

ФРАКЦИОННО-ГРУППОВОЙ СОСТАВ СОЕДИНЕНИЙ Cr, Ni И Mn В ОСНОВНЫХ ТИПАХ ПОЧВ ФОНОВЫХ И ЗАГРЯЗНЕННЫХ ТЕРРИТОРИЙ ЛЕСОСТЕПНОЙ ЗОНЫ НОВОСИБИРСКОЙ ОБЛАСТИ

© 2025 г. Т. И. Сиромля^а, М. В. Бурачевская^б, С. С. Манджиева^б,
Т. М. Минкина^б, Н. П. Черникова^б, А. В. Барахов^б, В. А. Чаплыгин^б

^аИнститут почвоведения и агрохимии СО РАН, пр-т Акад. Лаврентьева, 8/2, Новосибирск, 630090 Россия

^бЮжный федеральный университет, ул. Б. Садовая, 105, Ростов-на-Дону, 344006 Россия

*e-mail: chaplygin@sfedu.ru

Поступила в редакцию 18.06.2024 г.

После доработки 30.09.2024 г.

Принята к публикации 30.09.2024 г.

Проведены исследования 23 площадок, заложенных на почвах фоновых и загрязненных территорий, подверженных воздействию Новосибирского оловянного комбината, ТЭЦ, автомобильных дорог, лесостепной зоны Новосибирской области. Почвы представлены аллювиальными, дерново-подзолистыми, серыми лесными, черноземами выщелоченными, урбаноземами, агроземами. Валовое содержание Cr и Mn в исследуемых почвах не превышает ориентировочно-допустимой концентрации металлов. В песчаных и супесчаных почвах Новосибирской агломерации установлено превышение нормативов для Ni. Выявлено увеличение подвижности тяжелых металлов в почвах, подверженных техногенным выбросам. Анализ фракционно-группового состава соединений Ni, Mn и Cr в почвах при помощи авторской комбинированной схемы фракционирования позволил детально проследить трансформацию соединений металлов в почвах, подверженных антропогенному влиянию. Группа непрочносвязанных соединений Mn, характеризующих биодоступность металла, составляет до 38% от суммы фракций, преимущественно за счет его активного взаимодействия с оксидами Fe–Mn и карбонатами. Группа прочносвязанных соединений Cr составляет до 98% от суммы фракций при этом большая часть металла сосредоточена в остаточной фракции (до 89% от группы). В случае Ni большую роль в прочном удерживании играют оксиды Fe–Mn (до 20%), а также органическое вещество (до 12%). С использованием показателя буферности почв по отношению к тяжелым металлам дана оценка влияния свойств почв на накопление и прочность закрепления элементов. Установлено активное участие несиликатных соединений Fe в аллювиальной супесчаной и песчаной почвах в удерживании исследуемых металлов.

Ключевые слова: потенциально токсичные элементы, техногенное загрязнение, экологический мониторинг, дерново-подзолистые почвы, буферность почвы

DOI: 10.31857/S0032180X25020064, **EDN:** CORXLJ

ВВЕДЕНИЕ

Почва является ключевым звеном биогеохимических циклов различных элементов [11]. При техногенном загрязнении снижается буферность почвы, ее устойчивость к антропогенному воздействию, что приводит к смещению сложившегося равновесия в почве и, соответственно, возрастанию экологически негативных последствий для всей биосферы в целом [6, 9, 18, 25]. Тяжелые металлы (ТМ), поступившие в почву из антропогенных источников, часто обладают высокой

биологической активностью, легко усваиваются и поглощаются растениями, представляют высокий экологический риск. Многие ТМ, такие как хром (Cr), никель (Ni) и марганец (Mn), известны токсичными свойствами, которые создают риски для окружающей среды и наносят значительный ущерб здоровью человека [6, 7, 23, 26].

Определение общего содержания ТМ в почвах не является достаточным и информативным. В целях изучения процессов поступления, накопления и трансформации техногенных соединений ТМ, оценки и прогноза их отрицательного воздействия

на окружающую среду наиболее целесообразным является изучение распределения металлов по формам соединений. Анализ химического состава ТМ является основой для изучения их биодоступности.

Для изучения трансформации соединений металлов в почвах в мировой практике широко используются последовательные селективные экстракции, которые позволяют получить информацию о формах нахождения ТМ, предположительно удерживаемых активными центрами почвенной матрицы [24, 27, 31, 32]. Сложность их применения заключается в различиях состава и концентраций используемых экстрагентов, а также отличии форм извлекаемых соединений, которые не всегда полно отражают все разнообразие существующих взаимодействий между почвенными компонентами и металлами. Это разнообразие определяется, главным образом, составом органической и минеральной составляющих почв. Учесть данный факт позволяет авторская комбинированная схема фракционирования соединений ТМ на основе сочетания данных, полученных методами параллельных и последовательных экстракций [18, 28]. Комбинированный способ фракционирования позволяет предположительно разделить всю совокупность ионов ТМ, связанных как с органическим веществом, так и оксидами Fe, на непрочно- и прочносвязанные группы соединений. Это дает возможность получить представление об участии данных компонентов в удерживании ТМ почвой, что имеет теоретическое и особенно прикладное значение при прогнозе экологического состояния загрязненных почв. Данная схема основана на широко применяемых в мире экстракциях [28, 31] и часто используется для фракционирования форм соединений ТМ в почвах [17, 29, 30].

Новосибирск — один из крупнейших промышленных центров Сибири и третий по численности населения город России. На территории Новосибирской области расположено большое количество промышленных предприятий, оказывающих серьезное негативное воздействие на окружающую среду. Ранние исследования свидетельствуют о высокой концентрации ТМ в почве, а также о масштабном запылении атмосферы г. Новосибирска [14]. В Новосибирске действуют 4 теплоэнергетических предприятия, два из которых (ТЭЦ-2 и ТЭЦ-3) расположены практически в центре левобережной части города. Предприятие ядерно-топливного цикла — Новосибирский завод химических концентратов — выпускает топливные элементы для атомных станций, имеет собственную ТЭЦ-4, схожую по параметрам с ТЭЦ-3. В качестве топлива на ТЭЦ-2 используют в основном мазут, а на ТЭЦ-3 и ТЭЦ-4 — природный газ. Наиболее мощная (в 2,5 раза) ТЭЦ-5 работает на буром угле, которого ежедневно сжигается 10 000 т [3]. На территории Новосибирской агломерации находятся и

предприятия цветной металлургии — единственный в стране комбинат по выплавке олова (ОАО “Новосибирский оловянный комбинат”), заводы по производству редких металлов, аффинажный завод и др., загрязняющие окружающую среду выбросами, содержащими ТМ. Территория Инюшенского бора в г. Новосибирске более 60 лет подвергалась техногенному загрязнению атмосферными выбросами Новосибирского оловянного комбината, что привело к накоплению в почве ТМ [1].

Несмотря на усовершенствования в последнее время технологий очистки пылевых и газопылевых выбросов предприятий и значительное сокращение поступления с аэральными потоками загрязняющих веществ, проблема негативного влияния техногенных соединений ТМ на почву остается актуальной. Это обусловлено как накопленным за предыдущие десятилетия масштабом загрязнения, так и продолжающимся поступлением поллютантов вследствие глобального массопереноса с техногенными выбросами [21].

Цель работы — изучение закономерностей формирования фракционно-группового состава металлов под влиянием природных и техногенных факторов.

Для достижения заявленной цели были поставлены следующие задачи:

- 1) выявить региональные особенности состава соединений Cr, Ni и Mn в почвах Новосибирской области;
- 2) провести анализ фракционно-группового состава Cr, Ni и Mn в зависимости от свойств почв и степени техногенного воздействия.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

В лесостепной зоне Приобского плато Новосибирской области в июне 2022 г. отбирали образцы почв фоновых и импактных зон Новосибирского оловянного комбината, ТЭЦ, автомобильных дорог федерального значения (Р-254, Р-255, Р-256, Р-384) (рис. 1). Размер площадки составил 10 × 10 м. Заложено 3 фоновых и 20 площадок, подверженных антропогенному воздействию, расположенных в непосредственной близости (от 50 до 1100 м) от источников техногенного загрязнения: Новосибирский оловянный комбинат (площадки Т5, Т6), ТЭЦ-2 (площадки Т7, Т8), ТЭЦ-3 (площадки Т9, Т10), ТЭЦ-5 (площадки Т1, Т2, Т3, Т4), автомобильные дороги федерального значения (Р-256 — площадки Т18, Т19; Р-384 — площадка Т20; Р-254 — площадка Т21; Р-255 — площадки Т22, Т23) и парковые зоны г. Новосибирска: Залышевский бор (площадка Т13), Инюшенский бор (площадка Т12), Бугринская роша (площадка Т11). Площадки в импактных зонах заложены на сорной, степной и луговой залежах в разных стадиях

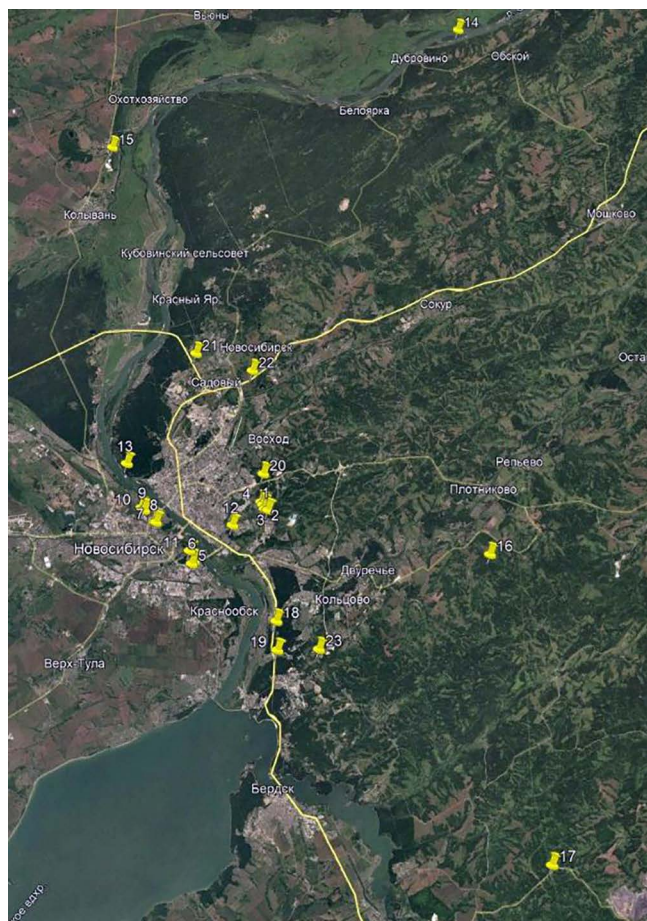


Рис. 1. Карта-схема расположения площадок на фоновых и антропогенно-преобразованных почвах Новосибирской области.

зарастания со злаково-разнотравной ассоциацией, представленной синантропным сообществом: лапчаткой гусиной (*Potentilla anserina*), клевером ползучим (*Trifolium repens*), мятликом узколистным (*Poa angustifolia*), пыреем ползучим (*Elytrigia repens*), чертополохом курчавым (*Carduus crispus*), горцем птичьим (*Polygonum aviculare*), крапивой двудомной (*Urtica dioica*), клоповником мусорным (*Lepidium ruderae*), марью белой (*Chenopodium album*), подорожником большим (*Plantago major*), вьюнком полевым (*Convolvulus arvensis*), одуванчиком лекарственным (*Taraxacum officinale*), гречишкой вьюнковой (*Fallopia convolvulus*), чистотелом большим (*Chelidonium majus*), тысячелистником обыкновенным (*Achillea millefolium*), костром безостым (*Bromus inermis*).

На фоновых площадках Новосибирской области, расположенных на юго-востоке Западной Сибири, в пределах Приобского плато, на удалении 30–50 км от крупных населенных пунктов и источников техногенного загрязнения на участках целины или залежи были отобраны типичные для

региона почвы — чернозем выщелоченный средне-суглинистый (Luvic Chernozems) (T15); серая лесная легкосуглинистая (Luvic Greyzemic Phaeozems) (T16); дерново-карбонатная супесчаная (Rendzic Leptosols) (T17), сформированные на супесчаных и суглинистых отложениях [16] (табл. 1). Приобская возвышенная равнина расположена на левом берегу р. Обь. С востока равнина ограничена долиной р. Оби, а с запада — Барабинской низменностью. Площадки заложены на суходольном лугу Верхнего Приобья, на которых представлено луговое разнотравье с доминантами ассоциации: костром безостым (*Bromus inermis*), клевером луговым (*Trifolium pratense*), а также представлены лапчаткой гусиной (*Potentilla anserina*), клевером ползучим (*Trifolium repens*), мятликом узколистным (*Poa angustifolia*), подорожником большим (*Plantago major*), одуванчиком лекарственным (*Taraxacum officinale*), горцем птичьим (*Polygonum aviculare*), крапивой двудомной (*Urtica dioica*).

Почвенные образцы отбирали с глубины 0–20 см (ГОСТ Р 58595-2019). На каждой площадке отобрали методом конверта 5 точечных проб почвенных образцов, смешивали их для получения объединенной пробы, из которой методом конверта выделяли среднюю пробу массой 1.5 кг. Воздушно-сухие пробы очищали от растительных остатков, просеивали через сито диаметром 1 и 0.25 мм и гомогенизировали. В образцах изучали основные физико-химические показатели: pH солевой вытяжки потенциометрическим методом; содержание $C_{орг}$ по методу Тюрина в модификации ЦИНАО, ГОСТ 26213-91; ГОСТ 26205-91 [7]; емкость катионного обмена (ЕКО) по методу Шаймухаметова [22]; содержание карбонатов ацидометрическим методом; гранулометрический состав почвы методом пипетки с пирофосфатной подготовкой пробы [4].

Почвы, отобранные на территории г. Новосибирска, представлены урбаноземами. В парковых зонах города распространены дерново-подзолистые и аллювиальные почвы (площадки T11–13), агрочернозем и чернозем выщелоченный встречались возле автомагистралей Р-254 (T21) и Р-255 (T22).

Для оценки защитных возможностей почв на основе методики Ильина [12–14] была рассчитана их буферность по отношению к ТМ. Для расчета буферности учитывались такие свойства почв: $pH_{водн}$, содержание гумуса, карбонатов, подвижных полутвердых оксидов Fe и Al, почвенных частиц менее 0.01 мм [12–16]. 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 [12, 13, 16]. На основе методики Ильина рассчитывали градицию буферности почв по отношению к тяжелым металлам [12, 13, 16].

Таблица 1. Показатели физико-химических и агрохимических свойств фоновых и антропогенно-преобразованных почв Новосибирской области, слой 0–20 см ($n = 69$)

№ площадки	Почва	Физическая глина, %	Ил, %	$C_{орг}$, %	pH _{KCl}	$CaCO_3$, %	ЕКО, смоль(+)/кг	Степень буферности
Фоновые почвы								
T15 – Фон	Чернозем выщелоченный среднесуглинистый	32.1 ± 0.5*	15.5 ± 0.4	4.3 ± 0.3	6.8 ± 0.2	0.1 ± 0.01	49 ± 1.8	Повышенная
T16 – Фон	Серая лесная легкосуглинистая	22.9 ± 0.4	14.4 ± 0.4	2.2 ± 0.2	6.3 ± 0.3	0.1 ± 0.01	27 ± 1.2	Средняя
T17 – Фон	Дерново-карбонатная супесчаная	17.6 ± 0.3	7.6 ± 0.2	2.5 ± 0.3	7.1 ± 0.3	0.2 ± 0.01	22 ± 1.1	Средняя
Антропогенно-преобразованные почвы								
T1 – ТЭЦ-5	Урбанозем супесчаный	19.7 ± 0.2	7.6 ± 0.2	3.0 ± 0.2	7.4 ± 0.2	0.2 ± 0.01	16 ± 1.0	Средняя
T2 – ТЭЦ-5	Урбанозем супесчаный	11.0 ± 0.3	3.4 ± 0.1	1.6 ± 0.1	7.0 ± 0.3	0.1 ± 0.01	11 ± 0.9	Средняя
T3 – ТЭЦ-5	Урбанозем супесчаный	18.2 ± 0.4	5.1 ± 0.2	1.8 ± 0.2	7.3 ± 0.4	0.2 ± 0.01	14 ± 1.1	Средняя
T4 – ТЭЦ-5	Урбанозем легкосуглинистый	28.8 ± 0.7	12.1 ± 0.3	0.8 ± 0.1	7.4 ± 0.2	0.3 ± 0.01	33 ± 1.3	Средняя
T5 – НОК**	Урбанозем среднесуглинистый	32.2 ± 1.1	11.2 ± 0.4	1.9 ± 0.2	7.1 ± 0.3	0.3 ± 0.01	38 ± 1.5	Средняя
T6 – НОК	Урбанозем среднесуглинистый	35.0 ± 1.4	10.4 ± 0.3	2.2 ± 0.2	7.4 ± 0.3	0.3 ± 0.01	43 ± 1.7	Средняя
T7 – ТЭЦ-2	Урбанозем супесчаный	18.9 ± 0.4	5.9 ± 0.2	4.8 ± 0.5	7.8 ± 0.2	0.2 ± 0.01	22 ± 1.1	Повышенная
T8 – ТЭЦ-2	Урбанозем супесчаный	10.7 ± 0.3	2.8 ± 0.1	2.5 ± 0.2	7.6 ± 0.2	0.1 ± 0.01	14 ± 1.0	Средняя
T9 – ТЭЦ-3	Урбанозем легкосуглинистый	24.6 ± 0.4	6.2 ± 0.3	6.9 ± 0.4	7.8 ± 0.2	0.3 ± 0.01	34 ± 1.2	Повышенная
T10 – ТЭЦ-3	Урбанозем легкосуглинистый	25.2 ± 0.4	7.3 ± 0.5	4.5 ± 0.3	7.7 ± 0.3	0.3 ± 0.01	33 ± 1.3	Повышенная
T11 – Бутринская роша	Дерново-карбонатная супесчаная	18.1 ± 0.3	5.3 ± 0.2	1.7 ± 0.2	7.2 ± 0.3	0.2 ± 0.01	18 ± 1.0	Средняя
T12 – Иношенский бор	Дерново-подзолистая супесчаная	17.4 ± 0.4	4.8 ± 0.2	2.4 ± 0.2	5.7 ± 0.2	0.0 ± 0.00	16 ± 1.1	Низкая
T13 – Заельцовский бор	Аллювиальная песчаная	9.2 ± 0.2	2.4 ± 0.1	1.2 ± 0.1	6.7 ± 0.4	0.1 ± 0.01	11 ± 0.8	Низкая
T14 – второстепенная трасса возле Р-254	Аллювиальная песчаная	8.4 ± 0.2	2.2 ± 0.1	0.9 ± 0.1	6.9 ± 0.3	0.1 ± 0.01	10 ± 0.9	Низкая
T18 – трасса Р-256	Урбанозем легкосуглинистый	26.7 ± 0.5	12.1 ± 0.4	3.8 ± 0.3	7.1 ± 0.3	0.3 ± 0.01	31 ± 1.2	Повышенная
T19 – трасса Р-256	Урбанозем легкосуглинистый	22.9 ± 0.4	7.3 ± 0.2	3.4 ± 0.2	7.2 ± 0.4	0.2 ± 0.01	25 ± 1.1	Повышенная
T20 – трасса Р-384	Урбанозем супесчаный	16.7 ± 0.3	5.8 ± 0.3	0.9 ± 0.1	6.7 ± 0.3	0.1 ± 0.01	21 ± 0.9	Средняя
T21 – трасса Р-254	Агрочернозем среднесуглинистый	34.8 ± 0.6	13.4 ± 0.4	2.2 ± 0.2	6.5 ± 0.2	0.2 ± 0.01	40 ± 1.7	Повышенная
T22 – трасса Р-255	Чернозем выщелоченный легкосуглинистый	25.4 ± 0.5	12.8 ± 0.3	3.2 ± 0.3	7.3 ± 0.3	0.1 ± 0.01	38 ± 1.4	Повышенная
T23 – трасса Р-255	Агросерая лесная легкосуглинистая	22.7 ± 0.4	8.7 ± 0.2	2.2 ± 0.2	6.7 ± 0.2	0.1 ± 0.01	34 ± 1.3	Повышенная

* Ошибка среднего. ** НОК – Новосибирский оловянный комбинат.

Для исследования валового содержания в почве Cr, Mn, Ni все образцы анализировали методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на спектрометре Спектроскан МАКС-GV (Спектрон, Россия) в соответствии с аттестованной методикой (ПНД Ф 16.1.42-04, 2010).

В почвенной практике широко распространен анализ соединений различных химических элементов путем экстракционного фракционирования. Главным недостатком существующих схем фракционирования является то, что в них не отражено влияние разнообразия основных почвенных компонентов и связанных с ними металлов. Для учета данного воздействия была разработана комбинированная схема фракционирования [18]. Согласно схеме, выделяются две группы соединений и входящие в них фракции: непрочносвязанные (обменные, комплексные, специфически сорбированные с карбонатами, специфически сорбированные с несиликатными соединениями Fe, Mn) и прочносвязанные (прочносвязанные с несиликатными соединениями Fe, Mn, прочносвязанные с органическим веществом, прочносвязанные с силикатами). Применение данной схемы позволяет выявить ведущую роль почвенных компонентов в процессах мобилизации и иммобилизации металлов в почве, что имеет важное значение при прогнозе экологического состояния загрязненных почв [18]. Комбинированная схема фракционирования сочетает как применение процедуры последовательного фракционирования широко распространенным методом Тессье [31], так и использование параллельных (отдельных) стандартизированных вытяжек (1 н. NH_4Ac , pH 4.8; 1% ЭДТА в NH_4Ac , 1 н. HCl) (ГОСТ Р 53218-2008; ПНД Ф 16.2.2:2.3.71-2011) и расчетного метода по Минкиной [28] (табл. 2).

Комбинированная схема фракционирования основана на следующих методических принципах:

1) Фракционирование обменных соединений металлов. Была использована вытяжка из почв раствором 1 н. MgCl_2 , рекомендованная по методу Тессье [31], которая характеризует суммарное содержание водорастворимых соединений металлов и легкообменных ионов металлов в почвах.

2) Фракционирование соединений металлов, специфически сорбированных с карбонатами. Непрочносвязанные с карбонатами ТМ извлекали при применении вытяжки 1 М NaOAc , pH 5 по методу Тессье [31].

3) Фракционирование соединений металлов, связанных с оксидами Fe—Mn. Количество металлов, специфически сорбированных с оксидами Fe—Mn (непрочносвязанные), рассчитывали как разницу между содержанием металлов в вытяжке 1 н. HCl и количеством металлов, удерживаемых почвенным обменным комплексом (его

характеризует содержание металлов в вытяжке ААБ) и карбонатами (его характеризует содержание металлов в вытяжке 1 М NaCH_3COO).

Содержание металлов, прочно удерживаемых оксидами Fe—Mn определяли как разность между содержанием металлов, удерживаемых несиликатными минералами Fe—Mn (0.04 М $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) [31] и содержанием металлов, специфически сорбированных оксидами Fe—Mn.

4) Фракционирование соединений металлов, связанных с органическим веществом. Для расчета количества непрочносвязанных с органическим веществом ТМ вычисляли разность между вытяжками 1 н. ААБ + 1% ЭДТА и вытяжкой 1 н. ААБ.

Полное извлечение металлов, связанных с органическим веществом, достигается обработкой почвы 30% H_2O_2 [31]. На этом основании разницу между содержанием металлов после обработки почвы 30% H_2O_2 и количеством их, переходящим в вытяжку 1 н. ААБ + 1% ЭДТА, можно отнести к прочносвязанным с органическим веществом почвы в основном в форме устойчивых внутрисферных комплексов (хелатов).

5) Фракционирование соединений металлов, связанных с силикатами почв (остаточная фракция). Используется кислотное разложение остатка после всех предыдущих экстракций для извлечения самых прочно закрепленных соединений ТМ, связанных с кристаллическими решетками первичных и вторичных минералов почв [31].

Содержание ТМ в экстрактах определено методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии (атомно-абсорбционный спектрометр Квант-2Z, Москва). Статистическую обработку полученных результатов проводили в программе Excel, Statistica 8 и Sigmaplot 12.5. Для сравнения достоверности различий между средними значениями использовали критерий Стьюдента при $p < 0.05$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические свойства фоновых и антропогенно-преобразованных почв Новосибирской области. Установлено, что свойства дерново-подзолистой почвы городских парков (Т11 и Т12) близки к фоновой дерново-подзолистой почве площадки Т17 (табл. 1). Отмечается искусственное облегчение гранулометрического состава образцов городских почв из-за их обогащения песком: основная часть из них характеризуется супесчаным и легкосуглинистым гранулометрическим составом, а содержание фракции физической глины более 30% встречается лишь на площадках Т5, Т6 и Т21. ЕКО варьирует от 11 смоль(+)/кг в песчаных почвах (Т13) до 43 смоль(+)/кг в среднесуглинистых почвах (Т5, Т6, Т21). Реакция почвенной среды близка к

Таблица 2. Комбинированная схема фракционирования соединений металлов в почве

Этап	Извлекаемые формы соединений металлов	Прочность связи	Фракция/формула расчета	Условия экстракции
1	Обменные	Непрочносвязанные	1 М $MgCl_2$	Почву встряхивают с 1 М раствором $MgCl_2$ (рН 7.0) в течение 1 ч при комнатной температуре при соотношении почва : раствор 1 : 8
2	Комплексные	Непрочносвязанные	Разность 1% ЭДТА в 1 н. ААБ – 1 н. ААБ	Разность между содержанием металла в вытяжке почвы с 1% раствором ЭДТА в 1 н. CH_3COONH_4 (ААБ), при соотношении почва : раствор 1:5, время экстракции 18 ч и вытяжкой из почвы в 1 н. ААБ рН 4.8; при соотношении почва : раствор 1 : 5, время экстракции 18 ч
3	Специфически сорбированные с карбонатами	Непрочносвязанные	1 М $NaCH_3COO$	Почву взбалтывают с 1 М $NaCH_3COO$, рН 5.0 (с CH_3COOH) в течение 5 ч при комнатной температуре (при соотношении почва : раствор 1 : 8)
4	Специфически сорбированные с оксидами Fe–Mn	Непрочносвязанные	Разность (1 н. HCl – 1 н. ААБ) – 1 М $NaCH_3COO$	Разность между содержанием металла в вытяжке почвы с 1 н. HCl (при соотношении почва : раствор 1 : 10, время экстракции 18 часов) и 1 н. ААБ (рН 4.8, при соотношении почва : раствор 1 : 5, время экстракции 18 часов) и этапом 3
5	Прочносвязанные с оксидами Fe–Mn	Прочносвязанные	Разность 0.04 М $NH_2OH \cdot HCl$ – (1 н. HCl – 1 н. ААБ – 1 М $NaCH_3COO$)	Разность между содержанием металла в вытяжке почвы с 0,04М раствор $NH_2OH \cdot HCl$ в 25% CH_3COOH (при нагревании до $96 \pm 3^\circ C$, периодическом взбалтывании, в течение 8 ч, при соотношении почва : раствор 1 : 20) и этапом 4
6	Прочносвязанные с органическим веществом	Прочносвязанные	Разность 30% H_2O_2 – 1% ЭДТА в 1 н. ААБ	Разность между содержанием металла в вытяжке почвы с 0.02 М HNO_3 + 30% H_2O_2 (рН 2.0, с HNO_3), затем 3.2 М NH_4CH_3COOH в 20% HNO_3 (при нагревании в течение 5 ч при температуре $85 \pm 2^\circ C$ и периодическом взбалтывании, соотношение почва : раствор 1 : 20) и этапом 2
7	Прочносвязанные с силикатами	Прочносвязанные	Остаточный этап	В почву приливают раствор $Hf + HClO_4$, затем HNO_3 конц (при соотношении почва : раствор 1 : 25). После производится выпаривание

нейтральной, исключение составляет почва площадок Т12 (рН 5.7) и Т7 и Т9 (рН 7.8). Верхний слой исследуемых почв практически не содержит карбонатов, а содержание $C_{орг}$ крайне неоднородно и колеблется от 0.8 до 6.9%.

Среди фоновых почв черноземы обыкновенные характеризуются повышенной степенью буферности, серая лесная и дерново-карбонатная – средней. Буферность антропогенно-преобразованных почв варьирует от повышенной до низкой. Последняя относится к аллювиальным песчаным почвам.

Валовое содержание Ni, Cr и Mn в фоновых и антропогенно-преобразованных почвах Новосибирской области. Установлены региональные биогеохимические особенности микроэлементного состава почв лесостепной природной зоны юго-востока Западной Сибири. Изменение валового содержания ТМ в изученных почвах обусловлено различиями в свойствах почв и уровнях техногенной нагрузки. По валовому содержанию в почвах исследуемые элементы образуют следующий ряд (мг/кг): Ni (28.7–46.0) ≤ Cr (32.6–101.0) ≤ Mn (396–809) (табл. 3).

Таблица 3. Валовое содержание тяжелых металлов в фоновых и антропогенно-преобразованных почвах Новосибирской области, мг/кг ($n = 69$)

№ площадки	Почва	Cr	Mn	Ni
Фоновые почвы				
T15 – Фон	Чернозем выщелоченный среднесуглинистый	$54 \pm 2.1^*$	457 ± 21	40 ± 1.4
T16 – Фон	Серая лесная легкосуглинистая	54 ± 2.2	429 ± 17	30 ± 1.0
T17 – Фон	Дерново-карбонатная супесчаная	72 ± 3.3	662 ± 25	45 ± 1.5
Антропогенно-преобразованные почвы				
T1 – ТЭЦ-5	Урбанозем супесчаный	50 ± 1.5	545 ± 18	33 ± 1.2
T2 – ТЭЦ-5	Урбанозем супесчаный	33 ± 1.2	399 ± 13	42 ± 1.8
T3 – ТЭЦ-5	Урбанозем супесчаный	90 ± 3.8	564 ± 20	38 ± 1.5
T4 – ТЭЦ-5	Урбанозем легкосуглинистый	76 ± 3.2	563 ± 21	44 ± 1.4
T5 – НОК**	Урбанозем среднесуглинистый	54 ± 1.8	612 ± 26	46 ± 1.7
T6 – НОК	Урбанозем среднесуглинистый	71 ± 2.4	577 ± 18	43 ± 1.4
T7 – ТЭЦ-2	Урбанозем супесчаный	71 ± 2.9	482 ± 16	34 ± 1.0
T8 – ТЭЦ-2	Урбанозем супесчаный	53 ± 1.8	396 ± 14	29 ± 0.9
T9 – ТЭЦ-3	Урбанозем легкосуглинистый	77 ± 3.5	656 ± 22	36 ± 1.1
T10 – ТЭЦ-3	Урбанозем легкосуглинистый	59 ± 2.4	695 ± 30	34 ± 1.0
T11 – Бугринская роща	Дерново-карбонатная супесчаная	101 ± 4.63	637 ± 27	44 ± 1.4
T12 – Инюшенский бор	Дерново-подзолистая супесчаная	65 ± 3.1	580 ± 18	39 ± 1.3
T13 – Заельцовский бор	Аллювиальная песчаная	36 ± 1.8	403 ± 17	29 ± 0.9
T14 – второстепенная трасса возле Р-254	Аллювиальная песчаная	42 ± 1.7	385 ± 15	32 ± 1.1
T18 – трасса Р-256	Урбанозем легкосуглинистый	78 ± 2.7	676 ± 25	42 ± 1.4
T19 – трасса Р-256	Урбанозем легкосуглинистый	73 ± 2.6	575 ± 22	43 ± 1.5
T20 – трасса Р-384	Урбанозем супесчаный	68 ± 2.1	809 ± 31	44 ± 1.3
T21 – трасса Р-254	Агрочернозем среднесуглинистый	54 ± 1.8	592 ± 23	31 ± 0.8
T22 – трасса Р-255	Чернозем выщелоченный легкосуглинистый	77 ± 2.8	683 ± 26	42 ± 1.2
T23 – трасса Р-255	Агросерая лесная легкосуглинистая	73 ± 3.1	592 ± 21	39 ± 1.4
Среднее		66	580	39
Медиана		68	577	39
Минимум		33	396	29
Максимум		101	809	46
Стандартное отклонение		17	110	6
Коэффициент вариации, %		27	19	14

* Ошибка среднего. ** НОК – Новосибирский оловянный комбинат.

Наблюдается превышение ОДК Ni для песчаных и супесчаных почв (20 мг/кг) как на импактной, так и на фоновой территориях, что обусловлено региональной геохимической спецификой изученной территории [16]. Среднее содержание Ni в почвах восточной части Новосибирской области — 45 мг/кг [20]; в фоновых почвах г. Новосибирска — 35 мг/кг [16]; Кларк в земной коре — 50 мг/кг [8], Кларк для почв — 40 мг/кг [5]. Установлено превышение до 2 раз валового содержания Cr и Mn в антропогенно-преобразованных почвах Новосибирской области по сравнению с фоновыми.

Фракционно-групповой состав Ni, Cr и Mn в фоновых и антропогенно-преобразованных почвах Новосибирской области. По результатам комбинированной схемы фракционирования установлено, что основная часть Mn (76–80% от суммы фракций), Cr (94–98%) и Ni (92–94%) в незагрязненных фоновых почвах (площадки T15 — чернозем выщелоченный среднесуглинистый, T16 — серая лесная легкосуглинистая, T17 — дерново-карбонатная супесчаная) находится в прочносвязанном состоянии, на долю группы непрочносвязанных соединений приходится 2–24% (табл. 4–6). В фоновых почвах Новосибирской области выстраивается следующий ряд по содержанию непрочносвязанных соединений: $Cr < Ni < Mn$.

Большую роль в распределении форм соединений ТМ играют физико-химические свойства почв. Увеличение подвижных соединений ТМ в почвах легкого гранулометрического состава можно объяснить незначительным количеством устойчивых минералов исходных пород, обогащенных данными металлами, низким содержанием глинистых минералов, способных к прочной фиксации металлов, отсутствием карбонатов [18]. В незагрязненной дерново-подзолистой супесчаной почве (T17) со средней буферной способностью установлено самое высокое содержание непрочносвязанных соединений ТМ среди всех рассматриваемых фоновых почв (табл. 4–6). Повышение доли непрочносвязанных форм металлов при уменьшении буферной способности почвы также отмечено в работах [2, 10, 33].

В незагрязненных фоновых почвах (черноземе выщелоченном среднесуглинистом и серой лесной легкосуглинистой) наблюдается следующее фракционное распределение соединений Cr: прочносвязанные с силикатами > прочносвязанные с органическим веществом > прочносвязанные с оксидами Fe–Mn > специфически сорбированные с оксидами Fe–Mn > комплексные > специфически сорбированные с карбонатами ≥ обменные. В случае дерново-подзолистой супесчаной почвы (площадка T17) отмечается большая роль специфически сорбированных форм по сравнению с прочно связанными соединениями оксидов Fe–Mn (рис. 2).

Последовательность в распределении форм Mn в фоновых почвах иная: прочносвязанные с силикатами > специфически сорбированные с карбонатами ≥ прочносвязанные с органическим веществом ≥ обменные ≥ специфически сорбированные с оксидами Fe–Mn ≥ прочносвязанные с оксидами Fe–Mn > комплексные. Среди рассматриваемых металлов для Mn наблюдался наибольший уровень подвижности. Низкая буферная способность дерново-подзолистой супесчаной почвы способствовала росту непрочносвязанных соединений Mn на площадке T17 (до 24% от суммы фракций). На более активный рост наблюдался в случае обменных форм Mn (до 7% от суммы фракций) (табл. 5, рис. 3).

Последовательность в распределении форм Ni в фоновых почвах следующая: прочносвязанные с силикатами > прочносвязанные с оксидами Fe–Mn > прочносвязанные с органическим веществом > специфически сорбированные с оксидами Fe–Mn ≥ комплексные ≥ специфически сорбированные с карбонатами ≥ обменные. Доля непрочносвязанных соединений Ni не превышает 6–8% (табл. 6, рис. 4).

Техногенное загрязнение почв отразилось на результатах фракционно-группового состава ТМ. В почвах лесостепной зоны Новосибирской агломерации при антропогенном воздействии для Cr характерно преобладание прочно связанных соединений (80–89%). Для Ni в антропогенно-преобразованных почвах доминирующей также является группа прочносвязанных соединений (85–95%). В случае Mn на почвах, подверженных антропогенному влиянию, группа прочносвязанных соединений уменьшается до 62%. Выявленные различия в составе непрочно- и прочносвязанных соединений ТМ в почвах лесостепной зон обусловлены как природой самого металла, так и различными свойствами почв. В случае супесчаного и легкосуглинистого гранулометрического состава отмечается также снижение степени буферности почв, вследствие этого и повышение подвижности ТМ. Уменьшение буферной способности почвы приводит к увеличению подвижности металла за счет меньшей прочности связи с основными почвенными компонентами. Группа непрочносвязанных соединений Cr увеличивается до 8%, Mn — до 38%, Ni — до 15%. Также при облегчении гранулометрического состава в почвах со средней и низкой буферностью еще большую роль начинают играть обменные соединения (до 15% в случае Mn).

Наибольшая подвижность металлов установлена в почве площадок T5, T6, расположенных в 250 и 500 м от Новосибирского оловянного комбината, T12, парковая зона Инюшенский бор, T19, 50 м от трассы Р-256 и T20, 100 м от трассы Р-384.

Таблица 4. Фракционно-групповой состав соединений Cr в почве в фоновых и антропогенно-преобразованных почвах Новосибирской области, мг/кг ($n = 69$)

Площадка	Непрочносвязанные соединения				Прочносвязанные соединения			Сумма фракций
	обменные	комплексные	специфически сорбированные с карбонатами	специфически сорбированные с оксидами Fe—Mn	прочносвязанные с органическим веществом	прочносвязанные с оксидами Fe—Mn	прочносвязанные с силикатами	
T15 — Фон	0.2 ± 0.01	0.7 ± 0.02	0.2 ± 0.01	2.1 ± 0.07	2.7 ± 0.09	0.8 ± 0.02	49 ± 1.5	56
T16 — Фон	0.2 ± 0.01	0.6 ± 0.02	0.2 ± 0.01	1.6 ± 0.04	1.9 ± 0.06	1.6 ± 0.04	50 ± 1.7	56
T17 — Фон	0.1 ± 0.01	0.3 ± 0.01	0.1 ± 0.01	1.1 ± 0.03	3.1 ± 0.11	2.8 ± 0.07	66 ± 2.6	74
T1	0.3 ± 0.01	0.8 ± 0.02	0.4 ± 0.01	1.1 ± 0.04	2.4 ± 0.07	2.8 ± 0.06	45 ± 1.3	53
T2	0.2 ± 0.01	0.3 ± 0.01	0.3 ± 0.01	0.5 ± 0.01	1.3 ± 0.04	2.0 ± 0.05	29 ± 0.9	34
T3	0.2 ± 0.01	1.0 ± 0.03	0.3 ± 0.01	1.3 ± 0.04	5.1 ± 0.21	6.2 ± 0.25	78 ± 2.8	93
T4	0.4 ± 0.01	1.4 ± 0.03	0.5 ± 0.01	1.8 ± 0.05	4.4 ± 0.15	5.4 ± 0.22	66 ± 2.5	80
T5	0.3 ± 0.01	1.6 ± 0.04	0.4 ± 0.01	2.3 ± 0.08	2.2 ± 0.07	3.2 ± 0.10	46 ± 1.4	56
T6	0.5 ± 0.01	2.1 ± 0.07	0.6 ± 0.02	2.7 ± 0.09	3.0 ± 0.1	4.6 ± 0.15	59 ± 1.9	73
T7	0.3 ± 0.01	1.2 ± 0.03	0.3 ± 0.01	2.2 ± 0.07	6.6 ± 0.27	4.0 ± 0.14	58 ± 1.8	73
T8	0.2 ± 0.01	1.0 ± 0.03	0.3 ± 0.01	1.4 ± 0.04	3.9 ± 0.13	3.7 ± 0.10	44 ± 1.2	55
T9	0.4 ± 0.01	2.1 ± 0.07	0.6 ± 0.02	1.7 ± 0.05	3.8 ± 0.12	3.6 ± 0.11	66 ± 2.6	79
T10	0.3 ± 0.01	1.8 ± 0.05	0.5 ± 0.01	1.5 ± 0.04	2.5 ± 0.05	3.7 ± 0.10	50 ± 1.6	60
T11	0.3 ± 0.01	2.4 ± 0.08	0.5 ± 0.01	3.0 ± 0.10	1.8 ± 0.04	3.6 ± 0.10	91 ± 4.6	103
T12	0.5 ± 0.01	1.9 ± 0.06	0.7 ± 0.02	2.1 ± 0.07	4.2 ± 0.14	4.5 ± 0.14	53 ± 1.7	67
T13	0.1 ± 0.01	0.4 ± 0.01	0.2 ± 0.01	0.6 ± 0.02	2.0 ± 0.06	2.5 ± 0.07	31 ± 1.1	37
T14	0.1 ± 0.01	0.2 ± 0.01	0.1 ± 0.01	0.9 ± 0.03	1.9 ± 0.04	1.8 ± 0.04	39 ± 1.3	44
T18	0.5 ± 0.01	0.6 ± 0.02	0.6 ± 0.02	0.9 ± 0.03	3.8 ± 0.11	5.6 ± 0.22	68 ± 2.7	80
T19	0.3 ± 0.01	0.7 ± 0.02	0.5 ± 0.01	0.7 ± 0.02	3.5 ± 0.10	4.6 ± 0.17	63 ± 2.4	74
T20	0.3 ± 0.01	1.4 ± 0.03	0.5 ± 0.01	1.5 ± 0.04	2.7 ± 0.08	3.1 ± 0.08	61 ± 2.1	70
T21	0.5 ± 0.01	1.1 ± 0.04	0.5 ± 0.01	0.9 ± 0.03	2.7 ± 0.09	5.3 ± 0.21	47 ± 1.6	58
T22	0.4 ± 0.01	0.9 ± 0.03	0.4 ± 0.01	1.1 ± 0.03	4.3 ± 0.13	6.8 ± 0.25	65 ± 2.7	79
T23	0.5 ± 0.01	1.0 ± 0.03	0.4 ± 0.01	1.1 ± 0.04	4.5 ± 0.15	7.0 ± 0.26	65 ± 2.7	79

Таблица 5. Фракционно-групповой состав соединений Mn в почве в фоновых и антропогенно-преобразованных почвах Новосибирской области, мг/кг (n = 69)

Площадка	Непрочновязанные соединения				Прочновязанные соединения			Сумма фракций
	обменные	комплексные	специфически сорбированные с карбонатами	специфически сорбированные с оксидами Fe–Mn	прочновязанные с органическим веществом	прочновязанные с оксидами Fe–Mn	прочновязанные с силикатами	
T15 – Фон	29 ± 1.3	9 ± 0.3	45 ± 1.8	15 ± 0.5	21 ± 0.9	46 ± 2.2	330 ± 18	495
T16 – Фон	25 ± 1.2	7 ± 0.1	33 ± 1.2	30 ± 1.1	28 ± 1.2	22 ± 0.9	323 ± 16	468
T17 – Фон	47 ± 2.2	15 ± 0.4	61 ± 2.8	44 ± 2.2	48 ± 2.1	34 ± 1.4	442 ± 22	691
T1	52 ± 2.3	6 ± 0.1	73 ± 3.0	20 ± 0.8	57 ± 2.4	75 ± 3.0	320 ± 17	603
T2	55 ± 2.4	19 ± 0.6	61 ± 2.8	25 ± 0.9	20 ± 0.7	45 ± 2.1	195 ± 9	420
T3	57 ± 2.4	15 ± 0.4	65 ± 2.9	20 ± 0.8	47 ± 2.1	66 ± 3.3	335 ± 17	605
T4	49 ± 2.2	15 ± 0.5	58 ± 2.7	59 ± 2.6	55 ± 2.3	26 ± 0.9	329 ± 18	591
T5	70 ± 2.9	14 ± 0.3	84 ± 3.6	41 ± 2.1	43 ± 1.7	57 ± 2.6	332 ± 17	641
T6	82 ± 3.9	16 ± 0.4	93 ± 4.0	26 ± 1.0	48 ± 1.9	77 ± 3.2	297 ± 14	639
T7	44 ± 2.2	13 ± 0.2	61 ± 2.6	34 ± 1.2	49 ± 2.0	44 ± 2.0	285 ± 13	530
T8	32 ± 1.4	12 ± 0.2	35 ± 1.3	35 ± 1.3	36 ± 1.3	20 ± 0.7	254 ± 11	424
T9	62 ± 2.9	18 ± 0.6	78 ± 3.5	30 ± 1.1	53 ± 2.4	58 ± 2.7	392 ± 20	691
T10	77 ± 3.5	17 ± 0.5	83 ± 3.7	45 ± 2.2	45 ± 2.1	46 ± 2.1	413 ± 21	726
T11	58 ± 2.4	5 ± 0.1	76 ± 3.3	98 ± 4.3	72 ± 2.9	0.0 ± 0	367 ± 19	676
T12	88 ± 3.9	7 ± 0.1	95 ± 4.1	12 ± 0.4	38 ± 1.6	96 ± 4.1	304 ± 14	640
T13	30 ± 1.3	5 ± 0.1	36 ± 1.4	20 ± 0.8	35 ± 1.3	30 ± 1.1	274 ± 14	430
T14	30 ± 1.2	4 ± 0.1	41 ± 1.9	11 ± 0.3	28 ± 1.0	38 ± 1.3	272 ± 13	424
T18	52 ± 2.3	12 ± 0.2	64 ± 2.9	83 ± 3.7	66 ± 3.1	14 ± 0.4	405 ± 21	696
T19	58 ± 2.4	6 ± 0.1	76 ± 3.4	41 ± 2.1	56 ± 2.4	39 ± 1.3	322 ± 17	598
T20	77 ± 3.4	9 ± 0.3	112 ± 5.0	77 ± 3.4	89 ± 4.1	63 ± 3.0	413 ± 22	840
T21	48 ± 2.2	3 ± 0.1	61 ± 2.7	75 ± 3.1	74 ± 3.4	20 ± 0.9	334 ± 18	615
T22	77 ± 3.5	5 ± 0.1	85 ± 3.7	39 ± 1.5	57 ± 2.5	51 ± 2.1	395 ± 21	709
T23	85 ± 3.7	13 ± 0.2	94 ± 4.0	14 ± 0.4	62 ± 2.8	89 ± 4.0	253 ± 12	610

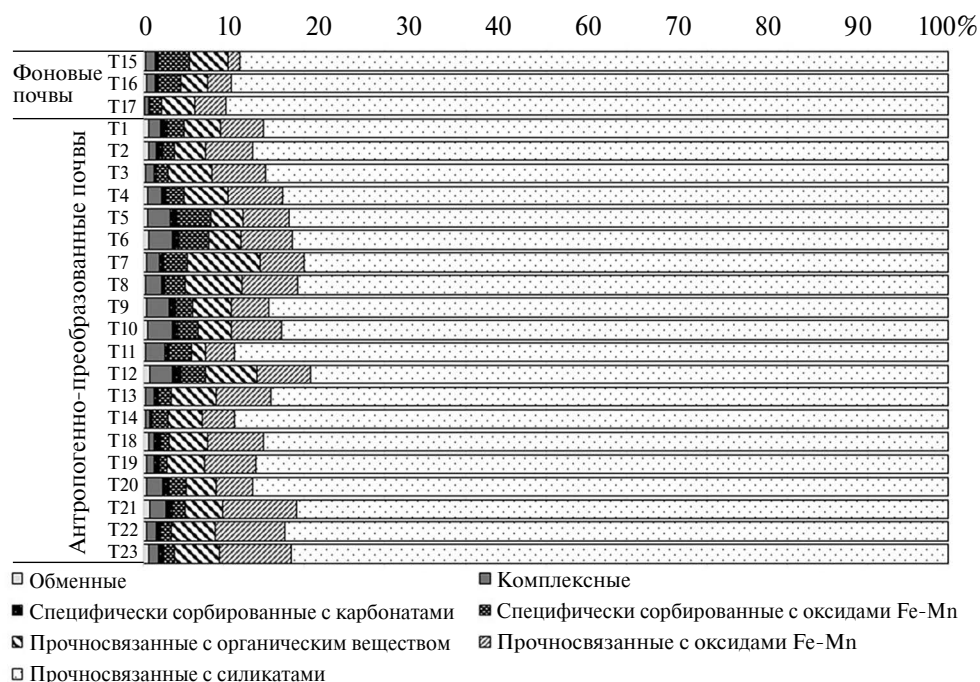


Рис. 2. Фракционно-групповой состав соединений Cr в почве в фоновых и антропогенно-преобразованных почвах Новосибирской области, % от суммы фракций.

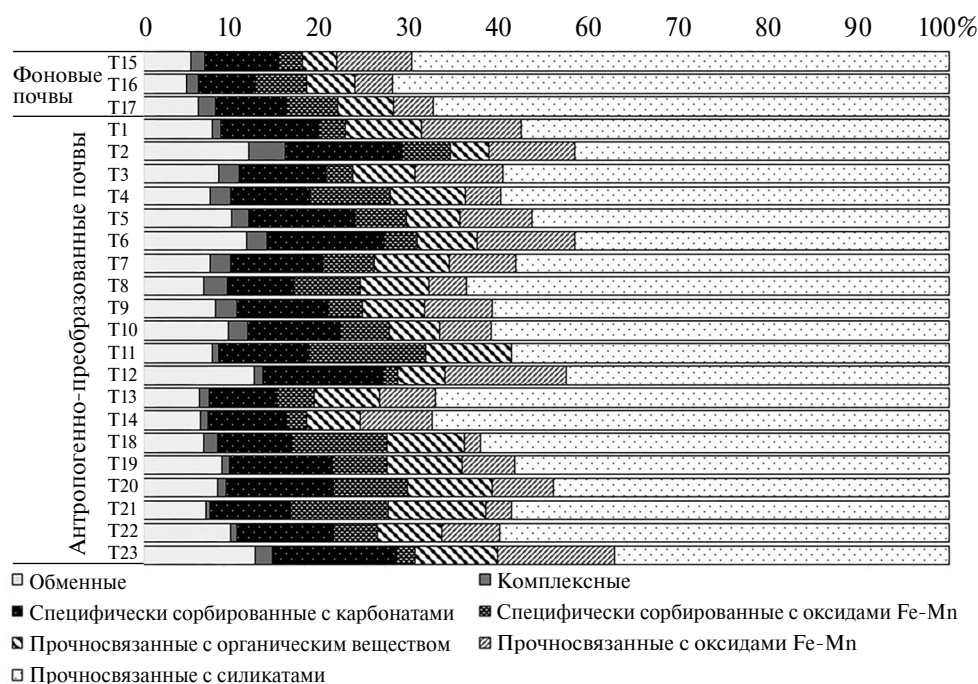


Рис. 3. Фракционно-групповой состав соединений Mn в почве в фоновых и антропогенно-преобразованных почвах Новосибирской области, % от суммы фракций.

Таблица 6. Фракционно-групповой состав соединений Ni в почве в фоновых и антропогенно-преобразованных почвах Новосибирской области, мг/кг (n = 69)

Площадка	Непрочновязанные соединения				Прочновязанные соединения			Сумма фракций
	обменные	комплексные	специфически сорбированные с карбонатами	специфически сорбированные с оксидами Fe—Mn	прочновязанные с органическим веществом	прочновязанные с оксидами Fe—Mn	прочновязанные с силикатами	
T15 — Фон	0.4 ± 0.01	1.0 ± 0.03	0.5 ± 0.01	0.6 ± 0.02	2.2 ± 0.07	6.9 ± 0.28	31 ± 1.4	43
T16 — Фон	0.3 ± 0.01	0.6 ± 0.02	0.5 ± 0.01	0.6 ± 0.02	2.5 ± 0.08	4.6 ± 0.18	25 ± 1.1	34
T17 — Фон	0.7 ± 0.02	1.1 ± 0.03	0.8 ± 0.02	1.2 ± 0.04	3.1 ± 0.12	6.6 ± 0.29	36 ± 1.5	50
T1	0.7 ± 0.02	0.4 ± 0.01	1.0 ± 0.03	0.6 ± 0.02	3.5 ± 0.13	7.5 ± 0.27	25 ± 1.1	39
T2	0.5 ± 0.01	0.5 ± 0.01	0.6 ± 0.02	0.5 ± 0.01	3.7 ± 0.14	8.1 ± 0.30	31 ± 1.4	45
T3	0.6 ± 0.02	0.9 ± 0.03	0.8 ± 0.02	0.3 ± 0.01	2.6 ± 0.07	8.8 ± 0.31	29 ± 1.2	43
T4	0.6 ± 0.02	1.6 ± 0.04	0.7 ± 0.02	1.5 ± 0.04	3.1 ± 0.10	6.8 ± 0.28	34 ± 1.4	48
T5	1.0 ± 0.03	2.1 ± 0.05	1.4 ± 0.04	3.1 ± 0.10	3.1 ± 0.11	7.1 ± 0.29	33 ± 1.4	51
T6	0.9 ± 0.02	1.9 ± 0.04	1.3 ± 0.04	2.5 ± 0.07	2.5 ± 0.08	7.3 ± 0.28	31 ± 1.3	48
T7	0.6 ± 0.02	1.1 ± 0.03	1.0 ± 0.03	0.7 ± 0.02	2.7 ± 0.08	7.4 ± 0.28	27 ± 1.1	40
T8	0.7 ± 0.02	0.7 ± 0.02	0.8 ± 0.02	0.8 ± 0.02	2.1 ± 0.06	4.9 ± 0.19	22 ± 1.0	32
T9	0.7 ± 0.02	0.9 ± 0.03	0.9 ± 0.03	0.9 ± 0.03	3.4 ± 0.14	7.1 ± 0.28	28 ± 1.2	42
T10	0.5 ± 0.01	1.0 ± 0.03	1.0 ± 0.03	0.7 ± 0.02	3.3 ± 0.12	6.7 ± 0.26	26 ± 1.2	39
T11	0.7 ± 0.02	2.4 ± 0.07	1.2 ± 0.04	2.8 ± 0.08	2.1 ± 0.07	7.9 ± 0.30	31 ± 1.3	48
T12	0.8 ± 0.02	2.2 ± 0.06	0.9 ± 0.03	2.7 ± 0.07	3.1 ± 0.10	7.6 ± 0.29	27 ± 1.1	44
T13	0.4 ± 0.01	0.5 ± 0.01	0.6 ± 0.02	0.8 ± 0.02	3.9 ± 0.15	4.8 ± 0.18	22 ± 1.0	33
T14	0.2 ± 0.01	0.5 ± 0.01	0.6 ± 0.02	0.7 ± 0.02	2.0 ± 0.05	5.5 ± 0.21	27 ± 1.2	37
T18	0.8 ± 0.02	1.5 ± 0.04	0.9 ± 0.03	2.3 ± 0.07	3.7 ± 0.13	6.2 ± 0.27	31 ± 1.3	47
T19	0.6 ± 0.02	1.3 ± 0.04	0.8 ± 0.02	2.4 ± 0.07	2.8 ± 0.09	5.1 ± 0.20	33 ± 1.3	46
T20	1.0 ± 0.03	1.9 ± 0.05	2.1 ± 0.07	1.1 ± 0.03	1.9 ± 0.05	7.0 ± 0.28	32 ± 1.2	47
T21	0.4 ± 0.01	1.0 ± 0.03	0.6 ± 0.02	1.7 ± 0.04	1.4 ± 0.04	4.8 ± 0.19	25 ± 1.1	35
T22	0.8 ± 0.02	1.6 ± 0.04	0.9 ± 0.03	2.7 ± 0.07	1.9 ± 0.05	4.3 ± 0.17	32 ± 1.2	45
T23	0.5 ± 0.01	1.5 ± 0.04	1.2 ± 0.04	1.8 ± 0.05	1.0 ± 0.03	5.0 ± 0.19	31 ± 1.3	42

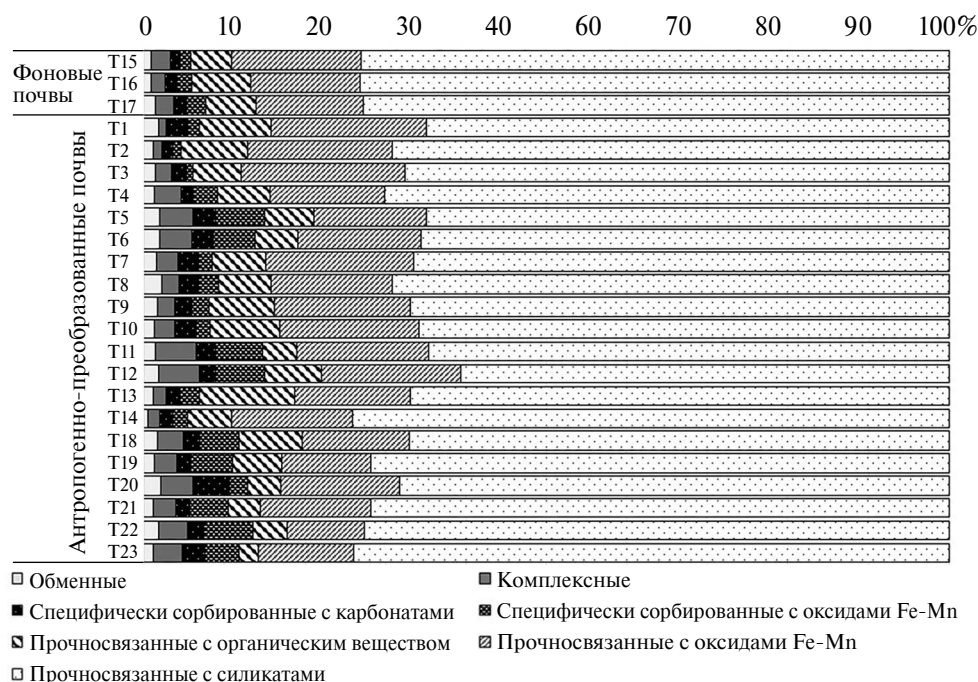


Рис. 4. Фракционно-групповой состав соединений Ni в почве в фоновых и антропогенно-преобразованных почвах Новосибирской области, % от суммы фракций.

В почвах в зоне влияния ТЭЦ-2 (Т7, Т8), а также на площадке вблизи ТЭЦ 3 (Т9) наблюдается схожее распределение с фоновыми почвами для Cr: прочносвязанные с силикатами > прочносвязанные с органическим веществом > прочносвязанные с оксидами Fe–Mn > специфически сорбированные с оксидами Fe–Mn > комплексные > специфически сорбированные с карбонатами > обменные.

В почвах в зоне влияния ТЭЦ 5 (площадки Т1, Т2, Т3, Т4), ТЭЦ 3 (Т10) и расположенных вблизи трасс Р-256, 254, 255 (Т18, Т19, Т20, Т21, Т22, Т23), также площадок в Инюшенском бору (Т12) и Заельцовском бору (Т13), одной из площадок Новосибирского оловянного комбината (Т6) наблюдается большая роль прочносвязанных соединений Fe–Mn оксидов во фракционном составе Cr: прочносвязанные с силикатами > прочносвязанные с оксидами Fe–Mn > прочносвязанные с органическим веществом > специфически сорбированные с оксидами Fe–Mn ≥ комплексные > специфически сорбированные с карбонатами > обменные.

В почвах в зоне влияния Новосибирского оловянного комбината (Т5) и Бугринской роще (Т11) отмечается активное участие в связывании Cr как прочносвязанных соединений, так и специфически сорбированных форм оксидов Fe–Mn: прочносвязанные с силикатами > прочносвязанные с оксидами Fe–Mn > специфически сорбированные с оксидами Fe–Mn > прочносвязанные с

органическим веществом ≥ комплексные > специфически сорбированные с карбонатами > обменные.

Среди исследуемых металлов Mn отличается наибольшей подвижностью как на фоновых почвах (группа непрочносвязанных соединений – 20–24%), так и при антропогенном влиянии (до 38%). Также активное участие в поглощении и удерживании Mn принимают несиликатные соединения Fe. Доля непрочно связанного Mn в данной фракции как на фоновых почвах (площадки Т15, Т16, Т17), так и при антропогенном воздействии (площадки Т1, Т3, Т4, Т8, Т11, Т12, Т18, Т21) составляет 7–15%.

Антропогенное воздействие оказывает влияние на взаимодействие Mn с почвенными компонентами, что отражается в его фракционном распределении. При этом значительную роль начинают играть карбонаты почвы (до 15% от суммы фракций). В зоне антропогенного воздействия ТЭЦ-2, Заельцовского бора, трассы Р-384 (Т7, Т13, Т20) образуется следующий ряд соединений Mn: прочносвязанные с силикатами > специфически сорбированные с карбонатами > прочносвязанные с органическим веществом > прочносвязанные с оксидами Fe–Mn ≥ обменные ≥ специфически сорбированные с оксидами Fe–Mn > комплексные. На площадках Т14 и Т23 (второстепенная трасса возле Р-254 и трасса Р-255) более активную роль

по сравнению с органическим веществом приобретают полуторные оксиды Fe—Mn.

На почвах площадок с высоким валовым содержанием Mn зоны воздействия ТЭЦ-3, ТЭЦ-5, Новосибирского оловянного комбината (Т2, Т5, Т6, Т10) и площадке Т9 отмечается также высокий уровень содержания обменных соединений Mn: прочносвязанные с силикатами > специфически сорбированные с карбонатами > обменные > прочносвязанные с оксидами Fe—Mn > прочносвязанные с органическим веществом > специфически сорбированные с оксидами Fe—Mn > комплексные. На почвах с высокой техногенной нагрузкой увеличивается доля наиболее подвижных обменных (13%), а также связанных с карбонатами соединений металла (до 15%). В почвах площадок вблизи трасс (Т19 и Т22) также высокие доли металла в составе обменных соединений (10–11%) и связанного с органическим веществом (8–9%).

Среди исследуемых металлов Ni характеризуется схожим фракционным распределением в почвах на разных площадках. Так, в почвах площадок ТЭЦ-2, ТЭЦ-5, Новосибирского оловянного комбината, Инюшенского бора и трассы Р-256 (площадки Т1, Т2, Т5, Т6, Т8, Т12, Т18, Т19) фракционное распределение Ni сходно с фоновыми незагрязненными почвами: соединения прочносвязанные с силикатами > прочносвязанные с оксидами Fe—Mn > прочносвязанные с органическим веществом > специфически сорбированные с оксидами Fe—Mn ≥ комплексные ≥ специфически сорбированные с карбонатами ≥ обменные. Специфической особенностью Ni является его активное взаимодействие с оксидами Fe—Mn (20% от суммы фракций). В почвах площадок трасс Р-384, Р-254, Р-255 (площадки Т3, Т4, Т7, Т9, Т10) наблюдается большая роль комплексных соединений (до 3%) в увеличении подвижности металла. В почвах площадок вокруг ТЭЦ-2, ТЭЦ-3 и ТЭЦ-5 (Т11, Т20, Т21, Т22, Т23) отмечается активное участие как в прочном (10–16%), так и непрочном (4–6%) связывании Ni оксидов Fe—Mn.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлены различия в валовом содержании металлов в фоновых и антропогенно-преобразованных почвах лесостепной зоны Новосибирской области, представленных аллювиальными, дерново-подзолистыми, серыми лесными, черноземами выщелоченными, урбаногемами, агрогемами. Наибольшие концентрации Cr, Mn и Ni в исследуемых почвах отмечаются в импактных зонах промышленных предприятий. В почвах Новосибирской области отмечается варьирование подвижности металлов. Среди рассматриваемых ТМ наибольшая подвижность характерна для Mn (группа непрочносвязанных соединений составляет до 38%),

наименьшая отмечается для Cr (2–6%). В дерново-подзолистых супесчаных почвах с наименьшей буферностью подвижность металлов более высокая. Среди антропогенно-преобразованных почв наибольшей подвижностью металлов характеризуются аллювиальные песчаные почвы с низкой буферностью.

По данным фракционно-группового состава Ni, Mn, Cr установлено, что наибольшее количество всех исследуемых металлов в фоновых почвах сосредоточено в остаточной фракции (до 89% от суммы фракций). При влиянии техногенного фактора большую роль в закреплении ТМ приобретают оксиды Fe—Mn и органическое вещество, с которым связано до 12% от суммы фракций соединений ТМ. Активная роль несиликатных соединений Fe—Mn в супесчаной и песчаной почвах импактной зоны Новосибирской агломерации проявляется по отношению ко всем металлам (до 20% прочносвязанных соединений и до 15% непрочносвязанных соединений с Fe—Mn оксидами). Установлено влияние в различных типах почв техногенного фактора на фракционный состав Ni, Mn, Cr, что возможно использовать для прогноза и нормирования загрязнения почв с различными физико-химическими свойствами и уровнем антропогенной нагрузки.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 22-77-10097) в Южном федеральном университете. Отбор проб почв выполнен при финансовой поддержке государственного задания ИПА СО РАН.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андриевский В.С., Сысо А.И. Влияние различных типов антропогенного изменения почв на сообщества панцирных клещей в городских экосистемах // Сибирский экологический журнал. 2012. № 6. С. 811–818.
2. 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.

3. Артамонова В.С., Бортникова С.Б., Оплеухин А.В. Техногенное загрязнение почв под отвальными водами в районе угледобычи // Известия Коми научного центра УрО РАН. 2016. № 4. С. 38–45.
4. Вадюнина А.Ф., Корчагина З.А. Методы исследования физических свойств почв и грунтов. М.: Агропромиздат, 1986. 416 с.
5. Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. М., 1957.
6. Водяницкий Ю.Н. Индекс Шеннона-Уивера как интегральный показатель дифференциации металлов в образцах почв и растений. // Вестник Моск. ун-та. Сер. 17, почвоведение. 2017. № 4. С. 35–39.
7. Воробьева Л.А. Теория и практика химического анализа почв. М.: ГЕОС, 2006. 400 с.
8. Григорьев Н.А. Распределение химических элементов в верхней части континентальной коры. Екатеринбург: УрО РАН, 2009. 382 с.
9. Дауэальтер В.А. Оценка токсичности металлов, накопленных в донных отложениях озер // Водные ресурсы. 2000. Т. 27. № 4. С. 469–476.
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. Ермаков В.В., Тютиков С.Ф., Дегтярев А.П., Сафонов В.А., Данилова В.Н., Хушвахтова, С.Д., Кречетова Е.В. Биогеохимическая дифференциация живого вещества и биоразнообразия в условиях Ардонского полиметаллического субрегиона биосферы // Геохимия. 2018. № 4. С. 336–350.
12. Ильин В.Б. Буферные свойства почвы и допустимый уровень ее загрязнения тяжелыми металлами // Агрохимия. 1997. 11. С. 65–70.
13. Ильин В.Б. Оценка буферности почв по отношению к тяжелым металлам // Агрохимия. 1995. № 10. С. 109–113.
14. Ильин В.Б. Тяжелые металлы в системе почва-растение // Почвоведение. 2007. № 9. С. 1112–1119.
15. Ильин В.Б. Тяжелые металлы и неметаллы в системе почва-растение. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2012. 218 с.
16. Ильин В.Б., Сысо А.И. Микроэлементы и тяжелые металлы в почвах и растениях Новосибирской области. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. 229 с.
17. Иовчева А.Д., Кречетов П.П., Семенов И.Н. Засоление как фактор дифференциации подвижных форм тяжелых металлов в почвах Барабинской лесостепи // Вестник Моск. ун-та. Сер. 5, география. 2022. № 3. С. 108–118.
18. 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.
19. Сиромля Т.И., Худяев С.А., Сысо А.И. Использование метода РФА-СИ в почвенно-экологических исследованиях на территории г. Новосибирска // Известия РАН. Сер. физическая. 2015. Т. 79. № 1. С. 101.
<https://doi.org/10.7868/S0367676515010287>
20. Сысо А.И., Сиромля Т.И., Мяделец М.А., Черевко А.С. Эколого-биогеохимическая оценка элементного и биохимического состава растительности антропогенно нарушенных экосистем (на примере *Achillea Millefolium* L.) // Сибирский экологический журнал. 2016. Т. 23. № 5. С. 782–792.
21. Шабанов М.В., Маричев М.С., Минкина Т.М., Раджпут В.Д., Бауэр Т.В. Изменение эколого-геохимического состояния донных отложений в районе медно-колчеданных месторождений (на примере Карабашских месторождений меди) // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2023. № 5. С. 117–134.
https://doi.org/10.25018/0236_1493_2023_51_0_117
22. Шаймухаметов М.Ш. К методике определения поглощенных Ca и Mg в черноземных почвах // Почвоведение. 1993. № 12. С. 105–111.
23. Ahmad W., Alharthy R.D., Zubair M., Ahmed M., Hameed A., Rafique S. Toxic and heavy metals contamination assessment in soil and water to evaluate human health risk // Sci. Rep. 2021. V. 11.
<https://doi.org/10.1038/s41598-021-94616-4>
24. Berti W.R., Jacobs L.W. Chemistry and phytotoxicity of soil trace elements from repeated sewage sludge applications // American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, and Soil Science Society of America. 1996. V. 25. P. 1025–1032.
25. Decker D.J., Organ J.F., Jacobson C.A. Why should all Americans care about the North American model of wildlife conservation? // Trans. 78th North Am. Wildl. Nat. Resour. Conf. 2009. P. 32–36.
26. Li G., Sun G.X., Ren Y., Luo X.S., Zhu Y.G. Urban soil and human health: a review // Eur. J. Soil Sci. 2018. V. 69. P. 196–215.
<https://doi.org/10.1111/ejss.12518>
27. McLaren R.G., Crawford D.V. Studies on soil copper: II. the specific adsorption of copper by soils // J. Soil Sci. 1973. V. 24. P. 443–452.
28. Minikina T.M., Mandzhieva S.S., Burachevskaya M.V., Bauer T.V., Sushkova S.N. Method of determining loosely bound compounds of heavy metals in the soil // Methods X. 2018. V. 5. P. 217–226.
29. Semenov I., Sharapova A., Lednev S., Yudina N., Karpachevskiy A., Klink G., Koroleva T. Geochemical partitioning of heavy metals and metalloids in the ecosystems of abandoned mine sites: a case study within the Moscow Brown Coal Basin // Water. 2022. V. 14. P. 113.
30. Slukovskaya M.V., Kremenetskaya I.P., Drogobuzhskaya S.V., Novikov A.I. Sequential extraction of potentially toxic metals: Alteration of method for Cu-Ni

- polluted peat soil of industrial barren // *Toxics*. V. 8. P. 39.
31. Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals // *Anal. Chem.* 1979. V. 51. P. 844–851.
32. Ure A.M., Quevauviller P.H., Muntau H., Griepink B. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities // *Int. J. Environ. Analyt. Chem.* 1993. V. 51. P. 135–151.
33. 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>

Fractional and Group Composition of Cr, Ni and Mn Compounds in the Main Types of Soils in Background and Contaminated Areas of the Forest-Steppe Zone of the Novosibirsk region

T. I. Siromlya^a, M. V. Burachevskaya^b, S. S. Mandzhieva^b, T. M. Minkina^b,
N. P. Chernikova^b, A. V. Barakhov^b, and V. A. Chaplygin^{b, *}

^a*Institute of Soil Science and Agrochemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia*

^b*Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344006 Russia*

*e-mail: otshelnic87.ru@mail.ru

The studies were conducted at 23 sites laid out on the soils of background and contaminated territories exposed to the Novosibirsk Stannum Plant, thermal power plant, highways of the forest-steppe zone of the Novosibirsk region. The soils are represented by alluvial, Rendzic Leptosols, Luvic Greyzemic Phaeozems, Luvic Chernozems, urbanozems, and agrozeims. The total content of Cr and Mn in the studied soils does not exceed the approximate permissible concentration of metals. In sandy and sandy loam soils of the Novosibirsk agglomeration, the approximate permissible concentration for Ni was found to be exceeded. An increase in the mobility of heavy metals in soils of contaminated zones was revealed. Analysis of the fractional-group composition of Ni, Mn, and Cr compounds in soils using a the author's combined fractionation scheme made it possible to trace in detail the transformation of heavy metal compounds in soils subject to anthropogenic influence. The group of loosely bound Mn compounds characterizing the bioavailability of the metal accounts for up to 38% of the sum of fractions, mainly due to active interaction it with Fe–Mn oxides and carbonates. The group of tightly bound Cr compounds accounts for up to 98% of the sum of fractions, with most of the metal concentrated in the residual fraction (up to 89% of the group). In the case of Ni, Fe–Mn oxides (up to 20%) and organic matter (up to 12%) play a major role in strong retention. Using the soil buffering capacity index with respect to heavy metals an assessment of the influence of soil properties on the accumulation and strength of element fixation is given. Active participation of non-silicate Fe compounds in alluvial sandy loam and sandy soils in the retention of the metals under consideration is established.

Keywords: potentially toxic elements, technogenic pollution, environmental monitoring, soddy-podzolic soils, soil buffering