

УДК 631.412

ВЛИЯНИЕ БУФЕРНОЙ СПОСОБНОСТИ ПОЧВ НА ТРАНСФОРМАЦИЮ СОЕДИНЕНИЙ СВИНЦА И КАДМИЯ

© 2024 г. М. В. Бурачевская^{a, *}, Т. М. Минкина^a, С. С. Манджиева^a, Т. В. Бауэр^a,
М. В. Киричков^a, Д. Г. Невидомская^a, И. В. Замулина^a

^aЮжный федеральный университет, ул. Большая Садовая, 105/42, Ростов-на-Дону, 344006 Россия

*e-mail: mburachevskaya@sfedu.ru

Поступила в редакцию 03.12.2023 г.

После доработки 08.02.2024 г.

Принята к публикации 09.02.2024 г.

Цель работы – изучить трансформацию приоритетных поллютантов – соединений Pb и Cd в почвах с разной буферной способностью и уровнем загрязнения. Объект исследования – чернозем южный (Haplic Chernozem) карбонатный тяжелосуглинистый, отобранный на целинном участке в Ростовской области, слой 0–20 см. Нитраты Pb и Cd вносили отдельно в дозах 2, 5, 10 ориентировочно допустимых концентраций (ОДК) металла (для Pb 130 мг/кг, Cd – 2 мг/кг) в образцы почв модельного опыта, содержащие кварцевый песок в соотношениях 1 : 0.25, 1 : 0.5, 1 : 0.75 от массы почвы. Оценку буферной способности почв по отношению к Pb и Cd проводили по методике В.Б. Ильина (1995), исходя из содержания физической глины, гумуса, карбонатов, R₂O₃, величины рН. Способность почв прочно удерживать Pb и Cd изучали по результатам фракционно-группового состава металлов, с использованием комбинированной схемы фракционирования. В незагрязненном черноземе южном тяжелосуглинистом буферная способность почв по отношению к Pb и Cd высокая и обеспечивается прочным удерживанием металлов силикатами и глинистыми минералами (50–64% от суммы фракций). Разбавление исходной почвы кварцевым песком уменьшает ее буферную способность от повышенной к средней и низкой. При загрязнении почвы наиболее активную роль при взаимодействии с Pb играет органическое вещество, в случае Cd – оксиды Fe–Mn. С уменьшением буферности почв и ростом загрязнения происходит увеличение на 6–54% группы непрочносвязанных соединений преимущественно за счет комплексных соединений в случае Pb, обменных и специфически сорбированных с оксидами Fe–Mn в случае Cd. При дозе внесения 10 ОДК Pb происходит изменение градиции буферности почв с низкой до очень низкой. Полученные данные имеют важное значение для прогноза и нормирования загрязнения почв с различными физико-химическими свойствами.

Ключевые слова: буферность почвы, черноземы, почвенно-песчаные субстраты, загрязнение тяжелыми металлами, фракционный состав, подвижность элементов

DOI: 10.31857/S0032180X24070029, **EDN:** XVKUGN

ВВЕДЕНИЕ

Проблемы загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами (ТМ) признаны и выявлены во многих странах мира [29, 32, 41, 45]. Поскольку почва является одним из главных объектов функционирования биосферы, контроль содержания поллютантов в ней является важным инструментом рационального природопользования [5, 31, 35]. Тяжелые металлы, в отличие от большинства органических загрязняющих веществ, теряющих свою токсичность в результате биодеградации, могут приводить к длительным токсическим

эффектам [24, 39]. Острота проблемы состоит в том, что ТМ не разлагаются и при попадании в почву могут мигрировать между отдельными компонентами экосистемы, создавая серьезные риски для здоровья человека и окружающей среды [27, 30, 36, 47]. Особенно опасно загрязнение почв группой поллютантов, входящих в первый класс опасности по степени воздействия на живые системы и относящихся к группе приоритетных для мониторинга окружающей среды [12, 28]. Элементы данной группы подлежат первоочередному контролю. Такими элементами являются Pb и Cd. Большинство

соединений Pb токсичны [17, 28]. Соединения Cd высокотоксичны и миграционно способны, также многие его производные являются канцерогенами [22, 46].

Исследуемые ТМ различаются по геохимическому поведению при попадании в почву. Свинец является активным комплексообразователем, Cd отличается высокой миграционной способностью и низкой комплексообразующей способностью [2, 3, 49]. Данный факт придает особую актуальность изучению Pb и Cd в почвах и оценке их влияния на окружающую среду [20].

Изучение только валового содержания ТМ в почвах является недостаточным и малоинформативным. Для понимания основных механизмов накопления и трансформации техногенных соединений ТМ в почве, оценки и прогноза их негативного воздействия на биоту наиболее целесообразным является изучение распределения металлов по формам соединений [34].

Для изучения трансформации металлов в почвах в мировой практике применяются химические методы последовательных селективных экстракций: Тессье [40], Макларена [33], Миллера [26], BCR [42] и др., которые позволяют получить информацию о формах нахождения ТМ, предположительно удерживаемых активными центрами почвенной матрицы. Сложность их применения заключается в отсутствии возможности показать все разнообразие существующих взаимодействий между почвенными компонентами и металлами. Это разнообразие обусловлено, прежде всего, химической неоднородностью органической и минеральной составляющей почв, которая является результатом условий почвообразовательных процессов [13]. Учет данный факт позволяет авторская комбинированная схема фракционирования соединений ТМ [13, 14] на основе сочетания данных, полученных методами параллельных и последовательных экстракций.

Исследования показали, что химические формы и биодоступность ТМ зависят от таких показателей почвы, как pH, катионообменная способность, содержание органического вещества, тонкодисперсных частиц, R_2O_3 и карбонатов [25, 37, 38, 48]. Исходя из данных показателей, в [6, 9] была разработана шкала и на ее основе градация буферности почв по отношению к ТМ.

Анализ природы буферной способной почв по отношению к загрязняющим веществам сводится в целом к анализу закономерностей поглощения их почвами. Чем больше и прочнее может удерживать почва ТМ, тем активнее они удаляются из почвенного раствора в состав твердых фаз почв и тем лучше почва сопротивляется повышению их концентрации в растворе [17]. Определение буферной способности почв позволяет оценить устойчивость

почвы к загрязнению ТМ, так как устойчивость является мерой внешнего воздействия относительно отклика системы, а буферность – мерой внутрисистемных сил, компенсирующих это воздействие [16]. При рассмотрении механизмов проявления буферной способности почв можно исходить из анализа физико-химических свойств и процессов трансформации веществ, входящих в разные фазы почв. Это позволяет глубже понять химические основы буферной способности почв по отношению к поллютантам и определить показатели удерживания почвой загрязняющих веществ.

Цель работы – изучить трансформацию соединений Pb и Cd в черноземе в зависимости от буферной способности и уровня загрязнения почвы по данным фракционного-группового состава металлов.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Для изучения влияния свойств почвы на проявление ее буферной способности по отношению к Pb и Cd и фракционно-групповой состав металлов был заложен модельный опыт. Для закладки модельного опыта отбирали 0–20 см слой чернозема южного (Haplic Chernozem) [44] среднемощного тяжелосуглинистого целинного участка Миллеровского района Ростовской области, находящегося вдали от возможных источников загрязнения. Отбор почвы проводили в соответствии с ГОСТ 17.4.4.02-2017.

Схема модельного опыта состояла из 28 вариантов в трех повторностях и включала варианты с разбавлением почвы промытым крупным (0.5–1.0 мм) кварцевым песком в концентрациях 25, 50 и 75% от массы почвы. Нитраты Pb и Cd вносили в дозах 2, 5, 10 ОДК (ОДК Pb = 130 мг/кг; ОДК Cd = 2 мг/кг) [21], что соответствовало встречающемуся уровню загрязнения почв исследуемыми металлами [35] (табл. 1). Валовое содержание ТМ в почве определяли рентген-флуоресцентным методом с использованием спектроскана Макс-GV.

В сосуды с дренажем помещали по 2 кг почвы, просеянной через сито диаметром ячеек 2 мм. Инкубацию проводили при температуре +20...+22°C и естественном освещении. Почву инкубировали 6 мес. при влажности 60% от полной влагоемкости.

Общие физические и химические характеристики отобранной почвы проанализированы стандартными методами: pH потенциометрическим методом при соотношении почва : вода 1 : 2.5 [4]; содержание органического вещества титриметрическим методом (бихроматное окисление по Тюрину) [4]; емкость катионного обмена (ЕКО) – по методу Шаймухаметова [23]; содержание обменных катионов – по методу Пфедфера в модификации

Молодцова и Игнатовой [11], содержание карбонатов комплексометрическим методом по Кудрину; гранулометрический состав почвы пипет-методом с пирофосфатной подготовкой пробы [4].

На основе исследуемого чернозема южного тяжелосуглинистого были смоделированы почвенно-песчаные субстраты с различным гранулометрическим составом: среднесуглинистым (25% песка), легкосуглинистым (50% песка) и супесчаным (75% песка).

В исходной почве и приготовленных на ее основе почвенно-песчаных субстратах рассчитана буферность по отношению к ТМ по методике Ильина [6]. Согласно методике, буферность почвы рассчитывается как сумма показателей: $pH_{\text{водн}} + (\text{содержание гумуса, \%}) + (\text{содержание карбонатов, \%}) + (\text{содержание подвижных полоторных оксидов Fe+Al, \%}) + (\text{содержание частиц } <0.01 \text{ мм, \%})$. Каждому показателю, используемому в расчетах, соответствует определенное количество баллов в зависимости от его величины и вклада в буферные свойства почв. Цена балла для каждого показателя определена эмпирически [6–8]. На основе методики [6] была рассчитана градация буферности почв по отношению к тяжелым металлам согласно работе [9].

Таблица 1. Схема модельного опыта с разбавлением чернозема южного ($Ч_{\text{ю}}$) тяжелосуглинистого песком и загрязнением тяжелыми металлами

| № | Варианты опыта |
|----|---------------------------|
| 1 | $Ч_{\text{ю}}$ (контроль) |
| 2 | Контроль 25% песка |
| 3 | Контроль 50% песка |
| 4 | Контроль 75% песка |
| 5 | ТМ 2 ОДК |
| 6 | ТМ 2 ОДК + 25% песка |
| 7 | ТМ 2 ОДК + 50% песка |
| 8 | ТМ 2 ОДК + 75% песка |
| 9 | ТМ 5 ОДК |
| 10 | ТМ 5 ОДК + 25% песка |
| 11 | ТМ 5 ОДК + 50% песка |
| 12 | ТМ 5 ОДК + 75% песка |
| 13 | ТМ 10 ОДК |
| 14 | ТМ 10 ОДК + 25% песка |
| 15 | ТМ 10 ОДК + 50% песка |
| 16 | ТМ 10 ОДК + 75% песка |

Примечание. ТМ – Pd/Cd.

Фракционно-групповой состав соединений ТМ в почвах модельного опыта изучали комбинированным методом фракционирования [13, 14]. Данный метод основан на сочетании результатов, полученных путем применения параллельных и последовательных экстракций и расчетного метода (табл. 2). Содержание Pb и Cd в вытяжках определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии. На основе фракционно-группового состава соединений ТМ возможно определить способность как в почве в целом, так и отдельных ее компонентов удерживать загрязняющие вещества. Весь пул соединений ТМ в почвах разделяется на две группы: непрочносвязанные (обменные, комплексные, специфически сорбированные карбонатами, специфически сорбированные оксидами Fe–Mn) и прочносвязанные (прочносвязанные с оксидами Fe–Mn; прочносвязанные с органическим веществом; прочносвязанные с силикатами). По соотношению групп и входящих в них фракций можно охарактеризовать уровень техногенной нагрузки на систему и потенциальные возможности почвы в регулировании подвижности поступающих металлов.

Таблица 2. Комбинированная схема фракционирования соединений металлов в почве [13, 14]

| Извлекаемые формы соединений | Условия экстракции и расчетный метод |
|---|---|
| Обменные | 1 М $MgCl_2$, pH 7.0 |
| Комплексные | Разность 1% ЭДТА в 1 н. ААБ – 1 н. ААБ, pH 4,8 |
| Специфически сорбированные с карбонатами | 1 М $NaCH_3COO$, pH 5.0 |
| Специфически сорбированные с оксидами Fe–Mn | Разность между (1 н. HCl – 1 н. ААБ) – 1 М $NaCH_3COO$ |
| Прочносвязанные с оксидами Fe–Mn | Разность 0.04 М $NH_2OH \cdot HCl$ – (1 н. HCl – 1 н. ААБ – 1 М $NaCH_3COO$) |
| Прочносвязанные с органическим веществом | Разность 30% H_2O_2 – 1% ЭДТА в 1 н. ААБ |
| Прочносвязанные с силикатами | Вытяжка HF + $HClO_4$ из остаточной фракции почвы (после всех экстракций) |

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Буферная способность почвы по отношению к тяжелым металлам. Исходная незагрязненная почва – чернозем южный среднесплодный тяжелосуглинистый имеет высокую буферность согласно методике [6, 9]. Исследуемая почва имеет следующие физико-химические свойства: рН 7.5, 49.3% физической глины, 24.6% ила, содержание гумуса 5.0%; карбонатов – 0.3%; ЕКО – 36.5 смоль(+)/кг. При постепенном разбавлении почвы песком в образующихся почвенно-песчаных субстратах также происходило изменение основных физико-химических свойств (табл. 3): закономерное уменьшение содержания гумуса (до 6 раз), физической глины (до 5 раз), Fe + Al (до 9 раз), карбонатов (до 4 раз). Отмечается уменьшение значений рН со слабощелочных значений до нейтральных. При загрязнении почвы наблюдаются небольшие изменения в сторону снижения значений основных физико-химических показателей почвы, а также подкисление почвы, наиболее заметное при самом высоком уровне загрязнения Pb (10 ОДК). В случае загрязненных почвенно-песчаных субстратов наблюдается такая же тенденция, как и для незагрязненных вариантов, с несколько большим уменьшением значений показателей, что очевидно связано с влиянием внесенных солей ТМ [41, 43].

Выявлено снижение буферной способности почвы при разбавлении ее песком. Чем больше степень разбавления, тем заметнее уменьшается буферная способность: с повышенной (25% песка), через среднюю (50% песка) до низкой (75% песка). В вариантах с загрязнением данная закономерность была более выражена, особенно при внесении Pb, что связано с уменьшением содержания высокодисперсных частиц и значений рН. Данная тенденция происходит за счет процессов гидролиза солей, вытеснения протона из ППК при адсорбции ТМ и ассоциации катионов ТМ с ионами OH⁻ [15, 19]. Внесение Pb и Cd в почву не оказывало столь сильного влияния на изменение буферной способности по сравнению с разбавлением песком. Так, при загрязнении чернозема южного супесчаного Pb в дозе 10 ОДК металла градиция буферности почвы уменьшалась до очень низкой. В то же время в случае загрязнения 10 ОДК Cd снижение баллов буферности почв не привело к изменению ее градиции.

Фракционно-групповой состав Cd и Pb в черноземе южном. Изменение буферной способности почв отразилось на результатах фракционно-группового состава ТМ. По результатам комбинированной схемы фракционирования установлено, что основная часть Pb и Cd (79–91% от суммы фракций) в незагрязненном черноземе находится в прочносвязанном состоянии, на долю группы

непрочносвязанных соединений приходится 9–21% (рис. 1, 2). В незагрязненном черноземе южном супесчаном и легкосуглинистом с меньшей буферной способностью установлено высокое содержание непрочносвязанных соединений Cd и Pb (табл. S1, S2). Повышение доли подвижных форм металлов при уменьшении буферной способности почвы авторами также отмечено в работах [1, 10, 50].

В незагрязненной почве (контроль) наблюдается следующее фракционное распределение соединений Pb: прочносвязанные с силикатами > прочносвязанные с органическим веществом > прочносвязанные с оксидами Fe–Mn > комплексные > специфически сорбированные с карбонатами ≥ специфически сорбированные с оксидами Fe–Mn > обменные. Уменьшение буферной способности почвы приводило к росту непрочносвязанных соединений Pb (до 25% от суммы фракций). Наиболее активный рост наблюдался в случае обменных форм Pb (до 14% от суммы фракций). При этом происходило уменьшение долей металла прочносвязанных с оксидами Fe–Mn (до 9% от суммы фракций) и органическим веществом (до 8% от суммы фракций).

Последовательность в распределении форм Cd в черноземе южном тяжелосуглинистом иная: соединения прочносвязанные с силикатами > прочносвязанные с оксидами Fe–Mn > прочносвязанные с органическим веществом > специфически сорбированные с оксидами Fe–Mn > специфически сорбированные с карбонатами > обменные > комплексные. При уменьшении буферной способности почвы наблюдалось увеличение непрочносвязанных соединений Cd (до 31% от суммы фракций), прежде всего, обменных соединений (19% от суммы фракций). В то же время сокращались доли Cd прочносвязанные с органическим веществом, оксидами Fe–Mn, а также карбонатами (до 6, 7 и 3% от суммы фракций соответственно).

Влияние буферной способности почвы на фракционный состав Cd и Pb. При загрязнении чернозема южного меняется взаимодействие ТМ с почвенными компонентами, что находит отражение в их фракционном составе. Ряд фракционного распределения Pb в черноземе южном при низком уровне загрязнения повторяет ряд на незагрязненной почве. При больших дозах внесения металла увеличивается доля непрочносвязанных соединений металла в почве. При этом значительную роль играет органическое вещество почвы как в прочном (до 22% от суммы фракций), так и непрочном (комплексные соединения) закреплении ТМ (до 19% от суммы фракций). При загрязнении почвы Pb 5 ОДК образуется следующий ряд соединений металла: прочносвязанные с силикатами > прочносвязанные с органическим веществом > прочносвязанные с оксидами Fe–Mn > комплексные > обменные ≥ специфически сорбированные с карбонатами ≥ специфически сорбированные с

Таблица 3. Значения буферности по отношению к тяжелым металлам, физико-химические свойства почвы при модельном загрязнении и разной степени разбавления песком

| Вариант | Гумус, % | Физическая глина, % | Fe + Al, % | CaCO ₃ , % | pH H ₂ O | Буферность, баллы | Градация буферности |
|---------------------------|----------|---------------------|------------|-----------------------|---------------------|-------------------|---------------------|
| Ч _ю (контроль) | 4.95 | 49.30 | 6.16 | 0.33 | 7.56 | 47 | Высокая |
| Песок | — | — | — | — | 6.95 | 10 | Очень низкая |
| Контроль +25% песка | 3.78 | 39.10 | 5.39 | 0.26 | 7.42 | 35 | Повышенная |
| Контроль +50% песка | 2.10 | 21.91 | 2.57 | 0.14 | 7.27 | 30 | Средняя |
| Контроль +75% песка | 0.77 | 12.56 | 0.69 | 0.09 | 7.00 | 19 | Низкая |
| Pb 2 ОДК | 4.81 | 48.04 | 6.00 | 0.31 | 7.44 | 41 | Высокая |
| Pb 2 ОДК+25% песка | 3.65 | 39.00 | 5.11 | 0.22 | 7.30 | 35 | Повышенная |
| Pb 2 ОДК+50% песка | 1.86 | 20.52 | 2.50 | 0.11 | 7.14 | 30 | Средняя |
| Pb 2 ОДК+75% песка | 0.61 | 12.10 | 0.66 | 0.12 | 7.00 | 19 | Низкая |
| Pb 5 ОДК | 4.50 | 45.50 | 6.00 | 0.32 | 7.30 | 36 | Повышенная |
| Pb 5 ОДК+25% песка | 3.50 | 34.20 | 4.00 | 0.15 | 7.20 | 33 | Повышенная |
| Pb 5 ОДК+50% песка | 2.02 | 20.50 | 2.00 | 0.10 | 7.00 | 26 | Средняя |
| Pb 5 ОДК+75% песка | 0.50 | 11.00 | 0.60 | 0.10 | 6.50 | 16 | Низкая |
| Pb 10 ОДК | 4.00 | 43.00 | 5.10 | 0.20 | 7.00 | 32 | Повышенная |
| Pb 10 ОДК+25% песка | 3.00 | 31.80 | 4.00 | 0.21 | 6.50 | 28 | Средняя |
| Pb 10 ОДК+50% песка | 1.61 | 20.00 | 1.70 | 0.10 | 6.11 | 19 | Низкая |
| Pb 10 ОДК+75% песка | 0.55 | 10.00 | 0.60 | 0.07 | 5.50 | 9 | Очень низкая |
| Cd 2 ОДК | 4.90 | 49.41 | 6.12 | 0.30 | 7.48 | 41 | Высокая |
| Cd 2 ОДК+25% песка | 3.71 | 39.20 | 5.24 | 0.27 | 7.35 | 35 | Повышенная |
| Cd 2 ОДК+50% песка | 1.94 | 21.01 | 2.60 | 0.11 | 7.19 | 30 | Средняя |
| Cd 2 ОДК+75% песка | 0.64 | 11.96 | 0.78 | 0.10 | 7.00 | 19 | Низкая |
| Cd 5 ОДК | 4.60 | 49.10 | 6.10 | 0.30 | 7.30 | 41 | Высокая |
| Cd 5 ОДК+25% песка | 3.50 | 39.00 | 5.14 | 0.25 | 7.25 | 35 | Повышенная |
| Cd 5 ОДК+50% песка | 2.02 | 21.54 | 2.40 | 0.13 | 7.22 | 30 | Средняя |
| Cd 5 ОДК+75% песка | 0.60 | 11.30 | 0.60 | 0.10 | 7.04 | 19 | Низкая |
| Cd 10 ОДК | 4.50 | 48.00 | 6.00 | 0.30 | 7.10 | 41 | Высокая |
| Cd 10 ОДК+25% песка | 3.40 | 38.90 | 5.10 | 0.21 | 7.16 | 35 | Повышенная |
| Cd 10 ОДК+50% песка | 1.82 | 20.74 | 2.50 | 0.10 | 7.11 | 30 | Средняя |
| Cd 10 ОДК+75% песка | 0.55 | 11.00 | 0.60 | 0.10 | 7.00 | 19 | Низкая |

Примечание. Баллы и градация буферной способности почв рассчитаны по методике Ильина [6, 9].

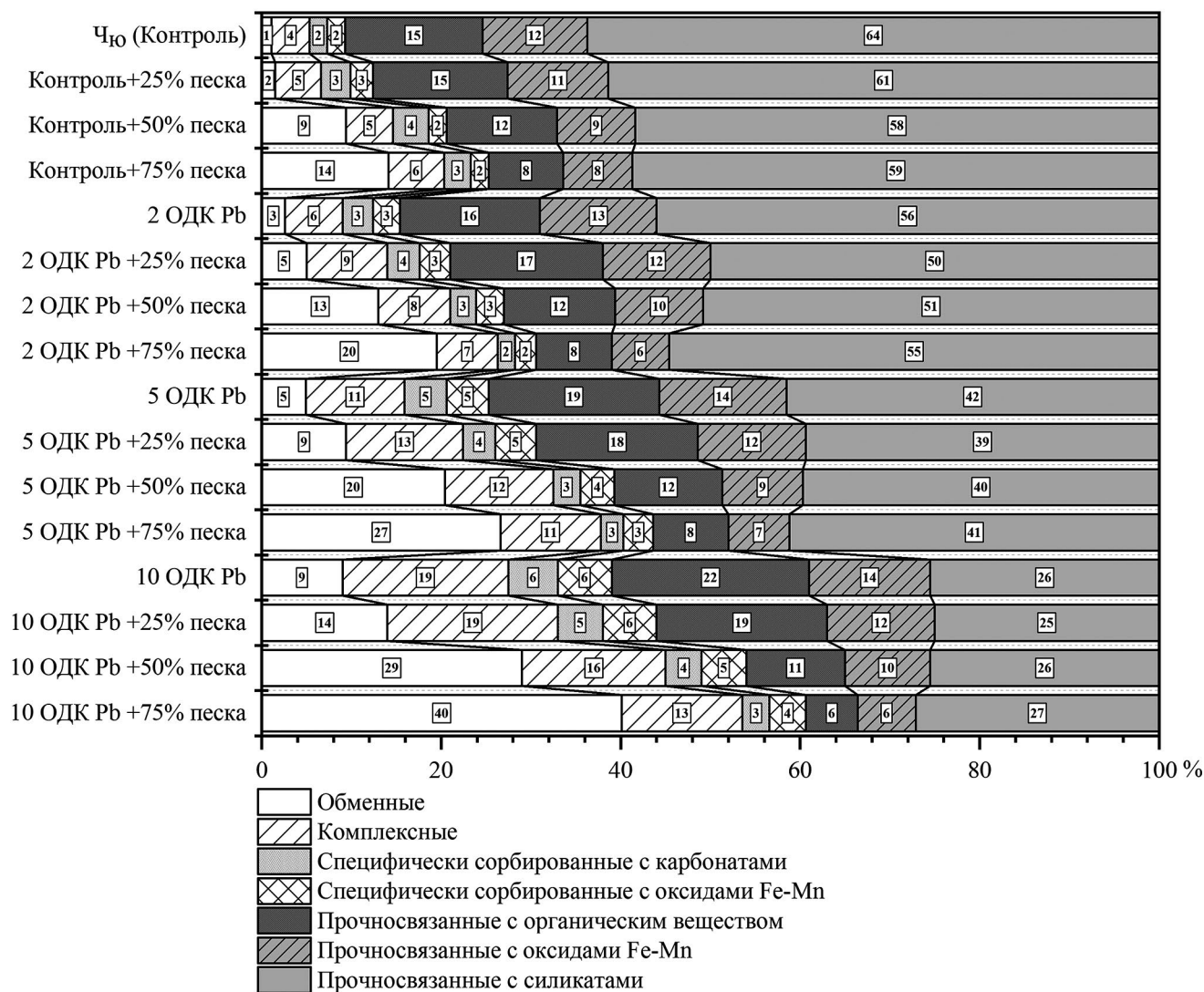


Рис. 1. Фракционно-групповой состав Pb в почве при модельном загрязнении с разной степенью разбавления песком, % от суммы фракций.

оксидами Fe–Mn. При высоком загрязнении почвы 10 ОДК Pb увеличивается доля наиболее подвижных обменных, а также комплексных соединений металла.

При снижении буферной способности почвы путем постепенного разбавления загрязненной почвы песком наблюдаются изменения во фракционном распределении Pb. Большую роль начинают играть непрочносвязанные соединения (21–61% от суммы фракций), главным образом, обменные и комплексные соединения Pb (6–40% от суммы фракций). При внесении 2 ОДК металла, фракционное распределение Pb менялось в основном за счет повышения обменных и комплексных соединений. В черноземах с меньшей буферностью легкосуглинистого и супесчаного состава наблюдается следующее фракционное

распределение Pb: прочносвязанные с силикатами > обменные > прочносвязанные с органическим веществом > прочносвязанные с оксидами Fe–Mn ≥ комплексные > специфически сорбированные с оксидами Fe–Mn ≥ специфически сорбированные с карбонатами. При большем уровне загрязнения 5 ОДК Pb, в вариантах с облегчением грансостава также растет роль комплексных (до 13% от суммы фракций) и обменных соединений металла (до 27% от суммы фракций).

Наибольшие изменения фракционного состава Pb наблюдаются при внесении 10 ОДК металла в почвенно-песчаный субстрат. В вариантах с 25, 50 и 75% песка отмечается соответствующее снижение градации буферности до средней, низкой и очень низкой и повышение подвижности Pb за счет обменных и комплексных соединений

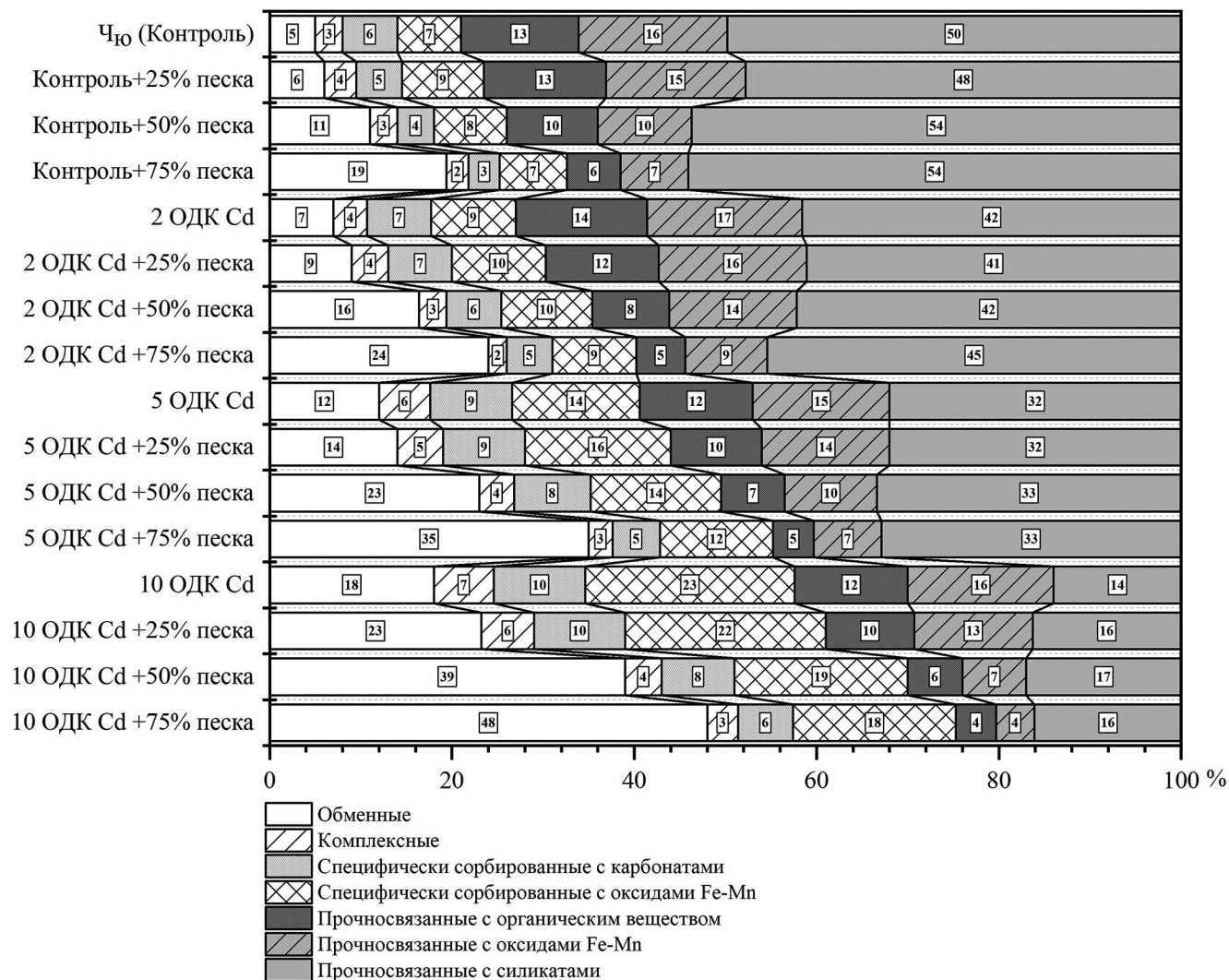


Рис. 2. Фракционно-групповой состав Cd в почве при модельном загрязнении с разной степенью разбавления песком, % от суммы фракций.

металла. Эти изменения отражаются на последовательности в распределении металла по формам соединений в почве. С облегчением грансостава увеличивается и становится доминирующей доля самых подвижных обменных и комплексных соединений в черноземе южном легкосуглинистом и супесчаном. Наблюдается следующее фракционное распределение металла: обменные > прочносвязанные с силикатами > комплексные > прочносвязанные с органическим веществом > прочносвязанные с оксидами Fe–Mn > специфически сорбированные с оксидами Fe–Mn > специфически сорбированные с карбонатами.

В загрязненном Cd черноземе обыкновенном тяжелосуглинистом изменения во фракционном составе металла приводят к изменению соотношения слагающих его соединений. Значительно

увеличивается доля непрочносвязанных соединений Cd (до 58% от суммы фракций), в большей степени за счет обменных и специфически сорбированных форм Fe–Mn оксидами Cd (от 5 до 18% и от 7 до 23% от суммы фракций соответственно). Это приводит к изменению последовательности распределения металла по формам соединений. В вариантах с дозой внесения Cd, равной 10 ОДК, отмечается преобладание специфически сорбированных и обменных соединений во фракционном составе металла: специфически сорбированные с оксидами Fe–Mn > обменные > прочносвязанные с оксидами Fe–Mn > прочносвязанные с силикатами > прочносвязанные с органическим веществом > специфически сорбированные с карбонатами > комплексные.

На почвах с низкой буферностью рассмотренные изменения во фракционном составе Cd выражены в большей степени. Уменьшение буферной способности почвы приводит к увеличению подвижности металла за счет меньшей прочности связи с основными почвенными компонентами. Увеличение наиболее подвижной обменной фракции металла составляет до 48% от суммы фракций. При низком уровне загрязнения изменения во фракционном составе Cd отмечаются на черноземе легкосуглинистого и супесчаного состава: прочно-связанные с силикатами > обменные > прочно-связанные с оксидами Fe–Mn ≥ специфически сорбированные с оксидами Fe–Mn > прочно-связанные с органическим веществом > специфически сорбированные с карбонатами > комплексные. На почве с низкой буферностью с загрязнением 5 и 10 ОДК металла фракционное распределение Cd в целом сохраняется по сравнению с загрязненной почвой, однако отмечается большая роль обменных и комплексных соединений во фракционном составе металла. Так же, как для Pb при облегчении грансостава, на почве со средней и низкой буферностью еще большую роль начинают играть обменные соединения Cd (до 35% от суммы фракций). При самом высоком загрязнении уменьшение буферной способности почвы приводило к существенным изменениям во фракционном распределении и к высокой мобильности Cd: обменные > специфически сорбированные с оксидами Fe–Mn > прочно-связанные с силикатами > специфически сорбированные с карбонатами > прочно-связанные с оксидами Fe–Mn > прочно-связанные с органическим веществом > комплексные.

Влияние буферной способности почвы на групповой состав Cd и Pb. Изменения в содержании и соотношении соединений Cd и Pb в почве при загрязнении приводят к изменению в соотношении слагающих их двух групп соединений – непрочно- и прочно-связанных с почвенными компонентами, что может служить диагностическим признаком при выявлении степени техногенного воздействия на почвенную систему.

Группа прочно-связанных соединений. В незагрязненном черноземе южном тяжелосуглинистом групповой состав соединений Pb в исследуемой почве представлен в основном прочно-связанными соединениями (91% от суммы фракций), в которых доминируют силикаты (70% от группы прочно-связанных соединений) (рис. 3а). Преобладание прочно-связанных соединений Cd (79% от суммы фракций) обеспечивается, главным образом, их удерживанием в составе первичных и вторичных минералов (63% от группы прочно-связанных соединений) (рис. 3б). В незагрязненной почве по мере уменьшения буферной способности наблюдается постепенное сокращение доли ТМ, прочно-связанных с органическим веществом почвы и оксидами Fe–Mn: Pb до 11 и 10%, Cd до 8 и 11% от группы соответственно.

С ростом загрязнения почвы ТМ (2 ОДК, 5 ОДК, 10 ОДК) доля их прочно-связанных соединений снижается (85, 75, 61 для Pb и 73, 59 и 42% от суммы фракций для Cd). Основным агентом закрепления Cd в почве являются оксиды Fe–Mn (23–38% от группы). В случае Pb в поглощении металла активно участвует органическое вещество почвы (18–36%).

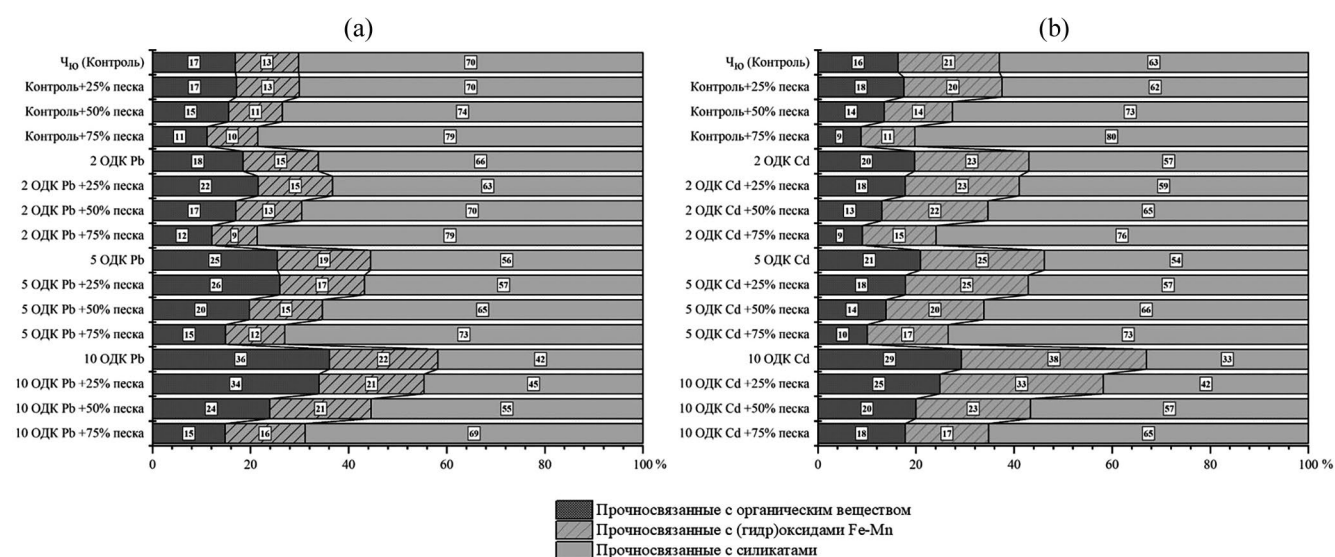


Рис. 3. Группа прочно-связанных соединений Pb (а) и Cd (б) в почве модельного опыта с меняющимися физико-химическими свойствами при разбавлении песком, % от группы.

При уменьшении буферной способности чернозема южного и облегчении его гранулометрического состава при разбавлении песком отмечается снижение доли Pb и Cd, связанных с органическим веществом и оксидами Fe–Mn. В случае Pb наблюдалось наибольшее сокращение доли фракции металла с органическим веществом внутри группы прочносвязанных соединений (до 11–15%), особенно заметно на самой высокой дозе загрязнения. Доля соединений Cd, связанного с оксидами Fe–Mn, снижается до 11–17% от группы прочносвязанных соединений. Наибольшие изменения происходили при самом высоком уровне загрязнения и разбавления песком.

Группа непрочносвязанных соединений. В загрязненной почве доля непрочносвязанных соединений Pb не превышает 9% от суммы фракций, а для Cd выше – 21%. Соединения Pb в основном представлены комплексными соединениями с органическим веществом (45% от группы непрочносвязанных соединений). Наибольшая доля непрочносвязанных соединений Cd представлена специфически сорбированными с оксидами Fe–Mn и карбонатами (33 и 29% соответственно) (рис. 4). При уменьшении буферной способности почв наблюдается рост группы непрочносвязанных соединений до 12–25% от суммы фракций для Pb и до 24–31% для Cd.

При искусственном загрязнении происходят изменения в сторону увеличения доли непрочносвязанных соединений (до 58% от суммы фракций для Cd и до 39% – для Pb). Повышается доля обменных соединений Pb (до 23%) и Cd (до 31%) в составе группы непрочносвязанных соединений.

Специфической особенностью Cd является его активное взаимодействие с оксидами Fe–Mn, которое проявляется в увеличении доли специфически сорбированных соединений металла в групповом составе (до 40%). Для Pb отличительной чертой является высокий уровень взаимодействия с органическим веществом, как на незагрязненной почве, так и при загрязнении (42–47%). Основными агентами удерживания, как в прочно, так и в непрочносвязанном состоянии Pb и Cd выступают органическое вещество и несиликатные минералы Fe–Mn [3, 18, 35].

При уменьшении буферной способности загрязненной почвы наблюдаются изменения в групповом составе соединений Pb и Cd. Растет уровень подвижности металлов и доли группы непрочносвязанных соединений (до 61% от суммы фракций в случае Pb и до 75% – в случае Cd). В самой группе большее значение приобретают наиболее подвижные обменные соединения металла (24–66% Pb и Cd от группы). Причем с ростом уровня загрязнения ТМ в почвах легкосуглинистого и супесчаного состава увеличивается и доля наиболее подвижных обменных соединений Pb и Cd, что очевидно связано с физическим разбавлением фаз-носителей почвы. Одновременно наблюдается снижение доли соединений, связанных с почвенными компонентами (комплексных с органическим веществом и специфически сорбированных с оксидами Fe–Mn и карбонатами).

Полифункциональность несиликатных соединений Fe–Mn и органического вещества почвы по отношению к Cd и Pb. На основе комбинированного способа фракционирования выявлена

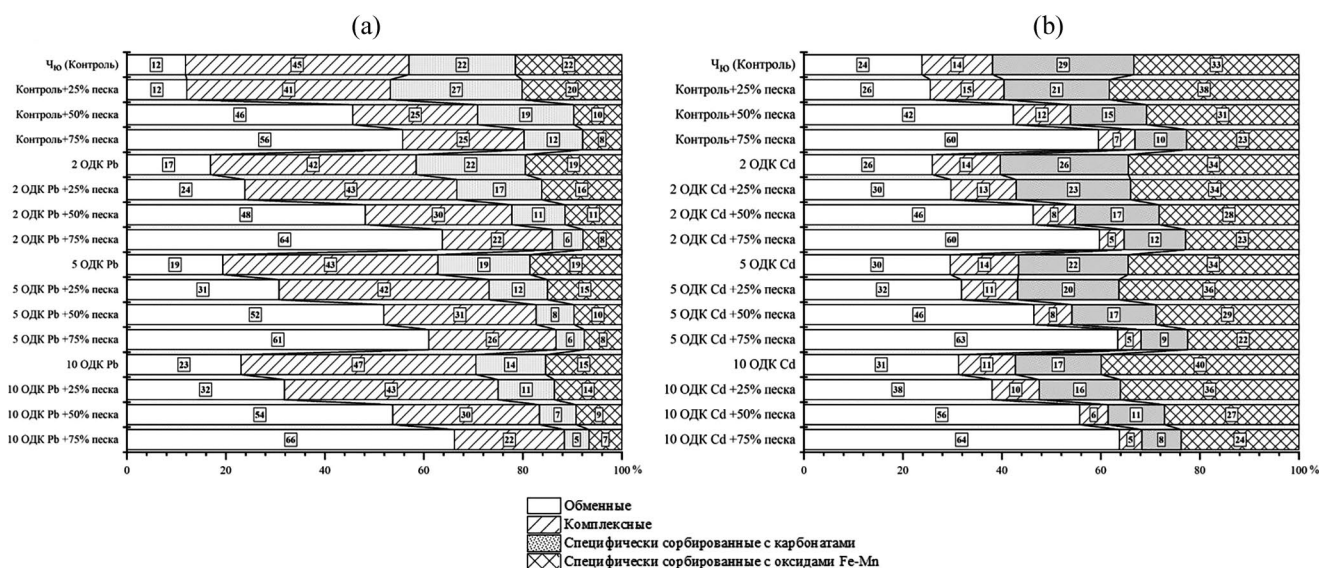


Рис. 4. Группа непрочносвязанных соединений Pb (a) и Cd (b) в почве модельного опыта с меняющимися физико-химическими свойствами при разбавлении песком, % от группы.

полифункциональность несиликатных соединений Fe–Mn и органического вещества в закреплении Pb и Cd и влияние на данный процесс степени загрязнения и буферной способности почвы. Установлено, что Pb и Cd в исходной незагрязненной почве с высокой буферной способностью образуют с оксидами Fe–Mn преимущественно прочносвязанные соединения (70 и 85% от общего количества связанного с несиликатными соединениями Fe–Mn соответственно). Доля непрочносвязанных форм металлов с данным компонентом не превышает для Cd 30%, для Pb – 15% (табл. 4). На незагрязненных почвах с меньшей буферной способностью, легкого гранулометрического состава, растет доля непрочносвязанных соединений Cd с оксидами Fe–Mn до 50% и Pb – до 21%.

Более выраженные изменения в уменьшении прочности удерживания Cd данными компонентами происходит при загрязнении почв. Данный эффект усиливается на почвах с меньшей буферной способностью. При росте разбавления песком на 25, 50 и 75% увеличивается доля непрочносвязанных с оксидами Fe–Mn соединений Cd до 39–63, 42–73, 51–81% соответственно. В случае Pb данная

тенденция менее выражена: рост до 22–33, 24–33, 27–38% непрочносвязанных соединений с оксидами Fe–Mn соответственно.

Как и в случае с несиликатными соединениями Fe–Mn, установлено изменение соотношения соединений Pb и Cd с разной прочностью связи с органическим веществом (табл. 5). В незагрязненных почвах соединения Pb и Cd прочно связаны с органическим веществом (78 и 81% от суммы соединений, связанных с органическим веществом, соответственно). При уменьшении буферной способности почвы, а также с ростом загрязнения наблюдается повышение подвижности металлов, связанных с органическим веществом. Это выражается в изменении соотношения соединений металла в сторону увеличения доли непрочносвязанных форм как в случае с Cd, так и со Pb.

При загрязнении доля непрочносвязанного с органическим веществом Cd увеличивается до 25% и составляет 44% на низкобуферной супесчаной почве при дозе внесения 10 ОДК. В случае со Pb данные изменения более выражены, доля непрочносвязанных соединений растет до 48% на супесчаном черноземе с внесением 10 ОДК металла.

Таблица 4. Соотношение непрочно/прочносвязанных соединений Pb и Cd с оксидами Fe–Mn, %

| Вариант | Pb | | Cd | |
|---------------------------|-------------------|-----------------|-------------------|-----------------|
| | непрочносвязанные | прочносвязанные | непрочносвязанные | прочносвязанные |
| Ч _ю (контроль) | 15 | 85 | 30 | 70 |
| Контроль + 25% песка | 18 | 82 | 37 | 63 |
| Контроль + 50% песка | 19 | 81 | 44 | 56 |
| Контроль + 75% песка | 21 | 79 | 50 | 50 |
| 2 ОДК | 19 | 81 | 35 | 65 |
| 2 ОДК + 25% песка | 22 | 78 | 39 | 61 |
| 2 ОДК + 50% песка | 24 | 76 | 42 | 58 |
| 2 ОДК + 75% песка | 27 | 73 | 51 | 49 |
| 5 ОДК | 25 | 75 | 48 | 52 |
| 5 ОДК + 25% песка | 28 | 72 | 53 | 47 |
| 5 ОДК + 50% песка | 30 | 70 | 59 | 41 |
| 5 ОДК + 75% песка | 33 | 67 | 63 | 37 |
| 10 ОДК | 31 | 69 | 59 | 41 |
| 10 ОДК + 25% песка | 33 | 67 | 63 | 37 |
| 10 ОДК + 50% песка | 34 | 66 | 73 | 27 |
| 10 ОДК + 75% песка | 38 | 62 | 81 | 19 |

Таблица 5. Соотношение непрочно/прочносвязанных соединений Pb и Cd с органическим веществом, %

| Вариант | Pb | | Cd | |
|---------------------------|-------------------|-----------------|-------------------|-----------------|
| | непрочносвязанные | прочносвязанные | непрочносвязанные | прочносвязанные |
| Ч _ю (контроль) | 22 | 78 | 19 | 81 |
| Контроль + 25% песка | 25 | 75 | 21 | 79 |
| Контроль + 50% песка | 30 | 70 | 23 | 77 |
| Контроль + 75% песка | 43 | 57 | 27 | 73 |
| 2 ОДК | 29 | 71 | 20 | 80 |
| 2 ОДК+25% песка | 35 | 65 | 24 | 76 |
| 2 ОДК+50% песка | 39 | 61 | 26 | 74 |
| 2 ОДК+75% песка | 45 | 55 | 27 | 73 |
| 5 ОДК | 37 | 63 | 31 | 69 |
| 5 ОДК+25% песка | 42 | 58 | 33 | 67 |
| 5 ОДК+50% песка | 50 | 50 | 35 | 65 |
| 5 ОДК+75% песка | 57 | 43 | 37 | 63 |
| 10 ОДК | 46 | 54 | 35 | 65 |
| 10 ОДК+25% песка | 50 | 50 | 37 | 63 |
| 10 ОДК+50% песка | 59 | 41 | 40 | 60 |
| 10 ОДК+75% песка | 70 | 30 | 44 | 56 |

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью анализа фракционно-группового состава выявлено воздействие буферных свойств почвы и уровня загрязнения на трансформацию Pb и Cd. С облегчением гранулометрического состава чернозема южного отмечается уменьшение его буферной способности по отношению к Pb и Cd от высокой (исходная почва) до низкой (75% песка). Внесение в почву ТМ в дозе 2, 5 и 10 ОДК приводило к уменьшению количества баллов для вариантов опыта, что не оказывало существенного влияния на градицию буферности почвы. Почвы с низкой буферностью мало устойчивы к загрязнению, эффект особенно выражен при высоком уровне загрязнения Pb в дозе 10 ОДК металла, при этом буферность почв изменяется от низкой до очень низкой. Также при снижении буферной способности загрязненной почвы увеличивается доля обменной фракции Pb и Cd – до 64–66% от группы непрочносвязанных соединений. Одновременно с этим отмечается сокращение долей ТМ, связанных с основными почвенными компонентами (органическим веществом, карбонатами, оксидами Fe–Mn).

В незагрязненной почве преобладание прочносвязанных соединений Pb и Cd (79–91% от суммы фракций) обеспечивается удержанием

ТМ первичными и вторичными минералами (50–64% от суммы фракций), подвижность металлов в почвах невысока (до 9–21% от суммы фракций). Главной особенностью фракционного состава соединений Cd при загрязнении почвы является высокая подвижность (до 58% непрочносвязанных соединений), при этом активнее всего принимают участие оксиды Fe–Mn. При загрязнении почвы Pb также наблюдается увеличение группы непрочносвязанных соединений (до 39%), представленной в основном комплексными соединениями с органическим веществом почвы.

Показано, что при снижении буферной способности почв и повышении уровня техногенной нагрузки меняется механизм взаимодействия металла с почвенными компонентами. Рост содержания непрочносвязанных соединений Cd с оксидами Fe–Mn (до 81% внутри фракции) и Pb с органическим веществом (до 70% внутри фракции) опережает содержание их прочносвязанных форм.

Таким образом, буферная способность почв по отношению к ТМ является комплексным показателем, который учитывает влияние важнейших компонентов и свойств почв на поведение и функции металлов в них.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке гранта РНФ, проект № 23-24-00646.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу <https://doi.org/10.31857/S0032180X24070029>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Анисимов В.С., Кочетков И.В., Дикарев Д.В., Анисимова Л.Н., Корнеев Ю.Н., Фригидова Л.М.* Влияние физико-химических характеристик почв на биологическую доступность природного и радиоактивного цинка // *Почвоведение*. 2016. № 8. С. 942–954.
2. *Васильев А.А., Лобанова Е.С.* Эколого-геохимическая оценка почвенного покрова г. Перми: тяжелые металлы и мышьяк // *Пермский аграрный вестник*. 2015. № 1. С. 34–49.
3. *Водяницкий Ю.Н.* Загрязнение почв тяжелыми металлами и металлоидами и их экологическая опасность (аналитический обзор) // *Почвоведение*. 2013. № 7. С. 872–872.
4. *Воробьева Л.А.* Теория и практика химического анализа почв. М.: ГЕОС, 2006. 400 с.
5. *Ермаков В.В., Сарьян В.К.* Развитие исследований по применению новых информационных технологий в экологическом мониторинге и биогеохимии // *Доклады Томск. гос. ун-та систем управления и радиоэлектроники*. 2018. Т. 21. № 3. С. 129–134.
6. *Ильин В.Б.* Оценка буферности почв по отношению к тяжелым металлам // *Агрохимия*. 1995. № 10. С. 109–113.
7. *Ильин В.Б.* Тяжелые металлы в системе почва-растение // *Почвоведение*. 2007. № 9. С. 1112–1119.
8. *Ильин В.Б.* Тяжелые металлы и неметаллы в системе почва-растение. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2012. 218 с.
9. *Ильин В.Б., Сысо А.И.* Микроэлементы и тяжелые металлы в почвах и растениях Новосибирской области. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. 229 с.
10. *Кошелева Н.Е., Касимов Н.С., Власов Д.В.* Факторы накопления тяжелых металлов и металлоидов на геохимических барьерах в городских почвах // *Почвоведение*. 2015. № 5. С. 536–536.
11. *Мамонтов В.Г., Гладков А.А., Кузелев М.М.* Практическое руководство по химии почв. М.: Изд-во РГАУ-МСХА, 2012. 225 с.
12. Методические рекомендации по гигиеническому обоснованию ПДК химических веществ в почве. М.: Минздрав СССР, 1982. 57 с.
13. *Минкина Т.М., Мотузова Г.В., Манджиева С.С., Назаренко О.Г., Бурачевская М.В., Антоненко Е.М.* Фракционно-групповой состав Mn, Cr, Ni и Cd в почвах техногенных ландшафтов (район Новочеркасской ГРЭС) // *Почвоведение*. 2013. № 4. С. 414–425.
14. *Минкина Т.М., Мотузова Г.В., Назаренко О.Г., Крыщенко В.С., Манджиева С.С.* Комбинированный прием фракционирования соединений металлов в почвах // *Почвоведение*. 2008. № 11. С. 1324–1333.
15. *Минкина Т.М., Пинский Д.Л., Манджиева С.С., Бауэр Т.В., Сушкова С.Н., Кушнерева А.В.* Влияние сопутствующего аниона на баланс катионов в системе почва-раствор (на примере чернозема обыкновенного) // *Почвоведение*. 2014. № 8. С. 932–932.
16. *Мирошниченко Н.Н., Пащенко Я.В., Фатеев А.И.* Показатели буферности и устойчивости в оценке барьерной функции почв // *Почвоведение*. 2003. № 7. С. 808–817.
17. *Пантюхин Д.В.* Влияние свинца на здоровье человека и его содержание в г. Орле // *Теоретические и практические аспекты научных исследований. Матер. междунар. (заочной) науч.-пр. конф. София, 19 апреля 2019 года. София, 2019. С. 25–30.*
18. *Пинский Д.Л., Минкина Т.М., Бауэр Т.В., Невидомская Д.Г., Шуваева В.А., Манджиева С.С., Цицуашивили В.С. и др.* Идентификация соединений тяжелых металлов в техногенно преобразованных почвах методами последовательного фракционирования, XAFS-спектроскопии и XRD порошковой дифракции // *Почвоведение*. 2022. № 5. С. 600–614.
19. *Пинский Д.Л., Шарый П.А., Манджиева С.С., Минкина Т.М., Переломов Л.В., Мальцева А.Н., Дудникова Т.С.* Влияние состава и свойств почв и почвенно-песчаных субстратов, загрязненных медью, на морфометрические показатели растений ячменя // *Почвоведение*. 2023. № 3. С. 393–404.
20. *Потатуева Ю.А., Прищеп Е.Г., Сидоренкова Н.К., Виндекер Т.А.* Влияние карбоната кадмия на урожай сельскохозяйственных культур, подвижность кадмия в почве и накопление растениями // *Агрохимия*. 2005. № 8. С. 50–57
21. СанПиН 1.2.3685-21 Об утверждении санитарных правил и норм “Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания” постановление Главного государственного санитарного врача РФ от 28.01.2021 № 2.
22. *Серегин И.В., Кожевникова А.Д., Жуковская Н.В., Схат Х.* Устойчивость и накопление кадмия исклочателем *Thlaspi arvense* и различными экотипами гипераккумулятора *Nocca caerulea* // *Физиология растений*. 2015. Т. 62. № 6. С. 854–854.

23. Шаймухаметов М.Ш. К методике определения поглощенных Са и Mg в черноземных почвах // Почвоведение. 1993. № 12. С. 105–112.
24. Acosta J., Gabarrón M., Faz A., Martínez-Martínez S., Zornoza R., Arocena J.M. Influence of population density on the concentration and speciation of metals in the soil and street dust from urban areas // Chemosphere. 2015. V. 134. P. 328–337. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.04.038>
25. Amery F., Degryse F., Degeling W., Smolders E., Merckx R. The copper-mobilizing-potential of dissolved organic matter in soils varies 10-fold depending on soil incubation and extraction procedures // Environ. Sci. Technol. 2007. V. 41. P. 2277–2281. <https://doi.org/10.1021/es062166r>
26. Berti W.R., Jacobs L.W. Chemistry and phytotoxicity of soil trace elements from repeated sewage sludge applications // J. Environ. Qual. 1996. V. 25. P. 1025–1032. <https://doi.org/10.2134/jeq1996.00472425002500050014x>
27. Fan H., Zhao C., Yang Y. A comprehensive analysis of the spatio-temporal variation of urban air pollution in China during 2014–2018 // Atmospheric Environ. 2020. V. 220. P. 117066. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.117066>
28. Gomes F.P., Barreto M.S.C., Amoozegar A., Aleoni L.R.F. Immobilization of lead by amendments in a mine-waste impacted soil: Assessing Pb retention with desorption kinetic, sequential extraction and XANES spectroscopy // Sci. Total Environ. 2022. V. 807. P. 150711. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150711>
29. Gržetić I., Ghariani R.H.A. Potential health risk assessment for soil heavy metal contamination in the central zone of Belgrade (Serbia) // J. Serbian Chem. Soc. 2008. V. 73 (8–9). P. 923–934. <https://doi.org/10.2298/JSC0809923G>
30. Huang H., Yang Y., Yuan C.Y., Li Q., Ouyang K., Wang B., Wang Z.X. Pollution evaluation of heavy metals in soil near smelting area by index of geoaccumulation (Igeo) // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2017. V. 52. P. 012095. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/52/1/012095>
31. Kabata-Pendias A., Szteke B. Trace elements in abiotic and biotic environments. Taylor & Francis, 2015. 468 p.
32. Lu A.X., Wang J.H., Qin X.Y., Wang K.Y., Han P., Zhang S.Z. Multivariate and geostatistical analyses of the spatial distribution and origin of heavy metals in the agricultural soils in Shunyi, Beijing, China // Sci. Total Environ. 2012. V. 425. P. 66–74. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.03.003>
33. McLaren R.G., Crawford D.V. Studies on soil copper: II. the specific adsorption of copper by soils // J. Soil Science. 1973. V. 24(4). P. 443–452. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1973.tb02311.x>
34. Meng J., Wang L., Zhong L.B., Liu X.M., Brookes P.C., Xu J.M., Chen H.J. Contrasting effects of composting and pyrolysis on bioavailability and speciation of Cu and Zn in pig manure // Chemosphere. 2017. V. 180. P. 93–99. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.04.009>
35. Minkina T.M., Nevidomskaya D.G., Pol'shina T.N., Fedorov Y.A., Mandzhieva S.S., Chaplygin V.A., Bauer T.V., Burachevskaya M.V. Heavy metals in the soil-plant system of the Don River estuarine region and the Taganrog Bay coast // J. Soils Sediments. 2017. V. 17 (5). P. 1474–1491. <https://doi.org/10.1007/s11368-016-1381-x>
36. Niu L., Yang F., Xu C., Yang H., Liu W. Status of metal accumulation in farmland soils across China: from distribution to risk assessment // Environ. Poll. 2013. V. 176. P. 55–62. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.01.019>
37. Serrano S., Garridoa F., Campbell C.G., García-González M.T. Competitive sorption of cadmium and lead in acid soils of Central Spain // Geoderma. 2004. V. 125. P. 94–105. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.04.002>
38. Sungur A., Soylak M., Ozcan H. Investigation of heavy metal mobility and availability by the BCR sequential extraction procedure: relationship between soil properties and heavy metals availability // Chem. Speciat. Bioavailab. 2014. V. 26. P. 219–230. <https://doi.org/10.3184/095422914X14147781158674>
39. Tashakor M., Zuhairi Wan Yaacob W., Mohamad H., Abdul Ghani A., Saadati N. Assessment of selected sequential extraction and the toxicity characteristic leaching test as indices of metal mobility in serpentinite soils // Chem. Speciat. Bioavailab. 2014. V. 26(3). P. 139–147. <https://doi.org/10.3184/095422914X14036277112433>
40. Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals // Anal. Chem. 1979. V. 51(7). P. 844–850. <https://doi.org/10.1021/ac50043a017>
41. Tianlik T.E.H., Norulaini N.A.R.N., Shahadat M., Yoonsing W.O.N.G., Omar A.K.M. Risk assessment of metal contamination in soil and groundwater in Asia: A review of recent trends as well as existing environmental laws and regulations // Pedosphere. 2016. V. 26(4). P. 431–450. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(15\)60055-8](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(15)60055-8)
42. Ure A.M. Single extraction schemes for soil analysis and related applications // Science of the Total Environment. 1996. V. 178. P. 3–10. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(95\)04791-3](https://doi.org/10.1016/0048-9697(95)04791-3)
43. Veeresh H., Tripathy S., Chaudhuri D., Ghosh B., Hart B., Powell M. Changes in physical and chemical properties of three soil types in India as a result of amendment with fly ash and sewage sludge // Environ. Geol. 2003. V. 43. P. 513–520. <https://doi.org/10.1007/s00254-002-0656-2>
44. WRB. IUSS Working Group WRB. 2014. World reference base for soil resources 2014, International soil

- classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Reports No. 106. FAO, Rome.
45. Xiang M., Li Y., Yang J., Lei K., Li Y., Li F., Zheng F., Fang X., Cao Y. Heavy metal contamination risk assessment and correlation analysis of heavy metal contents in soil and crops // Environ. Poll. 2021. V. 278. P. 116911.
https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116911
46. Yang P., Yang X., Sun L., Han X., Xu L., Gu W., Zhang M. Effects of cadmium on oxidative stress and cell apoptosis in *Drosophila melanogaster* larvae // Scientific Reports. 2022. V. 12 P. 4762.
https://doi.org/10.1038/s41598-022-08758-0
47. Yaylali-Abanuz G. Heavy metal contamination of surface soil around Gebze Industrial area, Turkey // Microchem. J. 2011. V 99. P. 82–92.
https://doi.org/10.1016/j.microc.2011.04.004
48. Zhang J., Li H., Zhou Y., Dou L., Cai L., Mo L., You J. Bioavailability and soil to crop transfer of heavy metals in farmland soils: a case study in the Pearl River Delta, South China // Environ. Poll. 2018. V. 235. P. 710–719.
https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.12.106
49. Zhao F.J., Tang, Z., Song, J.J., Huang, X.Y., Wang P. Toxic metals and metalloids: Uptake, transport, detoxification, phytoremediation, and crop improvement for safer food // Molecular Plant. 2022. V. 15 (1). P. 27–44.
https://doi.org/10.1016/j.molp.2021.09.016
50. Zhong X., Chen Z., Li Y., Ding K., Liu W., Liu Y., Yuan Y., Zhang M., Baker A.J.M., Yang W., Fei Y., Wang Y., Chao Y., Qiu R. Factors influencing heavy metal availability and risk assessment of soils at typical metal mines in Eastern China // J. Hazardous Mater. 2020. V. 400. P. 123289.
https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123289

The Effect of Soil Buffering Capacity on the Transformation of Lead and Cadmium Compounds

M. V. Burachevskaya^{1, *}, T. M. Minkina¹, S. S. Mandzhieva¹, T. V. Bauer¹,
M. V. Kirichkov¹, D. G. Nevidomskaya¹, and I. V. Zamulina¹

¹*Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344006 Russia*

**e-mail: mburachevskaya@sfedu.ru*

The aim of the work is to study the transformation of priority pollutants Lead (Pb) and Cadmium (Cd) in soils with different buffering capacities and pollution levels. The object of the study is the southern Chernozem (Haplic Chernozem) carbonate-heavy loamy soil, selected from a virgin site in the Rostov region, with a layer of 0–20 cm. Lead and Cd nitrates were introduced separately in doses of 2, 5, and 10 approximately permissible concentrations (APC) of metal (for Pb 130 mg/kg and for Cd 2 mg/kg) into soil samples of the model experiment containing quartz sand in the ratios 1:0.25, 1:0.5, and 1:0.75 from the mass of the soil. The assessment of the buffer capacity of soils in relation to Pb and Cd was carried out according to the method of V.B. Ilyin (1995), based on the content of physical clay, humus, carbonates, R₂O₃, and pH. The ability of soils to firmly bound Pb and Cd was studied based on the results of the fractional group composition of metals using a combined fractionation method. In uncontaminated southern heavy loamy Chernozem, the buffering capacity of soils in relation to Pb and Cd is high and is ensured by the strong retention of metals by silicates and clay minerals (50–64% of the sum of fractions). Dilution of the initial soil with quartz sand reduces its buffering capacity from high to medium and low. When soil is polluted, organic matter plays the most active role in the interaction with Pb, as in the case of Cd–Fe–Mn oxides. With a decrease in soil buffering and an increase in pollution, the group of loosely bound compounds increases by 6–54%, mainly due to complex compounds in the case of Pb and exchangeable and specifically sorbed with Fe–Mn oxides in the case of Cd. At a dose of 10 APC of Pb, the gradation of soil buffering changes from low to very low. The data obtained are important for the prediction and normalization of soil pollution with various physico-chemical properties.

Keywords: soil buffering, chernozems, soil-sand substrates, heavy metal pollution, fractional composition, mobility of elements