

УДК 631.416

## Трансформация подвижных форм меди в сезоннопромерзающих почвах города Архангельска



© **Репницына** Ольга Николаевна, магистрант кафедры химии и химической экологии института естественных наук и биомедицины САФУ. Контактный телефон: +7 960 015 20 69. E-mail: olga-repnitsyna@rambler.ru.



© **Попова** Людмила Фёдоровна, кандидат химических наук, доцент кафедры химии и химической экологии института естественных наук и биомедицины САФУ. Контактный телефон: +7 911 556 37 59. E-mail: ludap9857@pochta.ru.

Изучены кумуляция, миграция и трансформация подвижных форм меди в различных типах почв города Архангельска. В городских почвах, в отличие от естественных, изменяется не только соотношение трансформационных форм, но и характер связи меди с почвенными компонентами. Установлено влияние техногенеза на закрепление меди в почве и на возможный переход ее при изменении внешних условий в сопредельные среды.

**Ключевые слова:** медь, культурозем, реплантозем, урбанозем, трансформационные формы.

## The transformation of the mobile forms of the copper in the seasonally frozen soils of the Arkhangelsk region

© **Repnitsyna** Olga Nikolaevna, graduate student in the department of the chemistry and chemical ecology of the Institute of Natural Sciences and Biomedicine NArFU. Contact phone: +7 960 015 20 69. E-mail: olga-repnitsyna@rambler.ru.

© **Popova** Ludmila Fedorovna, Ph. D. in chemistry, assistant professor in the department of the chemistry and chemical ecology of the Institute of Natural Sciences and Biomedicine NArFU. Contact Phone: +7 911 556 37 59. E-mail: ludap9857@pochta.ru.

## Abstract

Studied the accumulation, migration and transformation of the mobile forms of copper in different types of soil in Arkhangelsk. In urban soils, as opposed to natural, not only changes the relationship of transformational forms, but the nature of the relationship of copper with soil components. The influence of technogenic to consolidate copper in the soil and on its possible transition conditions change to the neighboring environment.

**Keywords:** *copper, kulturozem, replantozem, urbanozem, transformational form.*

## Введение

В условиях крайне напряженной экологической ситуации, складывающейся во многих регионах мира, геохимические циклы тяжелых металлов (далее – ТМ) в биосфере определяются не столько естественным перераспределением, сколько антропогенной деятельностью [8, 2004]. В настоящее время актуальность исследования состава соединений металлов в почвах и механизмов их трансформации растет в связи с необходимостью получения адекватной оценки состояния загрязненных почв, прогноза их изменения, поиска путей их улучшения [10, 1998].

ТМ относятся к числу приоритетных загрязняющих веществ. При загрязнении окружающей среды ТМ почвы являются биогеохимическим барьером, который поглощает тонкодисперсные вещества и газы, поступающие из атмосферы, одновременно очищая другие сопредельные среды.

В атмосфере и гидросфере происходит периодическое самоочищение от загрязнителей, почва же практически не обладает такой способностью, и ТМ накапливаются в верхнем гумусовом слое. Особенно уязвимы почвы на Севере, подверженные действию холодного климата и многолетней мерзлоты; период самоочищения у них отсутствует.

ТМ хорошо адсорбируются слоями почвы, их соединения длительное время сохраняют высокую подвижность и токсичные свойства. Являясь накопителями техногенных веществ, почвы могут стать вторичным источником загрязнения воздуха, растений и природных вод, что может вызвать нарастание экологически опасных последствий [9, 2003].

Медь относится к группе ТМ и металлоидов (II класс опасности). Медь – один из биологически важных, незаменимых микроэлементов. Ее роль в жизнедеятельности живых организмов очень многообразна. Содержание меди в живых организмах колеблется от  $10^{-15}$  до  $10^{-3}$  %. Основная роль меди в тканях растений и животных – участие в ферментативном катализе. Медь служит активатором ряда реакций и входит в состав медьсодержащих ферментов (прежде всего оксидаз), катализирующих реакции биологического окисления. Медьсо-

держаний белок пластоцианин участвует в процессе фотосинтеза, то есть способствует повышению содержания хлорофилла в листьях. Медь влияет и на азотный обмен: в ее присутствии активность нитратредуктазы возрастает. Хорошо известно, что этот элемент обладает высокой комплексообразующей способностью. Недостаточное содержание меди в почвах отрицательно влияет на синтез белков, жиров и витаминов в растениях. Вместе с тем избыточные концентрации меди оказывают неблагоприятное воздействие на них. Загрязнение почв медью ведет к изменению активно функционирующих в почве микробных сообществ, структуры и состава комплексов почвенных микроорганизмов, что проявляется в снижении их видового разнообразия и доминировании небольшого числа видов [5, 1989].

Особенностью загрязнения почвенно-растительного покрова в условиях промышленного города является то, что на относительно небольшой площади сосредоточено значительное количество различных источников загрязнения [9, 2003]. Источники поступления ТМ в урбогеосистему города подразделяются на природные (магматические и осадочные горные породы, породообразующие минералы) и техногенные. При этом поступление ТМ в почвенно-растительный покров осуществляется различными путями: выбросы в атмосферу, поступление с осадками и сточными водами, с продуктами разложения органических остатков и микробного синтеза, непосредственное поступление в результате хозяйственной деятельности (внесение удобрений, использование пестицидов, захоронение и складирование бытовых и промышленных отходов).

Почвы и растения участвуют в малом круговороте веществ (в частности ТМ): корневая система обладает депонирующими свойствами (накапливает и распределяет поступившие вещества), через корневые выделения, при опадении листьев и отмирании растений эти же элементы вновь попадают в почву. Следует отметить, что вещества, образующиеся при разложении органических остатков и непосредственно выделяемые корнями растений, обладают очень высокой мобилизующей способностью, то есть оказывают прямое воздействие на труднодоступные в почве соединения, переводя их в усвояемые формы.

В городе Архангельске основными источниками загрязнения окружающей среды являются предприятия электроэнергетики, топливной, лесной, деревообрабатывающей и целлюлозно-бумажной промышленности, крупные железнодорожные, авиационные и автомобильные магистрали.

Из стационарных источников в первую очередь Архангельская ТЭЦ, угольные котельные города вносят большой вклад в антропогенное загрязнение атмосферы медью. Поступление в окружающую среду происходит путем техногенного рассеивания. В воздух основная

доля ТМ поступает из дымовых труб и вентиляционных каналов, а также при аварийных выбросах в атмосферу. Большая часть осаждается вблизи (1–2 км) предприятий и других источников загрязнения, некоторая часть загрязнителей разносится в атмосфере на расстоянии 10–15 км, определенная доля поступает в верхние слои атмосферы и разносится на многие сотни и тысячи километров [8, 2004]. Важным источником ТМ является транспорт. Было установлено, что не только сгорание топлива служит источником загрязнения, но и применение металлоорганических антидетонаторов в качестве добавок в топливо тоже может способствовать эмиссии меди в атмосферу [10, 1998]. Таким образом, пути поступления меди в почвенно-растительный покров различны, поэтому ее соединения в почве и в растениях могут существенно различаться по формам, свойствам: по подвижности и миграционной способности, по механизмам закрепления почвенными компонентами.

По механизму связи ТМ с почвенными компонентами и по способам ее извлечения выделяют две группы соединений (таблица 1):

- 1) соединения, в которых медь удерживается на поверхности почвенных частиц органическими и минеральными компонентами почвы в обменном и специфически сорбированном состоянии, объединяют в *группу непрочно связанных соединений меди*. Эта группа соединений меди наиболее важная с экологической точки зрения, поскольку именно в этой форме медь поступает в растения и мигрирует в другие сопредельные среды;
- 2) соединения, в которых медь прочно закреплена в структурах первичных и вторичных минералов, трудно растворимые соли и устойчивые органические и органоинеральные соединения меди объединяют в *группу прочно связанных соединений* [1, 2006].

Таблица 1

### **Трансформационные формы меди в почве**

Группа	Формы соединений меди	Пример
Непрочно связанные соединения	Водорастворимые соединения	CuCl <sub>2</sub> ; Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; [Cu(OH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ] <sup>2</sup> ; [CuOH] <sup>+</sup> ; [CuHCO <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> ; [CuCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> и др.
	Обменные соединения	
	Специфически сорбированные на поверхности твердых фаз	
Прочно связанные соединения	Труднорастворимые соединения	CuS, CuCO <sub>3</sub> ; Cu <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ; Cu <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , CuO, Cu <sub>2</sub> O; Cu(OH) <sub>2</sub> ; (CuOH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ; Cu <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ; Cu(HPO <sub>4</sub> ) и др.
	Соединения, прочно связанные силикатами	

Связанные с органическим веществом	Гуматы, фульваты и комплексно-гетерополярные соли: $[\text{Cu}(\text{OH})_2]\text{ФК}$ , $\text{ГК}(\text{COOCu})_n$ , $\text{ФК}(\text{COOCu})_n$ , хелатные соединения меди
Медь в составе минералов	Бирюза $\text{CuAl}_6[\text{PO}_4]_4(\text{OH})_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , бор- $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ , хризоколла $(\text{Cu}, \text{Al})_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

### **Объекты и методы исследования**

Для химического анализа были взяты три типа почв (урбанозем, реплантозем, культурозем) селитебного ландшафта, расположенного в центральной части города Архангельска. В качестве контроля (эталоны сравнения) для городских почв была выбрана природная дерновая маломощная легкосуглинистая почва, сформировавшаяся на суходольном лугу в районе деревни Бабонегово Приморского района Архангельской области. Такой выбор был обусловлен тем, что процесс образования почв в Архангельске протекает по дерновому, а не по подзолообразовательному типу, характерному для региона. Описание пробных площадей приведено в таблице 3 [6, 2006].

Отбор, хранение и транспортировка почвенных проб осуществлялись в соответствии с ГОСТ 17.4.4.02–84 [3, 1984]. Определение подвижных форм (далее – ПФ) меди в почвах проводилось экстракционно-фотометрическим методом по методике ГОСТ Р 50683–94 [2, 1994] с применением предварительного разложения органической матрицы почвы.

Для выделения трансформационных форм меди была выбрана комбинированная методика фракционирования (таблица 4), использующая наиболее распространенный способ фракционирования металлов по Тессьеру (1979), совместно с параллельным экстрагированием [6, 2008; 2, 1994]. Подвижные (кислоторастворимые) формы меди извлекались из почвы азотной кислотой.

Для оценки уровня загрязнения почвенного покрова медью использовали коэффициенты концентрации ( $K_0$ ,  $K_k$ ), определяемые как отношение фактического содержания определяемого вещества в точке опробования к его содержанию в аналогичной природной среде на фоновом участке или ПДК:

$$K_0 = \frac{\tilde{N}_i}{\hat{C}_i}, \quad K_k = \frac{\tilde{N}_i}{C_{\phi}}$$

где  $C_i$  – содержание химического элемента в точке опробования;  $C_{\phi}$  – среднее содержание элемента в аналогичной среде на фоновом участке.

Полученные данные статистически обработали общепринятыми методами в программе Excel. Для исследования структуры взаимосвязей изучаемых параметров использовали корреляционный анализ.

### ***Обсуждение результатов***

Исследования показали, что валовое содержание (ВС) меди в естественной почве составляет 14–23 мг/кг (в зависимости от горизонта), что не превышает ПДК<sub>ВС</sub> = 53 мг/кг ( $K_o < 1$ ). В городских почвах оно колеблется от 38,4 (ПП № 40) до 84,0 мг/кг (ПП № 60). На ПП № 60 наблюдается превышение ПДК<sub>ВС</sub> ( $K_o > 1$ ), а  $K_k$  для исследуемых ПП  $\gg 1$  (2,7–6,0). Это говорит о техногенном характере загрязнения почвы данным поллютантом. Содержание ПФ меди во всех почвах превышает значение ПДК<sub>ПФ</sub> = 3 мг/кг ( $K_o \gg 1$ ). Расчет биогеохимических показателей представлен в таблице 2.

Все городские почвы в разной степени загрязнены подвижной медью ( $K_k \gg 1$  на всех ПП), причем образуется ряд культурозем > урбанозем > реплантозем. Это связано с возрастом застройки территории. Культуроземы – самые старые почвы, которые сформированы на месте старых огородов, поэтому период оказания техногенных воздействий и накопление меди в почве будет максимальным.

Доля ПФ меди для естественной почвы колеблется от 79,14 до 92,40 %, для городских почв от 85,52 до 99,33 %, то есть медь преимущественно содержится в почвах в ПФ, это ее «потенциальные» запасы.

Фракционный состав ПФ меди оценивали путем определения доли каждой формы, полученной с использованием селективных вытяжек от общего количества ПФ.

Таблица 2

**Биогеохимические критерии оценки состояния почвенного покрова**

Показатель	Типы почв											
	Естественная почва			ПП № 40			ПП № 60			ПП № 3		
	A <sub>д</sub>	A <sub>1</sub>	B	Uha3	Uina1	L	Uha2	U↓↑ <sub>2</sub> <sup>a</sup>	DUa3	A <sub>д</sub>	A <sub>1</sub>	B
****BC, мг/кг	14,0	15,0	23,0	38,4	44,0	43,0	56,7	45,0	84,0			
K <sub>о</sub> (BC)	0,2	0,3	0,4	0,6	0,8	0,8	1,1	0,8	1,4			*НД
K <sub>к</sub> (BC)		*НД		2,7	3,1	3,1	4,1	3,2	6,0			
**ПФ, мг/кг	11,1	13,9	19,1	32,8	41,1	42,1	56,0	44,7	73,6	84,7	67,7	76,5
W (ПФ), %	79,1	92,4	83,3	85,5	93,4	97,8	98,8	99,3	87,6			
W (**НФ), %	20,9	7,6	16,7	14,5	6,6	2,2	1,2	0,7	12,4			*НД
K <sub>о</sub> (ПФ)	3,7	4,6	6,4	11,0	13,7	14,0	18,7	14,9	24,5	28,2	22,6	25,5

\*НД – данные отсутствуют; \*\*ПФ – подвижные формы; \*\*\*НФ – неподвижные формы; \*\*\*\*BC – валовое содержание.

Таблица 3

## Агрохимические показатели исследуемых почв\*

№ ПП, местоположение	Гори- зонт	Механиче- ский состав горизонтов	Тип поч- вы	Показатели									
				***BC (Cu), мг/кг	pH во- ды	Глина, %	**** ОГ, %	***** ГК, %	***** ФК, %	***BC (Ca), мг/кг	***BC (Fe), мг/кг	***BC (Al), мг/кг	***BC (Mn), мг/кг
Контроль (г. Архан- гельск, д. Концепо- рье)	Ad	Лег. сугл. + песок	Естественная почва	14,0	7,28	**НД	5,2	0,5	0,2	74,8	0,2	0,34	106,5
	A <sub>1</sub>	Лег. сугл.		15,0	7,28		4,0	0,4	0,2	72,4	0,3	0,20	96,0
	B <sub>1</sub>	Тяж. сугл.		23,0	7,34	1,5	0,1	0,1	71,6	0,3	0,34	73,8	
	Ad	Лег. сугл.			7,07	22,0	13,1	1,8	0,6	154,2	0,2	0,06	201,5
3 (г. Архангельск, Петровский парк)	A <sub>1</sub>	Сред. сугл.+ гумус	Культурозем	**НД	7,68	9,0	10,4	1,3	0,6	107,5	0,2	0,02	177,8
	B <sub>1</sub>	Лег.сугл. + гумус			7,80	17,0	6,6	0,6	0,4	144,8	0,2	0,02	221,7
60 (г. Архангельск, перекресток ул. Логинова и пр. Троицкого)	Uh a2	Супесь + гумус	Урбанозем	56,7	7,40	19,0	12,2	1,1	0,6	129,8	0,2	0,02	297,4
	U↑↓a 2	Супесь		45,0	7,30	16,0	8,4	0,4	0,5	193,4	0,3	0,03	271,4
	DU a3	Супесь		84,0	7,44	8,0	3,3	0,2	0,2	232,4	0,1	0,04	203,3
	Uh, a3	Супесь		38,4	7,52	12,0					0,3	0,03	7,1
40 (г. Архангельск, ул. Комсомольская, д. 36)	Uih, a1	Песок	Реплантозем	44,0	7,08	10,0			**НД		0,3	0,01	21,4
	L	Супесь		43	7,68	5					0,3	0,01	25,8

\*\*НД – нет данных; \*\*\*BC – валовое содержание элемента; \*\*\*\*ОГ – содержание органического вещества; \*\*\*\*\*ГК – содержание гуминовых кислот; \*\*\*\*\*ФК – содержание фульвовых кислот. Сокращения: лег. сугл. – легкий суглинок; тяж. сугл. – тяжелый суглинок; сред. сугл. – средний суглинок.

\*Данные лаборатории биогеохимических исследований при кафедре химии и химической экологии САФУ имени М. В. Ломоносова.



Таблица 4

**Комбинированная схема фракционирования почвенных соединений цинка [6, 2008; 11, 2006]**

Показатель	Способ нахождения	
	Экспериментальный	Расчетный (по разности содержаний ТМ в вытяжках)
1	2	3
	1. Содержание металла в обменной форме:	
– Общее	1н ААБ, рН = 4,8	
– Легкообменные	0,05 М Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
– Труднообменные		1н ААБ – 0,05 М Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	2. Содержание металла, связанного с карбонатами, и в виде отдельных фаз:	
– Непрочно связанные	2,5 % CH <sub>3</sub> COOH	
	3. Содержание металла, связанного с несиликатными соединениями Fe, Al, Mn:	
– Общее	0,04 М NH <sub>2</sub> OH·HCl	
– Непрочно связанные		(1н HCl – 1н ААБ) – 2,5 % CH <sub>3</sub> COOH
– Прочно связанные		0,04 М NH <sub>2</sub> OH·HCl – (1н HCl – 1н ААБ – 2,5 % CH <sub>3</sub> COOH)
	4. Содержание металла, связанного с органическим веществом:	
– Общее	30 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
– Непрочно связанные		1 % ЭДТА в 1н ААБ – 1н ААБ
– Прочно связанные		30 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> – 1 % ЭДТА

**Естественная почва**

В естественной почве распределение ПФ по почвенному профилю происходит неравномерно. Во втором горизонте резко увеличивается доля ПФ (от 79,1 до 92,4 %), что может быть связано с легким гранулометрическим составом почвенных горизонтов и действием промывного водного режима. В нижнем горизонте содержание ПФ уменьшается (83,3 %) вследствие возникновения механического барьера на границе второго и третьего почвенных горизонтов. В естественной почве преобладают *формы меди, связанные с несиликатными соединениями Fe, Mn, Al (72,2 %)*, и медь, связанная с органическим веществом почвы (41,2 %) (рисунок 1). *Обменные формы* могут быть представлены свободными ионами меди и медью, удерживаемой электростатическими силами на глинистых и других минералах, органическом веществе и аморфных соединениях, растворимыми комплексными соединениями меди с неорганическими анионами или органическими лигандами различной прочности [6, 2008; 11, 2006]. В естественной почве обменные формы присутствуют в почвенном горизонте A<sub>д</sub> (0,19 мг/кг) в виде подвижных труднообменных соединений с органическим веществом ( $r = 0,75$ ) и глинистыми минералами ( $r = 0,97$ ). *Специфически сорбированные формы меди* отсутствуют в виду того, что анализируемая почва является некарбонатной.

Медь, связанная с несиликатными соединениями Fe, Mn, Al, – это окклюдируемые катионы меди внутри аморфных соединений или адсорбированные на их поверхности [11, 2006]. За счет связывания меди с несиликатными соединениями Fe, Mn, Al (72,2 %) происхо-

дит ее накопление в естественной почве. При этом медь закрепляется в виде труднообменных соединений с Fe ( $r = -0,92$ ) и легкообменных соединений с Mn и Ca ( $r_{Mn} = -0,98$ ,  $r_{Ca} = -0,96$ ). Образование ПФ меди, способных к миграции в сопредельные среды, будет происходить за счет образования легкообменных соединений с Fe ( $r = 0,75$ ), труднообменных соединений с Mn и Ca ( $r_{Mn} = 0,88$ ,  $r_{Ca} = 0,99$ ), в меньшей степени в виде труднообменных соединений с Al ( $r = 0,42$ ).

Медь, обладая некоторыми амфотерными свойствами, в кислой среде находится в виде катионов  $Cu^{2+}$ , а в щелочной среде в виде гидроксокомплексов  $[Cu(OH)_4]^{2-}$ . Изменение реакции среды почвенного раствора может усилить или уменьшить подвижность данного элемента. Так, при уменьшении pH почвенного раствора до pH = 7 легкообменные соединения меди будут переходить в нерастворимые труднообменные формы ( $r = 0,87$ ).

*Медь, связанная с органическим веществом*, удерживается в почве за счет реакций комплексообразования при хелатировании на органическом веществе или органическом веществе, связанном с  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ , оксидами и гидроксидами Fe, Al и глинистыми минералами, а также в составе живого вещества и детрита. Вниз по почвенному профилю наблюдается уменьшение *форм меди, связанных с органическим веществом*.

Большую долю составляет *остаточная фракция меди* ( $\sim 1/3$ ), содержание которой уменьшается вниз по почвенному профилю. Эта фракция может послужить вторичным источником загрязнения окружающей среды медью.

*Реплантозем* – почвенно-технические образования на свежих газонах и во дворах новостроек, созданные путем смешивания торфа с песком при обустройстве территории. Их толща наполнена строительным мусором. Они формируются как на насыпных грунтах, так и на погребных естественных почвах. Доля *обменных форм* меди в реплантоземе выше  $\sim$  в 4 раза, чем в естественной дерновой почве. Количество данной формы уменьшается вниз по почвенному профилю. Обменные формы меди представлены подвижными легко- и труднообменными формами с глинистыми минералами ( $r = 0,99$ ,  $r = 0,58$  соответственно). Прослеживается обратная зависимость между содержанием легкообменных форм меди и pH почвенного раствора ( $r = -0,61$ ). Следовательно, проявляется действие щелочного барьера в ее закреплении.

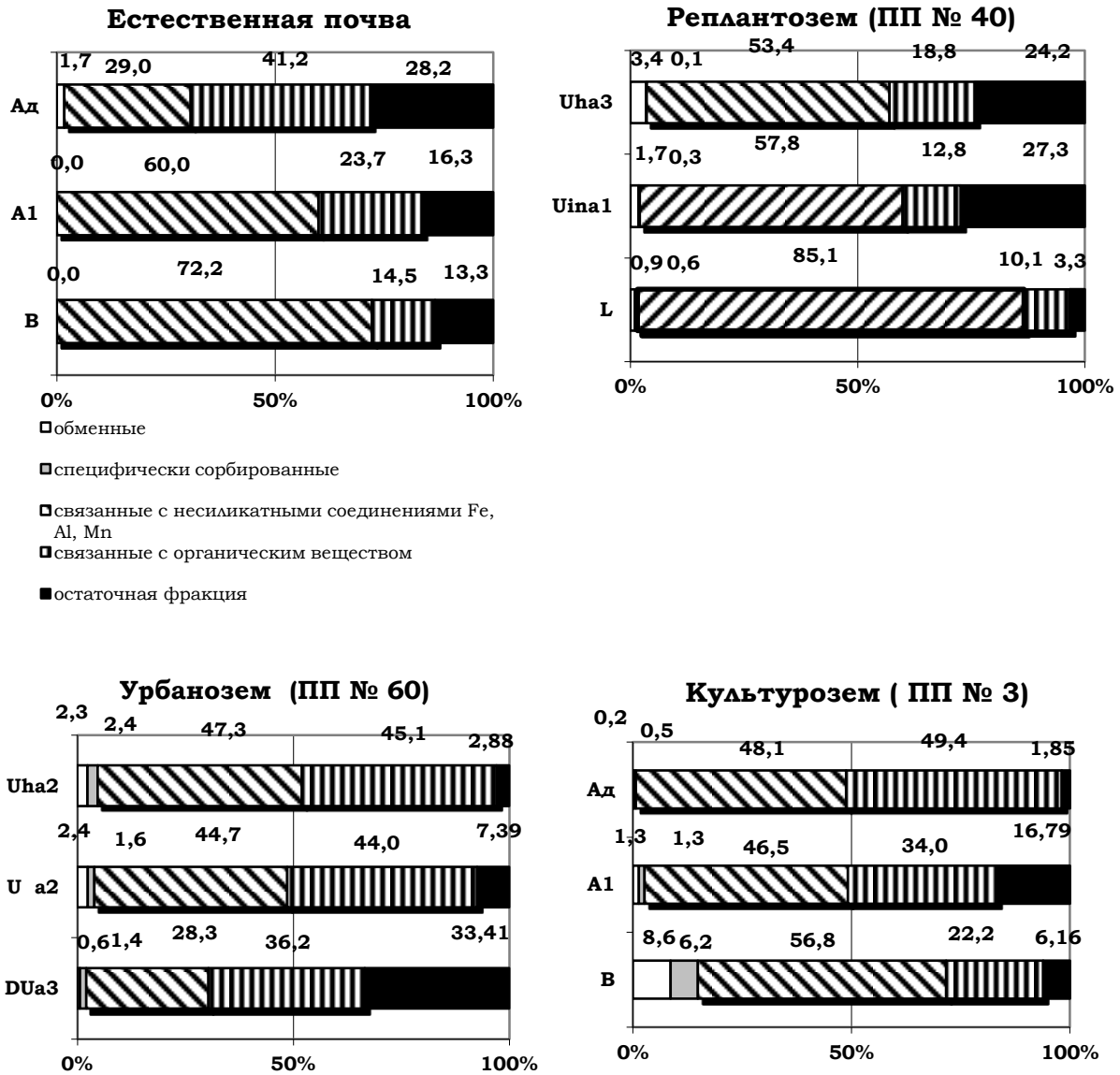


Рисунок 1. Массовая доля трансформационных форм меди в почвах города Архангельска

*Специфически сорбированные соединения* – это частицы меди, удерживаемые ковалентными и координационными связями. Доля специфически сорбированных форм меди, которые в первую очередь связаны с карбонатами кальция и магния, незначительна (0,12–0,59 %). Вероятно, такого рода закрепление происходит на антропогенных включениях (строительный мусор, асфальт и др.). Высокая степень корреляции между содержанием кальция и количеством специфически сорбированных форм меди ( $r = 0,95$ ) подтверждает литературные данные [1, 2006] о том, что медь может закрепляться на карбонатах кальция и магния в виде непрочных соединений. Глинистые минералы участвуют в образовании легкообменных форм меди, способных к миграции в сопредельные среды ( $r = 0,99$ ). В реплантоземе, как и в естественной почве, медь представлена преимущественно в виде форм, связанных с несиликатными соединениями Fe, Mn, Al. Их содержание увеличивается вниз по почвенному профилю (от 53,4 до 85,1 %). Накопление меди происходит в виде труд-

нообменных соединений с Mn и Fe ( $r_{Mn} = -0,97$ ;  $r_{Fe} = -0,86$ ), в виде легкообменных соединений с Al ( $r = -0,94$ ). Соединения Fe, Mn ( $r_{Fe} = 0,73$ ;  $r_{Mn} = 0,90$ ) участвуют в образовании подвижных форм. Содержание меди, связанной с органическим веществом, меньше, чем в естественной почве (~ в 2 раза), количество данной формы уменьшается вниз по почвенному профилю. В отличие от естественной почвы вниз по профилю происходит резкое уменьшение содержания *остаточной фракции* (от 24,2 до 3,3 %).

*Урбанозем* – почвы уличных газонов и дворов зоны современной застройки. Могут формироваться на грунтах разного происхождения и на культурном слое, характеризуются своеобразным пылевато-гумусным субстратом с примесью антропогенных включений. Доля *обменных форм* в урбаноземе незначительна (2,34–0,61 %), наличие обменных форм в верхних горизонтах связано либо с поступлением меди извне, либо в результате трансформации других форм меди. Обменные формы меди представлены подвижными легко- и труднообменными соединениями с органическим веществом почвы, причем в равной степени как с гуминовыми, так и фульвокислотами ( $r_{ФК} = 0,99$ ,  $r_{ГК} = 0,93$ ), с глинистыми минералами ( $r = 0,98$ ). Прослеживается слабая обратная зависимость между содержанием обменных форм меди и pH почвенного раствора ( $r = -0,51$ ). Следовательно, проявляется действие щелочного барьера в ее закреплении. По сравнению с естественной почвой и реплантоземом увеличивается доля *специфически сорбированных форм*. Соединения кальция будут образовывать с медью подвижные легкообменные соединения ( $r = 0,66$ ), которые при увеличении pH почвенного раствора будут растворяться ( $r = 0,75$ ) и мигрировать в сопредельные среды. Содержание *форм, связанных с несиликатными соединениями Fe, Mn и Al*, меньше, чем в реплантоземе. Вниз по почвенному профилю наблюдается уменьшение данной формы меди в отличие от реплантозема и естественной дерновой почвы. Соединения Al и Ca ( $r_{Al} = -0,86$ ,  $r_{Ca} = -0,87$ ) участвуют в закреплении меди в виде легко- и труднообменных соединений, соединения Fe ( $r = -0,72$ ) – в виде легкообменных соединений. Соединения Mn также участвуют в образовании подвижных труднообменных форм меди ( $r = 0,98$ ), способных к миграции в сопредельные среды. Зависимость от pH аналогичная, как и для специфически сорбированных форм ( $r = 0,87$ ). Вследствие того, что в урбаноземе присутствует слой «урбик», медь в большей степени связана с *органическим веществом* (в отличие от естественной почвы и реплантозема), причем легкообменные формы меди закрепляются в основном на ФК ( $r = -0,75$ ). Подвижные труднообменные формы на ГК ( $r = 0,91$ ), наоборот, более подвижны, чем на ФК ( $r = 0,74$ ). В урбаноземе, в отличие от контроля, доля *остаточных форм* уменьшается,

но вниз по профилю ее количество резко возрастает, достигая максимума в почвенном горизонте L.

Культурозем – городские почвы фруктовых, ботанических садов, старых огородов. Формируются в местах старого города, характеризуются большой мощностью гумусового горизонта, наличием перегнойно-торфокомпостных слоев мощностью более 50 см, развивающихся на нижней аллювиальной части почвенного профиля, на культурном слое или грунтах разного происхождения. Содержание *обменных форм* вниз по почвенному профилю увеличивается. В отличие от всех других типов почв медь будет закрепляться в равной степени на ФК и ГК ( $r_{\text{ФК}} = -0,97$ ,  $r_{\text{ГК}} = -0,96$ ) в виде легко- и труднообменных соединений. При уменьшении pH будет происходить закрепление обменных форм ( $r = 0,70$ ). Вниз по почвенному профилю наблюдается увеличение доли *специфически сорбированных форм* (отличие от ранее рассмотренных почв). Медь будет закрепляться в виде легкообменных соединений с Ca ( $r = -0,77$ ). Зависимость от pH аналогичная, как и в реплантоземе ( $r = 0,71$ ). Доля *форм меди, связанной с несиликатными соединениями Fe, Al, Mn*, выше, чем для рассматриваемых ранее почв, содержание данной формы уменьшается вниз по почвенному профилю. Образование подвижных форм меди происходит с соединениями Fe, Mn и Ca как в виде легко-, так и труднообменных соединений ( $r_{\text{Ca}} = 0,91$ ,  $r_{\text{Fe}} = 0,73$ ,  $r_{\text{Mn}} = 0,97$ ), с соединениями Al только в виде труднообменных соединений ( $r_{\text{Al}} = 0,95$ ). В культуроземе, как и в других типах почв, вниз по почвенному профилю уменьшается содержание меди, *связанной с органическим веществом*. Труднообменные формы меди, связанные с органическим веществом ( $r_{\text{ФК}} = -0,89$ ,  $r_{\text{ГК}} = -0,86$ ), закрепляются в почве, а легкообменные – будут растворяться и мигрировать в сопредельные среды ( $r_{\text{ГК}} = 0,96$ ,  $r_{\text{ФК}} = 0,95$ ). Распределение *остаточной фракции* происходит неравномерно: максимальное содержание наблюдается во втором горизонте (16,79 %), минимальное – в первом (1,85 %).

Таким образом, проанализировав распределение трансформационных форм меди в естественной и городских почвах, можно сделать следующие выводы.

1) Валовое содержание меди в естественной почве не превышает ПДК<sub>вс</sub>. По валовому содержанию и содержанию ПФ меди исследуемые почвы могут быть расположены в следующий ряд: культурозем > урбанозем > реплантозем > естественная почва. При отсутствии превышения ПДК<sub>вс</sub> выявлено, что поступление меди носит техногенный характер, так как  $K_k > 1$ .

2) Во всех исследуемых почвенных образцах преобладающей является ПФ, содержание НФ невелико. Распределение ПФ меди в исследуемых почвах носит гумусово-аккумулятивный характер (накапливается в верхнем горизонте). Количество ПФ меди в го-

родских почвах выше: для реплантозема ~ в 3,5 раза, для урбанозема и культурозема ~ в 4 раза, чем в естественной почве.

3) Содержание и распределение трансформационных форм меди в естественной и городских почвах различно:

- ✚ в естественной почве и реплантоземе в целом преобладают *формы меди, связанные с несиликатными соединениями Fe, Mn, Al*. В культуроземе и урбаноземе их доля соизмерима с долей меди, связанной с органическим веществом. В реплантоземе и культуроземе, как и в естественной почве, содержание данных форм увеличивается вниз по почвенному профилю, в урбаноземе, наоборот, уменьшается. В естественной почве, реплантоземе и культуроземе легкообменные формы меди на соединениях Fe подвижны. Таким же свойством обладают легкообменные формы меди на соединениях Mn в реплантоземе и культуроземе. В естественной почве и культуроземе Ca участвует в образовании подвижных легкообменных форм меди. Закрепление меди на соединениях Fe в виде труднообменных форм характерно для естественной почвы, реплантозема и урбанозема. В урбаноземе, как и в реплантоземе, накопление меди возможно за счет легкообменных форм с соединениями Al и труднообменных форм с соединениями Al и Ca;
- ✚ большая часть меди находится в виде *комплексов с органическим веществом*, причем во всех почвах данная форма меди уменьшается вниз по профилю. В естественной почве подвижные труднообменные формы и подвижные легкообменные формы меди с ФК и ГК будут растворяться и мигрировать в сопредельные среды. В урбаноземе медь будет накапливаться за счет легкообменных форм на ФК, а мигрировать в сопредельные среды в виде подвижных труднообменных форм с ГК. В культуроземе, наоборот, труднообменные формы меди участвуют в ее закреплении, а подвижные легкообменные формы меди будут довольно подвижны;
- ✚ в отличие от естественной почвы в городских почвах *доля обменных форм меди* несколько выше, и они появляются в нижних горизонтах. В реплантоземе и урбаноземе содержание данных форм вниз по профилю уменьшается, а в культуроземе – увеличивается. В урбаноземе, как и в естественной почве, подвижными будут труднообменные формы с ФК и ГК, в культуроземе медь в равной степени закрепляется на ФК и ГК;
- ✚ в реплантоземе, в отличие от других типов почв, проявляется *слабый щелочной барьер*, влияющий на закрепление различных форм меди;
- ✚ в городских почвах наблюдается *появление специфически сорбированных форм меди*, но их содержание очень низкое. В урбаноземе содержание данных форм уменьшается вниз по профилю, а в культуроземе и реплантоземе – увеличивается. Закрепление меди в виде легкообменных форм с Ca характерно для реплантозема и культурозема. В культуроземе и урбаноземе увеличение pH способствует увеличению растворимости легкообменных форм меди за счет образования гидроксокомплексов. В урбаноземе для меди в труднообменной форме, наоборот, увеличение pH приведет к уменьшению растворимости и переводу в НФ;

✚ в городских почвах происходит уменьшение остаточной фракции, распределение фракции по почвенным горизонтам в исследуемых почвах неравномерное, без видимой закономерности.

Таким образом, под влиянием техногенеза изменяется количество трансформационных форм и характер связи меди с почвенными компонентами, что влияет на ее закрепление и миграцию. Влияние техногенеза на остаточную фракцию оценить сложно. Полученные результаты имеют экологическое значение, так как позволяют прогнозировать процессы трансформации, миграции и кумуляции почвенных компонентов, ответственных за закрепление меди в сезоннопромерзающих почвах, и возможность ее вторичной мобилизации.

Исследования поддержаны грантами РФФИ-Север 11-04-98800-а.

## Литература

1. Белозерова Т. И. Рекультивация золоотвалов тепловых электростанций в условиях Севера / Т. И. Белозерова: Автореф. дис. канд. техн. наук. Архангельск, 2006. 20 с.
2. ГОСТ Р 50686–94 «Почвы. Определение подвижных соединений меди по методу Крупского и Александровой в модификации ЦИНАО».
3. ГОСТ 17. 44. 02–84. «Почвы. Методы отбора и подготовки почв для химического, бактериологического, гельминтологического анализа».
4. Дьяконов В. В., Козлов В. А., Коржитская З. А. Оценка загрязнения тяжелыми металлами и серой экосистем республики Карелия // Проблемы антропогенной трансформации биогеоценозов Карелии. Петрозаводск, 1996. 167 с.
5. Методы определения тяжелых металлов в разбавленных сточных водах. М.: Колос, 1989. 123 с.
6. Минкина Т. М. Соединения тяжелых металлов в почвах Нижнего Дона, их трансформация под влиянием природных и антропогенных факторов: дис. канд. биол. наук. Ростов-на-Дону, 2008. 172 с.
7. Наквасина Е. Н. Почвы Архангельска. Структурно-функциональные особенности, свойства, экологическая оценка. Архангельск: Изд-во АГТУ, 2006. 124 с.
8. Попов А. И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2004. 248 с.
9. Сахомин А. П. Трансформация соединений тяжелых металлов в почвах Нижнего Дона: Автореф. дис. канд. биол. наук. Ростов-на-Дону, 2003. 43 с.
10. Шарапова А. В. Экологические аспекты трансформации соединений ТМ в системе «почва – растения». М.: Высшая школа, 1998. 258 с.
11. Теория и практика химического анализа почв / Под ред. Л. А. Воробьевой. М.: ГЕОС, 2006. 400 с.

Рецензент – Шрага Моисей Хаимович,  
доктор медицинских наук, профессор.