, хотя с внедрением метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой чувствительность анализа элементов резко возросла (Инишева, Езупенок, 2007). Исключение составляет давно изучаемый опасный низкокларковый металл – ртуть, у которой кларк в литосфере 0.08 мг/кг (Мотузова, 1999).

В практическом отношении при изучении генезиса почв и их загрязнения наибольшее значение имеют высококларковые сверхтяжелые металлы. Приведем среднее содержание девятнадцати высококларковых сверхтяжелых металлов в литосфере и педосфере (таблица). Обращает на себя внимание обедненность лантанидами почв по сравнению с породой. Связано это с тем, что лантаниды входят в состав сульфидов, которые неустойчивы в окислительной среде автоморфных почв. Они образуют комплексы с органическими лигандами и мигрируют, откладываясь в составе ортштейнов в гидроморфных почвах, или транспортируясь в реки.

Среднее содержание (мг/кг) высококларковых (>1 мг/кг) сверхтяжелых металлов и металлоидов в литосфере (Гринвуд, Эрншо, 2008) и педосфере (Переломов, 2007)

Элемент	Литосфера	Педосфера	Элемент	Литосфера	Педосфера
Cs	2.6		Ho	1.3	1.1
Ba	390	500	Er		1.6
La	35	26	Yb	3.1	2.1
Ce	66	49	Hf	2.8	Нет данных
Pr	9.1	7.6	Ta	1.7	»
Nd	40	19.5	W	1.2	»
Sm	7.0	4.8	Pb	13	»
Eu	2.1	1.2	Th	8.1	»
Gd	6.1	6.0	U	2.3	»
Dy	Нет данных	3.6	Нет данных		

В то же время слабовыветрелые почвы, обогащенные сульфидами, содержат повышенное количество лантанидов. Например, тундровые почвы Колымской низменности содержат La = 42–60, а Ce = 59–79 мг/кг, это выше не только кларка почвы, но и литосферы (Savitcev, Vodyanitskii, 2009). Что характерно для положительных геохимических аномалий.

Наиболее изучено содержание в почвах таких сверхтяжелых металлов как свинец, ртуть и уран, что связано с их высокой опасностью. Исследование ртути необходимо в связи с образованием токсичных форм в гидроморфных условиях. Проблема актуальна для горных регионов, где часто сочетаются два фактора: концентрация ртутных руд и строительство гидроэлектростанций на горных реках (Мотузова, 1999). Возможно попадание соединений ртути из затопленных почв в воду. Проблема загрязнения ура-

ном актуальна в связи с развитием атомной энергетики, возможна миграция U из складированных отходов урановых руд (Lovley, 1995). Содержание бария в группе сверхтяжелых металлов максимально и довольно хорошо изучено (Перельман, 1975). Следом за барием по распространенности идут три лантанида: церий, неодим и лантан. Они изучены гораздо хуже (Переломов, 2007). Сейчас они применяются как легирующие материалы при изготовлении стали, а также как катализаторы на нефтеперерабатывающих заводах (Гринвуд, Эрншо, 2008). В связи с этим возможно поступление лантанидов в окружающую среду, в частности, в почву с аэральными выбросами металлургических заводов, и со сточными водами нефтеперерабатывающих заводов. Другим источником техногенных лантанидов могут быть отходы предприятий цветной металлургии, перерабатывающих сульфидные руды. Это требует внимания к изучению содержания лантанидов в почвах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В силу различного влияния тяжелых элементов на растения, предлагается эти элементы разделить на две группы. Одна группа включает тяжелые металлы и металлоиды, начиная с ванадия и кончая теллуром, а другая группа включает сверхтяжелые металлы, начиная с цезия и кончая ураном. Сверхтяжелые металлы в почвах изучены гораздо хуже, чем первая группа элементов, и им следует уделить особое внимание в будущем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов. В 2-х томах. М.: Бином, 2008. Т. 1. 607 с. Т. 2. 670 с.
- Инишева Л.И., Езупенок Е.Э. Содержание химических элементов в торфах верхового типа // Современные проблемы загрязнения почв. II Межд. научная конференция. М., 2007. Т. 2. С. 63-67.
- Кауричев И.С., Панов, Н.П., Розов Н.Н., Стратонович М.В., Фокин А.Д. Почвоведение. М.: Агропромиздат, 1989. 719 с.
- Ковда В.А. Биогеохимия почвенного покрова. М.: Наука, 1985. 263 с.
- Мотузова Г.В. Соединения микроэлементов в почвах: системная организация, экологическое значение, мониторинг. Эдиториал УРСС. М., 1999. 166 с.
- Орлов Д.С. Химия почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. 376 с.
- Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Лозановская И.Н. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. М.: Высшая школа, 2002. 334с.
- Переломов Л.В. Взаимодействие редкоземельных элементов с биотическими и абиотическими компонентами почв // Агрохимия. 2007. № 11. С. 85–96.
- Перельман А.И. Геохимия ландшафта. М.: Высшая школа, 1975. 340 с.

Adriano D.C. Trace elements in terrestrial environment. New York–Berlin–Heidelberg–Tokio: Springer–Verlag, 1986. 533 p.

Beard B.L., Johnson C.M., Cox L., Sun H., Neilson K.H., Aguilar C. Iron isotope biosignatures // *Science*. 1999. V. 285. P. 1889–1892.

Lovley D.R. Microbial reduction of iron, manganese, and other metals // *Adv. Agronomy*. 1995. V. 54. P. 175–231.

Savitcev A.T., Vodyanitskii Y. N. Definition the barium maintenance, lantan and cerium in soils рентгенорадиометрическим in the way Определение содержание бария, лантана и церия в почвах рентгенорадиометрическим способом // *Eurasian Soil Science*. 2009. Supp. P. 1461–1469.