ГЕОХИМИЯ, 2023, том 68, № 4, с. 424–434

ОЦЕНКА ПОДВИЖНОСТИ Zn, Cu, Ni, Co В ПОЧВАХ ВАЛДАЙСКОГО НАЦИОНАЛЬНОГО ПАРКА

© 2023 г. Д. Ю. Баранов*

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

**e-mail: dmitrybaranovjob@gmail.com*

Поступила в редакцию 11.01.2022 г.
После доработки 26.05.2022 г.
Принята к публикации 19.09.2022 г.

В статье рассмотрено распределение подвижных форм и валовых концентраций Zn, Cu, Ni, Co в генетических горизонтах подзолистых и бурых почв на участке центральной части Валдайской возвышенности. Экстракционным методом определены содержания легкорастворимых, обменных и суммы потенциально подвижных форм элементов. Выявлено, что во всех исследуемых генетических горизонтах почв валовое содержание Zn и концентрация его подвижных форм выше, чем у других элементов, однако наиболее активно мигрирует Cu. Преобладающая форма миграции Cu – это комплексы с органическими веществами. По расчетным данным экстракционного критерия (ЭК) определено, что исследуемые почвы являются фоновыми. Выполнена сравнительная оценка обеспеченности почв Zn, Cu, Co, что характеризует потенциальный запас элементов для питания растений.

Ключевые слова: подвижные формы микроэлементов, показатель подвижности, миграционная активность, экстракционный критерий, обеспеченность почв элементами

DOI: 10.31857/S0016752523030020, **EDN:** NWMLKY

ВВЕДЕНИЕ

Достаточно информативным с точки зрения геохимии почв является определение химического состава и распределения элементов по глубине почвенного профиля (Panova et al., 2016). Многими специалистами доказано (Зырин и др., 1979; Brummer, 1986; Ладонин, 2002), что изучение только общего (валового) содержания элементов в почвах, с геоэкологической и геохимической точек зрения, является недостаточным для понимания миграционных процессов. Для определения возможных механизмов закрепления и трансформации элементов в почве необходимо детально исследовать формы нахождения, в которых компоненты переходят из почвы в раствор. Твердая фаза почвы является ионообменником и каркасом миграционной среды (Seta, Karathanasis, 1997; B. Cances et al., 2003; Shein, Devin, 2007). В геохимии широко применяется термин “формы соединений химических элементов в почвах” (Зонн, 1982). Определение содержания подвижных форм элементов является одним из важнейших показателей почвенно-геохимического состояния природной среды. Прочность связи с кристаллической решеткой и направление миграции элемента зависит от его формы существования в почве (Добровольский, 2006). Также на характер перераспределения элемента в почвенном профиле влияют: гранулометрический состав, емкость катионного обмена (ЕКО), содержание органических веществ, значение актуальной и потенциальной кислотности и др. Для оценки миграционной активности элементов принято использовать соотношение концентрации элемента, перешедшего из почвы в раствор, к его валовому содержанию (Горбунова, Протасова, 2008).

Основное внимание исследователей приковано к фракционной миграции элементов из загрязненных почв, в том числе в экспериментальных условиях. В настоящее время вариабельность элементного состава фоновых почв слабо изучена (Енчилик и др., 2020). Территории, не подверженные интенсивному антропогенному воздействию, могут отражать процессы естественной миграции элементов в почвах и быть индикатором переноса трансграничных аэротехногенных загрязнений. Исследуемый район Валдайского Национального парка расположен вдали от крупных промышленных центров. Изучение почв данной территории, с большой долей вероятности отражает закономерности биогеохимического круговорота в южнотаежных ландшафтах России. Определение подвижных форм элементов является одной из задач проведения мониторин-

Таблица 1. Методика выполнения параллельной экстракции элементов

Фракция	Экстрагент	Соотношение почва: раствор
Легкорастворимая	$H_2O_{деон}$; pH 5.5	1 : 10
Обменная	1 н. $CH_3COO(Na^+,H^+)$ pH 4.8	1 : 5
Кислоторастворимая	1 н. HNO_3	1 : 10

говых мероприятий по изучению миграции природных вод, проводимых на территории Валдайского Национального парка. (Гашкина и др., 2020; Дину, 2022; Баранов и др., 2020; Баранов, 2022).

В статье рассмотрены формы миграции важнейших микроэлементов: Cu, Zn, Ni, Co (Alloway, 2013). Эти микроэлементы представлены в Программе глобального мониторинга окружающей среды ООН и в Российской системе экологического нормирования, как опасные для окружающей среды в высоких концентрациях (Antoniadis, 2019; Программа ООН по окружающей среде, 2021). В рамках мониторинговых работ на территории Валдайского Национального парка определение факторов накопления и распределения выбранной группы элементов в генетических горизонтах подзолистых и бурых почв необходимо для прогноза их миграции при потенциально возможном усилении антропогенной деятельности.

Целью исследования являлось изучение распределения валовых концентраций и содержания подвижных форм Cu, Zn, Ni, Co в почвах Валдайского Национального парка; оценка миграционной активности элементов по показателю "подвижности" и уровня техногенности почв по экстракционному критерию "ЭК".

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Исследуемые почвы отбирались на двух экспериментальных участках Валдайского Национального парка (рис. 1). Первый находится в лесной зоне, северо-западнее г. Валдай рядом с о. Гусиное, представлен подзолистыми почвами (PZ), согласно иерархии мировой реферативной базы почвенных ресурсов (IUSS WRB, 2015). В исследуемом профиле почвы выделено 3 генетических горизонта:

№ 1 – Folic. Поверхностный горизонт, состоящий из хорошо аэрируемого органо-минерального материала. Насыщенность влагой составляет менее 30-ти дней подряд, мощность до 10 см.

№ 2 – Albic. Срединный горизонт, сложенный светло-коричневым песком, с включениями железо-марганцевых конкреций, мощностью до 12 см.

№ 3 – Cambic. Горизонт, мощностью от 10 до 20 см, сложен буро-коричневым мелкозернистым песком, слабопреобразованным почвообразовательными процессами.

Второй участок находится на окраине г. Валдай рядом с о. Валдайское и является представителем группы почв Cambisols, сформированных на озерных отложениях (буроземы). В исследуемом профиле почвы выделено 3 генетических горизонта:

№ 1 – Mollic. Серый и темно-серый горизонт (<5 по Манселлу), мощностью до 10 см, сложенный пылеватой супесью и повсеместно пронизанный корнями растений.

№ 2 – Fragic. Светло-серый горизонт, мощностью до 12 см, сложенный песчанистой супесью, с редким присутствием корней и остатков растений.

№ 3 – Argic horizon. Бурый и светло-бурый горизонт мощностью от 15 до 30 см, сложенный пылеватым суглинком.

Из каждого генетического горизонта было отобрано 6 навесок для определения гранулометрического состава и основных характеристик почв: актуальной, гидролитической кислотности, суммы поглощенных оснований, емкости катионного обмена (ЕКО), органического вещества (ГОСТ 26423-85; ГОСТ 27821-88; ГОСТ 26212-91; ГОСТ 26213-91; ГОСТ-12536-2014). Содержание легкорастворимых, обменных и суммы всех потенциально обменных форм микроэлементов определялось по стандартным методикам (РД 52.18.286-91; ПНД Ф 16.1:2:2.2:2.3.78-2013; методические рекомендации..., 1981). Содержание микроэлементов определялось методом ICP-MS, в ГЕОХИ РАН. Статистический анализ данных выполнялся в программе Statsoft Statistica 10.

Схема эксперимента представлена в таблице 1. Эксперимент с почвенными вытяжками был проведен параллельно для всех генетических горизонтов изучаемых почв.

Экстракция пробы деионизированной водой позволяет перевести в раствор легкорастворимые формы микроэлементов, а также растворимые комплексные соединения с органическими и неорганическими лигандами (Ладонин, 2002). Далее эта группа будет называться "легкорастворимые". При экстракции почвенной пробы ацетатно-аммонийным буферным (ААБ) раствором выделяются формы соединений, сорбированные

Рис. 1. Схема отбора почвенных проб.

и обменные с почвенным поглощающим комплексом (ППК). Переходу металлов в раствор и их удержанию в нем способствует образование устойчивых ацетатных комплексов (Бородина, 2014). Формы элементов, полученные в ААБ вытяжках, отражают потенциальный запас биодоступных микроэлементов для растений; далее эта группа будет называться “обменные”. При экстракции элементов азотной кислотой (1 н. HNO_3 – экстрагент комбинированного действия), в раствор переходят ионы, которые входили в ППК, в виде оксидов, гидрооксидов и сульфидов, были сорбированы минеральными почвенными компонентами и входили в состав комплексных соединений с органическим веществом (Воробьева и др., 2012). По данным авторов (Никитина, Попова, 2011; Шеуджен и др., 2019) 1 н. азотнокислая вытяжка отражает сумму всех “потенциально подвижных” форм, т.е. максимальное количество элемента, который может перейти из почвы в раствор в природных условиях. Также, кислотные почвенные вытяжки используют для экспрессной оценки уровня техногенного загрязнения почв (1), по показателю экстракционного критерия (ЭК) (Водяницкий, 1998):

$$\text{ЭК} = \frac{\text{C(Me)}\,\text{HNO}_3}{\text{C(Me)}\ \text{почва}} \times 100\%, \qquad (1)$$

где C (Me) HNO_3 – содержание металла в 1 н. азотнокислой вытяжке, мг/кг; C (Me) почва – валовое содержание металла в почвенном горизонте, мг/кг.

По данным авторов (Протасова, 2004; Шешницан и др., 2017) оценка подвижности (П) эле-

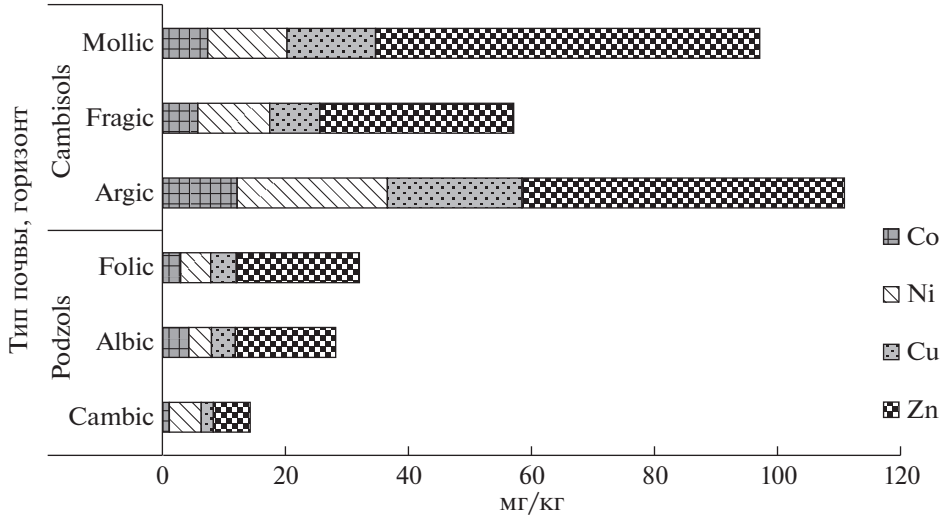

Рис. 2. Валовое содержание микроэлементов в почвенных горизонтах.

ментов определялась как соотношение содержания элемента в растворе к содержанию элемента в минеральной части почвы (2);

$$П = \frac{C(Me)\ раствор}{C(Me)\ почва} \times 100\%, \qquad (2)$$

где C (Me) раствор – содержание металла в вытяжке, мг/кг; C (Me) почва – валовое содержание металла в почвенном горизонте, мг/кг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Основные свойства почв и химический состав

В таблице 2 представлены результаты гранулометрического анализа и основные характеристики исследуемых типов почв. Из-за различных процессов почвообразования, исследуемые профили различаются по основным показателям. Буроземы характеризуются суглинисто-супесчаным составом, с нейтральной реакцией среды, содержание $C_{орг}$ и показателя емкости катионного обмена (ЕКО) увеличиваются с глубиной. ЕКО буроземов низкая, а подзолистых почв – очень низкая (Васильев, Дьяков, 1996). По гидролитической кислотности ($H_г$) верхние горизонты (Folic, Mollic) относятся к слабокислым ($H_г \approx 3$ мг-экв/100г почвы), а нижние близки к нейтральным ($H_г < 2$ мг-экв/100 г почвы) (Мудрых, 2011). Подкисление верхних горизонтов, вероятно, связано с более интенсивным взаимодействием минеральной части почв с органическими кислотами (Шеуджен, 2020). Подзолистые почвы характеризуются слабокислой реакцией среды. С увеличением опесчанивания почв $C_{орг}$ и ЕКО синхронно уменьшаются по мере возрастания глубины.

Валовое содержание микроэлементов в генетических горизонтах исследуемых почв отражено на рис. 2. В подзолистых почвах наибольшее сум-

Таблица 2. Основные почвенные характеристики и гранулометрический состав

Тип почвы	Генетический горизонт	pH водн	S (сумма поглощенных оснований)	$H_г$ (гидролитическая кислотность)	ЕКО	$C_{орг}$	Песок	Глина + + пыль
			мг-экв/100г почвы			%		
Podzols	Folic	4.96 ± 0.4	2.0 ± 0.5	2.5 ± 0.8	5.1 ± 1.0	6.1 ± 1.1	77.1	16.7
	Albic	5.41 ± 0.3	3.2 ± 0.9	1.2 ± 0.3	2.4 ± 0.5	2.1 ± 0.5	76.8	6.4
	Cambic	6.06 ± 0.1	1.1 ± 0.4	0.6 ± 0.2	1.2 ± 0.3	2 ± 0.2	86.9	10.5
Cambisols	Mollic	6.02 ± 0.5	2.7 ± 0.5	2.7 ± 0.5	5.5 ± 1.2	5.1 ± 1.3	37	56.6
	Fragic	6.03 ± 0.4	1.5 ± 0.6	1.5 ± 0.3	4.8 ± 0.7	5.6 ± 1.1	58.1	29.2
	Argic	6.22 ± 0.7	1.7 ± 0.8	1.6 ± 0.2	6.5 ± 0.9	6.3 ± 0.8	31.5	63.3

марное количество микроэлементов содержится в верхнем горизонте Folic, а в буроземах – в нижнем горизонте Argic. Это различие обусловлено показателем ЕКО, напрямую зависящим от гранулометрического состава почв (Соколова, Трофимов, 2009). В буроземах самое низкое суммарное содержание микроэлементов отмечается в горизонте Fragic, в подзолистых – в горизонте Cambic, что может быть связано с увеличением опесчанивания слоев и сопутствующим снижением ЕКО. Во всех генетических горизонтах изучаемых типов почв преобладает содержание Zn, что связано с его более высоким валовым содержанием в почвах (Касимов, Власов, 2015). Среднее содержание Zn варьирует от 48.8 мг/кг в бурых до 14.1 мг/кг в подзолистых. В буроземах максимальное содержание каждого из элементов кроме Zn отмечается в суглинистом горизонте Argic. Более высокое накопление Zn характерно для верхнего горизонта Molic, что может говорить о его более интенсивной адсорбции глинистыми фракциями (Wada, Karuto 1980). Наибольшее количество валового Ni отмечается в нижних горизонтах (Argic, Cambic) бурых и подзолистых почв: 24.4 и 5.2 мг/кг соответственно. Среднее содержание Ni в почвах мира = 40 мкг/г (Самофалова, 2009). Средняя концентрация Ni в подзолистых почвах ниже среднего по миру более чем в 5 раз, в буроземах – примерно в 2 раза, что свидетельствует об обедненности этим элементом почв южнотаежной зоны. Динамика распределения Ni по профилю схожа в исследуемых типах почв: при переходе от верхнего горизонта к среднему содержание элемента уменьшается с максимумом в нижнем слое.

Среднее содержание Cu варьирует от 14.8 мг/кг в буроземах до 3.3 мг/кг в подзолистых почвах, что ниже среднего содержания элемента в почвах (20 мг/кг). Наибольшее количество Cu в подзолистых почвах отмечается в верхнем горизонте (4.2 мг/кг), что связано с более высоким содержанием органических кислот (Rutkowska, Szulc, 2013). Интенсивное накопление Cu в буроземах отмечается в горизонте Argic (21.9 мг/кг), что может быть объяснено высокой сорбцией суглинистого горизонта. Значения средних содержаний Co в буроземах = 8.3 мг/кг; в подзолистых = 2.7 мг/кг. Преобладающее накопление Co в подзолах отмечается в горизонте Albic, что, вероятно, связано с изменением окислительно-восстановительных условий среды (Плеханова, Савельева, 1999). В бурых почвах обогащение Co характерно для горизонта Argic, что можно объяснить образованием труднорастворимых органических соединений (коэффициент корреляции [r] = 0.7) и интенсивной адсорбцией за счет большего количества глинистых частиц в слое (r = 0.8).

Изменение валовых содержаний элементов по профилю бурых почв имеет одинаковый тренд: количество элемента снижается к среднему и максимально в самом глубоком горизонте. Такое распределение, вероятно, свидетельствует об одинаково сильном влиянии актуальной кислотности и адсорбции на закрепление/выщелачивание элементов. В подзолистых почвах схожий тренд распределения по профилю наблюдается лишь для халькофильных элементов. Значения Zn, Cu уменьшаются с возрастанием глубины, что, вероятно, связано с уменьшением содержания органических кислот. Среднее содержание микроэлементов независимо от типа почвы, убывает в ряду: Zn > Ni > Cu > Co, что соответствует ряду значений средних содержаний элементов в почвах мира.

Динамика распределения форм элементов в почвах

В таблице 3 представлены средние концентрации легкорастворимых, обменных и суммы всех потенциально подвижных форм микроэлементов в исследуемых генетических горизонтах почв. Количество потенциально подвижных форм во всех слоях преобладает над легкорастворимыми и обменными. Содержание изучаемых форм элементов выше в вытяжках генетических горизонтов буроземов по сравнению с соответствующими горизонтами подзолистых почв, что обусловлено фракционным составом почв.

Цинк. Поведение каждой из изучаемых форм элемента в разных типах почв имеет идентичный тренд распределения по профилю. Потенциально подвижные формы снижаются при возрастании глубины. Для подзолистых почв такое распределение по глубине связано с уменьшением валового содержания элемента, а для бурых – с образованием труднорастворимых форм метала в ППК суглинистого слоя (Alloway, 2008). Максимальные содержания обменной формы металла отмечены в среднем генетическом горизонте (Cambic, Spodic), изучаемых типов почв, что вероятно связано с уменьшением количества глинистых частиц (табл. 2), сопровождаемое более легким высвобождением Zn в раствор. В работе авторов (Жигарева и др., 2006) концентрации обменных и кислоторастворимых форм Zn в подзолистых почвах на порядок выше полученных данных, что может быть обусловлено преобладанием тяжелой фракцией в гранулометрическом составе почв. Распределение подвижных форм Zn имеет широкую вариабельность, которая обусловлена валовым содержанием элемента (Макаров, 1969; Караванова, Шапиро, 2004; Лянгузова, 2016; Ладонин 2019). Количество легкорастворимых форм подзолистых почв варьирует на одном уровне.

Таблица 3. Подвижные формы элементов в генетических горизонтах почв

Тип почвы	cambisols			podzols		
Генетический горизонт	mollic	fragic	argic	folic	albic	cambic
Элемент, мг/кг	Потенциально подвижные					
Co	0.72 ± 0.09	0.52 ± 0.05	0.28 ± 0.03	0.12 ± 0.02	0.16 ± 0.02	0.22 ± 0.04
Ni	0.68 ± 0.06	0.58 ± 0.07	0.14 ± 0.01	0.42 ± 0.07	0.21 ± 0.03	0.1 ± 0.04
Cu	2.2 ± 0.12	2.1 ± 0.2	0.47 ± 0.02	1.1 ± 0.15	0.43 ± 0.03	0.13 ± 0.04
Zn	5.4 ± 0.2	4.5 ± 0.2	1.1 ± 0.1	1.9 ± 0.3	1.2 ± 0.3	1.1 ± 0.2
	Обменные					
Co	0.04 ± 0.005	0.03 ± 0.002	0.06 ± 0.005	0.04 ± 0.004	0.05 ± 0.01	0.02 ± 0.002
Ni	0.16 ± 0.02	0.11 ± 0.05	0.04 ± 0.02	0.09 ± 0.008	0.12 ± 0.07	0.03 ± 0.01
Cu	0.14 ± 0.03	0.12 ± 0.07	0.06 ± 0.03	0.1 ± 0.2	0.1 ± 0.1	0.07 ± 0.02
Zn	1.6 ± 0.11	2.9 ± 0.6	0.3 ± 0.20	0.8 ± 0.1	1.1 ± 0.5	0.25 ± 0.1
	Легкорастворимые					
Co	0.005 ± 0.001	0.013 ± 0.003	0.032 ± 0.008	0.002 ± 0.001	0.003 ± 0.001	0.005 ± 0.002
Ni	0.042 ± 0.007	0.038 ± 0.006	0.072 ± 0.012	0.014 ± 0.003	0.005 ± 0.003	0.013 ± 0.003
Cu	0.13 ± 0.04	0.06 ± 0.009	0.06 ± 0.03	0.06 ± 0.008	0.04 ± 0.01	0.035 ± 0.008
Zn	0.4 ± 0.08	0.24 ± 0.06	0.23 ± 0.09	0.09 ± 0.01	0.09 ± 0.03	0.1 ± 0.04

В бурых почвах в верхнем горизонте (Molic) отмечено более высокое содержание легкорастворимых форм по сравнению с нижележащими горизонтами. Вероятно, это обусловлено более высокой потенциальной кислотностью верхнего слоя ($r = 0.8$) (Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989).

Медь. В бурых и подзолистых почвах изучаемые формы Cu имеют однонапрваленную динамику распределения в профиле. Содержание потенциально подвижных, обменных и легкорастворимых форм элемента снижается при возрастании глубины. Количество обменных и легкорастворимых форм элемента в генетических горизонтах изучаемых почв слабо варьируется. По данным Макарова (1969) содержание обменных форм в подзолистых легкосуглинистых почвах варьируется от 1 до 5.5 мг/кг, при этом распределение по профилю имеет обратную динамику по сравнению с полученными данными. Максимальные концентрации подвижных форм отмечены в верхнем горизонте, что может быть обусловлено различием состава почвообразующих пород.

Никель. Сумма всех потенциально подвижных форм подзолистых и бурых почв уменьшается по мере возрастания глубины. Содержание легкорастворимых форм снижается в середине исследуемого профиля, а затем повышается в самом глубоком слое. Обменные формы в подзолистых почвах имеют идентичный тренд распределения с валовым содержанием по глубине ($r = 0.7$). В буроземах содержание всех исследуемых форм снижается при возрастании глубины. Схожая динамика распределения обменных форм отмечается в работе Нестерук и др. (2019), что, вероятно, связано с идентичным изменением количества оксида железа в почвах такого типа (Barman et al., 2015).

Кобальт. Распределение форм Co в почвенном профиле имеет разнонаправленную динамику. В буроземах содержание легкорастворимых и обменных форм повышается с возрастанием глубины. В горизонте Argic содержание легкорастворимых форм больше, чем обменных, что говорит о преобладающей водной миграции Co, при валовом содержании элемента в почвенном слое более 10 мг/кг (Adriano, 1986). В бурых почвах количество потенциально подвижных форм снижается с глубиной, в подзолистых – наблюдается обратная динамика, что обусловлено спецификой взаимодействия азотной кислоты с разными по гранулометрическому составу почвами. Содержание легкорастворимых форм в подзолистых варьирует в узких пределах и повышается с возрастанием глубины. Можно предположить, что разнонаправленная динамика распределения концентраций исследуемых форм элемента в почвенных профилях объясняется разницей в толщине двойного электрического слоя (ДЭС) тяжелых и легких по гранулометрическому составу почв. ДЭС обратно зависим от

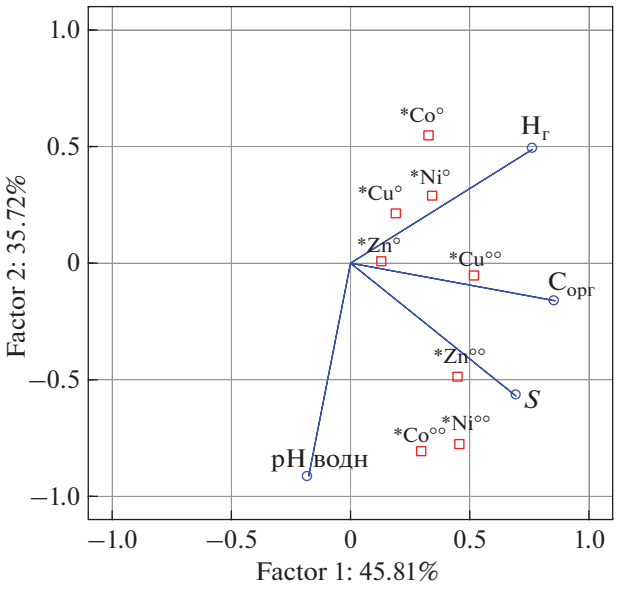

Рис. 3. Многомерный анализ PCCA. Co^{oo} – легкорастворимые формы; Co^{o} – обменные формы.

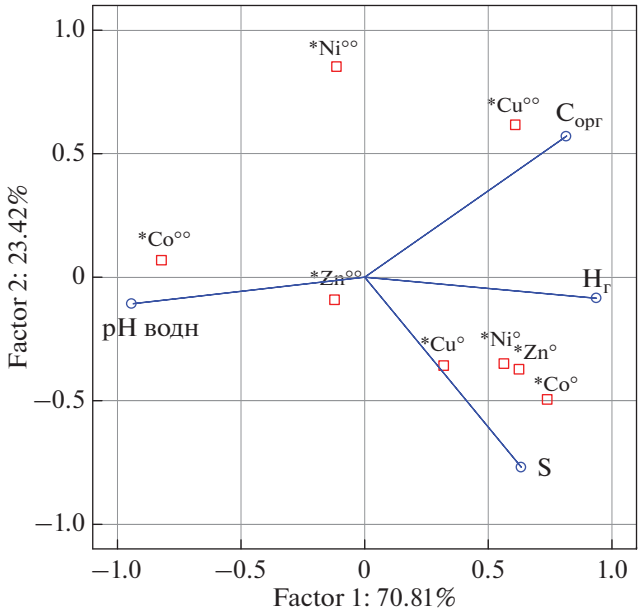

Рис. 4. Многомерный анализ PCCA. Co^{oo} – легкорастворимые формы; Co^{o} – обменные формы.

удельной поверхности, поэтому чем меньше удельная поверхность почвенных частиц, тем больше будет содержание элемента в вытяжке (Трофимов и др., 2005).

Для определения механизмов поступления легкорастворимых и обменных форм микроэлементов в раствор применялся анализ главных компонент (PCCA). Спектр форм элементов, экстрагируемых азотнокислой вытяжкой достаточно широкий, поэтому идентификация механизмов перехода не реализуема при применении данного анализа. Известно, что основное взаимодействие описываемых экстрагентов происходит с ППК, поэтому в качестве независимых параметров были выбраны: S – сумма поглощенных оснований, отражающая количество катионов в ППК за исключением Al^{3+}, H^{+}; $C_{орг}$ – содержание органических комплексов; pH – отражает преобладающее влияние ионов H^{+} при переходе металлов в раствор; $H_{г}$ – отражает количество ионов Al^{3+}, H^{+}, способных к обмену.

Бурые почвы. Легкорастворимые Zn, Ni, Co имеют сродство к показателю суммы поглощенных оснований (рис. 3), поэтому основным механизмом поступления элементов в водную вытяжку является их замещение водородсодержащими ионами в ППК. Обменные формы Zn и легкорастворимые Cu имеют значимую взаимосвязь с содержанием органического углерода, можно предположить, что их преимущественное поступление в раствор происходит в составе органических комплексов. Обменные формы Cu, Ni, Co переходят в раствор за счет их замещения ионами H^{+} в ППК.

Подзолистые почвы. Обменные формы исследуемых микроэлементов имеют сродство к показателю суммы поглощенных оснований (рис. 4), следовательно, Zn, Cu, Ni, Co могут поступать в ацетатно-амонийную вытяжку в результате ионного обмена H^{+}, Na^{+} в ППК. Для легкорастворимых форм Ni основного механизма выщелачивания из почв по данным статистики, определено не было. Как и в бурых почвах, легкорастворимые формы Cu имеют сродство к $C_{орг}$, Co, Zn – к показателю актуальной кислотности почв.

Подвижность микроэлементов

По данным таблицы 4 были построены ряды последовательности изучаемых форм микроэлементов в бурых и подзолистых почвах: Zn > Cu > > Ni > Co. Такая последовательность элементов характерна для фактических концентраций всех исследуемых форм в почвах. Исключение составляют содержание потенциально подвижных форм буроземов, в которых среднее содержание Co выше, чем Ni: Zn > Cu > Co > Ni.

Для оценки миграционной активности элементов был использован показатель подвижности (П) и по формуле (2) рассчитано его значение. Подвижность исследуемых форм микроэлементов в бурых почвах выше, чем в подзолистых. По значениям показателя подвижности легкорастворимые и потенциально подвижные формы элементов в подзолистых почвах имеют одинаковый

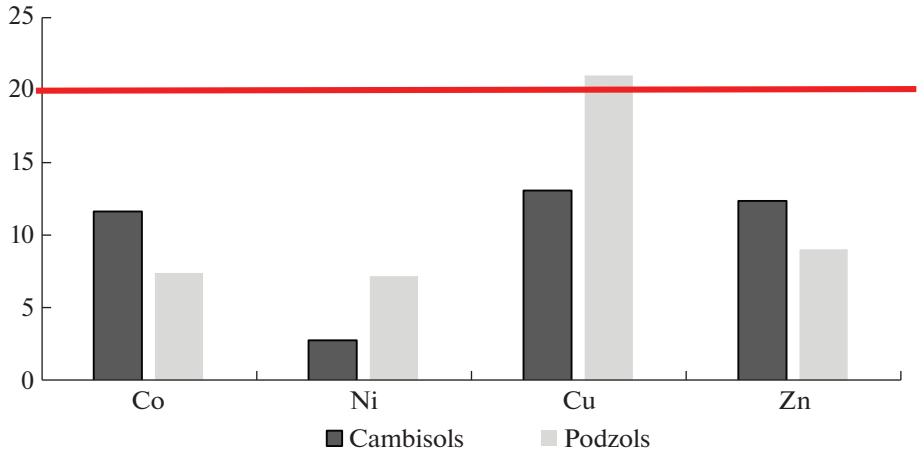

Рис. 5. Значения показателя экстракционного критерия для бурых и подзолистых почв.

последовательный ряд: Cu > Zn > Ni > Co. В бурых почвах ряды последовательности совпадают для обменных и потенциально подвижных форм: Cu > Zn > Co > Ni. По данным авторов (Горбунова, Протасова, 2008) подвижность обменных форм Zn в черноземах варьировалась от 0.2 до 0.7%, Cu – от 7 до 14; значения потенциально подвижных форм Zn лежали в пределах от 0.5 до 1.3%; Cu – от 14 до 19%. Исходя из этого миграционная активность обменных и потенциально подвижных форм Zn убывает в ряду: бурые-подзолистые-черноземы; обменные и потенциально подвижные формы Cu наиболее активно мигрируют в черноземах, по сравнению с бурыми почвами.

Таким образом, по суммарному показателю подвижности Cu является самым активным мигрантом в подзолистых и бурых почвах. Нахождение элемента в обменной форме определяет его доступность для растений. Стоит отметить, что биодоступность и потенциальный запас Co для растений превышает запас Ni в бурых почвах, мобильность легкорастворимых форм Zn, Cu подзолистых почв колеблется в узком диапазоне.

Оценка техногенности и обеспеченности подвижными формами элементов (экологическая значимость)

Несмотря на то, что почвы территории исследования считаются фоновыми, необходимо учитывать фактор локального и межрегионального загрязнения. Для выявления вклада техногенной составляющей в работе использовался ЭК. Почвы считаются фоновыми, если значение показателя составляет от 5 до 20%, загрязненными – более 50% (Водяницкий, 1998).

На рисунке 5 представлены значения экстракционного критерия для каждого элемента в изучаемых профилях почв. Для всех элементов показатель значительно ниже 20%, за исключением Cu. Небольшое превышение фонового порога может указывать на активное бионакопление и локальный техногенный принос Cu в бурые почвы. По суммарному показателю для Zn, Cu, Ni, Co подзолистые (ЭК = 10%) и бурые почвы (ЭК = 12%) относятся к фоновым почвам.

Отсутствие прямого техногенного влияния не исключает негативного воздействия на биоту из-за недостатка питательных элементов. Согласно

Таблица 4. Подвижность элементов, %

Элемент	Cambisols	Podzols
	потенциально подвижные	
Co	26.1 ± 0.6	4.0 ± 0.9
Ni	6.2 ± 0.6	4.4 ± 0.9
Cu	46.5 ± 9.2	11.1 ± 2.2
Zn	37.1 ± 4.6	5.9 ± 0.8
	обменные	
Co	2.1 ± 0.5	0.9 ± 0.14
Ni	1.7 ± 0.2	1.3 ± 0.5
Cu	3.2 ± 1.2	1.8 ± 0.5
Zn	12.9 ± 2.4	2.3 ± 0.9
	легкорастворимые	
Co	0.3 ± 0.11	0.1 ± 0.02
Ni	0.56 ± 0.07	0.23 ± 0.06
Cu	2.7 ± 0.9	0.92 ± 0.17
Zn	2.8 ± 0.8	0.4 ± 0.12

классификации обеспеченности почв подвижными формами микроэлементов (Соколов, Фридлянд, 1976), в которой градация изменялась от "очень бедной" до "очень богатой", была произведена сравнительная оценка обеспеченности элементами (Zn, Cu, Co) бурых и подзолистых почв.

Обеспеченность Co, Cu бурых почв бедная, Zn – средняя. Градация обеспеченности подзолистых почв для Co, Cu – очень бедная, Zn – средняя. Несмотря на то, что Cu в большинстве случаев проявляет себя как более активный мигрант по сравнению с Zn, в исследуемых почвах наблюдается дефицит элемента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные характеристики и генезис исследуемых почв определяют различия в распределении валовых содержаний и концентраций подвижных форм элементов в почвенном профиле. Содержание подвижных зависит от валовой концентрации микроэлементов. Поэтому содержание подвижных форм халькофильных (Zn, Cu) выше, чем у сидерофильных элементов (Ni, Co).

В исследуемых типах почв наибольшей миграционной активностью обладает Cu, однако самые высокие содержания всех исследуемых форм отмечаются у Zn. Несмотря на более низкое валовое содержание Co, его миграционная активность обменных и потенциально подвижных форм преобладает среди сидерофильных элементов.

По данным статистического анализа было выявлено, что легкорастворимые формы Cu преимущественно выщелачиваются в составе органических комплексов. Динамика изменения актуальной и потенциальной кислотности оказывает преобладающее влияние на выщелачивание легкорастворимых формы Zn, Co. Обменные формы Zn, Cu, Ni, Co, в подзолистых почвах переходят в раствор в результате ионного обмена с H^+, Na^+ в почвенно-поглощающем комплексе. Обменные формы Cu, Ni, Co бурых почв, главным образом, поступают в раствор за счет их замещения ионами H^+.

Суммарный показатель экстракционного критерия для бурых и подзолистых почв ниже 20%, что говорит об отсутствии локальных и межрегиональных источников загрязнения. Обеспеченность почв биофильными Cu, Co "бедная", лишь для Zn – "средняя". При актуальной и прогнозной оценке степени загрязнения, вследствие обедненности почв изучаемыми элементами, необходимо учитывать показания фоновых значений и ретроспективный анализ данных.

Работа выполнена по бюджетной теме Лаборатории эволюционной биогеохимии и геоэкологии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Баранов Д.Ю., Моисеенко Т.И., Дину М.И. (2020) Геохимические закономерности формирования атмосферных выпадений в условно фоновом районе Валдайского Национального Парка. *Геохимия.* **65**(10), 1025-1040.

Baranov D.Yu., Moiseenko T.I., Dinu M.I. (2020) Geochemical trends in the formation of atmospheric precipitation in the conditionally background area of the Valdai National Park. *Geochem. Int.* **58**(10), 1159-1173.

Баранов Д.Ю. (2022) Миграция элементов в почвенных водах Валдайской возвышенности. *Геохимия*. **67**(5), 482-493.

Baranov D.Yu. (2022) Migration of elements in soil waters in Valday upland. *Gechem. Int.* **60**(5), 553-563.

Бородина Н.А. (2014) Оценка техногенного загрязнения по содержанию кислоторастворимых форм тяжелых металлов в урбанизированных почвах города Свободного (Амурская область). *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. **1**(4), 1055–1058.

Васильев А.А., Дьяков В.П. (1996) *География почв. П.*: Прокростъ, 51 с.

Водяницкий Ю.Н., Большаков В.А. (1998) Выявление техногенности химических элементов в почвах. Материалы Всероссийской конференции: *Антропогенная деградация почвенного покрова и меры ее предупреждения*. М., 16–18 июня. **2**. 116-119.

Воробьева Л.А., Ладонин Д.В., Лопухина О.В., Рудакова Т.А., Кирюшин А.В. (2012) *Химический анализ почв. Вопросы и ответы.* М.: Наука. 186 с

Гашкина Н.А., Моисеенко Т.И., Дину М.И., Таций Ю.Г., Баранов Д.Ю. (2020) Биогеохимическая миграция элементов в системе "атмосферные осадки-кроновые воды-почвенные воды-озеро" в фоновом регионе (Валдайский Национальный Парк). *Геохимия.* **65**(7), 693-710.

Gashkina N.A., Moiseenko T.I., Dinu M.I., Tatsii Yu.G., Baranov D.Yu. (2020) Biogeochemical migration of elements in the system "atmospheric Precipitation–crown waters–soil waters–lake" in the background region (Valdai National Park). *Geochem. Int.* **58**(7), 835-849.

Горбунова Н.С., Протасова Н.А. (2008) Формы соединений марганца, меди и цинка в черноземах Центрально-Черноземного региона. *Вестник ВГУ.* (2), 77-85.

ГОСТ 26423-85. Почвы. Методы определения удельной электрической проводимости, pH и плотного остатка волной вытяжки.

ГОСТ 27821-88 Почвы. Определение суммы поглощенных оснований по методу Каппена.

ГОСТ 26212-91 Почвы. Определение гидролитической кислотности по методу Каппена в модификации ЦИНАО.

ГОСТ 26213-91 Почвы. Методы определения органического вещества.

ГОСТ 12536-2014. Грунты. Методы лабораторного определения гранулометрического (зернового) и микроагрегатного состава.

Дину М.И. (2020) Геохимические особенности форм нахождения элементов в природных водах Валдайской возвышенности (Март–ноябрь 2019). *Геохимия*. **65**(12), 1237-1244.

Dinu M.I. (2020) Geochemical features of element speciation in natural waters of the Valdai rise (March–November, 2019). *Geochem. Int*. **58**(12), 1379-1385.

Енчилик П.Р., Семенков И.Н., Асеева Е.Н., Самонова О.А., Иовчева А.Д., Терская Е.В. (2020) Катенарная биогеохимическая дифференциация в южно-таежных ландшафтах (Центрально-Лесной заповедник, Тверская область). *Вестн. Моск. ун.-та. Серия 5. География*. (6), 121-133.

Жигарева Т.Л., Ратников А.Н., Свириденко Д.Г., Попова Г.И., Петров К.В., Касьяненко А.А., Черных Н.А., Картузова М.Н. (2006) Изучение поведения Cd и Zn в дерново-подзолистой почве и их действие на почвенный микробоценоз. *Вестник РУДН. Сер. Экология и безопасность жизнедеятельности*. **1**(13). 34-40.

Зонн С.В. (1982) *Железо в почвах.* М.: Наука. 206 с

Зырин Н.Г., Мотузова Г.В., Симонов В.Д., Обухов А.И. (1979) *Микроэлементы (бор, марганец, медь, цинк) в почвах западной Грузии.* М.: Изд-во МГУ. 159 с.

Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. (1989) *Микроэлементы в почвах и растениях.* М.: Мир, 439 с.

Караванова Е.И., Шапиро А.Д. (2004) Влияние водорастворимого органического вещества на поглощение цинка дерново-подзолистой почвой. *Почвоведение*. **3**. 301-305.

Касимов Н.С., Власов Д.В. (2015) Кларки химических элементов как эталоны сравнения в экогеохимии. *Вестн. Моск. ун-та. Серия 5. География*. (2), 7-17.

Ладонин Д.В. (2002) Соединения тяжелых металлов в почвах – проблемы и методы изучения. *Почвоведение*. (6), 682-692.

Ладонин Д.В. (2019) Формы соединений тяжелых металлов в техногенно-загрязненных почвах. М.: Изд-во Моск. ун.-та. 312 с.

Лянгузова И.В. (2016) Тяжелые металлы в северотаежных экосистемах России. Германия: LAP PAMBERT Academic Publishing. 260 с.

Макаров В.А. (1969) Содержание микроэлементов в дерново-подзолистых почвах Вологодской области. Автореферат. Ленингр. Сельскохозяйственный институт. 1-23.

Методические рекомендации по проведению полевых и лабораторных исследований почв и растений при контроле загрязнения окружающей среды металлами. (1981) М.: Гидрометеоиздат, 109 с.

Мудрых Н.М. (2011) *Пособие к лабораторным занятиям по агрохимии. П.*: Изд-во ФГБОУ ВПО Пермская ГСХА. 51 с.

Нестерук (Шипкова) Г.В., Минкина Т.М., Федоров Ю.А., Невидомская Д.Г., Сушкова С.Н., Константинова Е.Ю. (2019) Содержание и распределение Mn, Fe, Ni, Cu, Zn и Pb в автоморфных почвах Полистовского заповедника. *Вестник Томского государственного университета. Биология*. (46). 6-25.

Плеханова О.И., Савельева В.А. (1999) Трансформация соединений кобальта в почвах при увлажнении. *Почвоведение*. (5), 568-574.

ПНД Ф 16.1:2:2.2:2.3.78-2013. Количественный химический анализ почв. Методика измерений массовой доли подвижных форм металлов: меди, цинка, свинца, кадмия, марганца, никеля, кобальта, хрома в пробах почв, грунтов, донных отложений, осадков сточных вод методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии.

Программа ООН по окружающей среде (2021) [Электронный ресурс] URL: https://www.un.org/ru/documents/decl_conv/conv_environment.shtml; дата обращения 15.11.2021.

Протасова Н.А. (2004) Особенности формирования микроэлементного состава зональных почв Центрального Черноземья. *Почвоведение*. (1), 50-59.

РД 52.18.286-91. Методические указания. Методика выполнения измерений массовой доли водорастворимых форм металлов (меди, свинца, цинка, никеля, кадмия, кобальта, хрома, марганца) в пробах почвы атомно-абсорбционным анализом.

Самофалова И.А. (2009) Химический состав почв и почвообразующих пород. П.: ФГОУ ВПО “Пермская ГСХА”. 132 с.

Соколов А.В., Фридлянд В.М. (1976) *Агрохимическая характеристика основных типов почв СССР.* М.: Наука. 361 с.

Соколова Т.А., Трофимов С.Я. (2009) Сорбционные свойства почв. Адсорбция. Катионный обмен. Тула: Гриф и К. 172 с.

Трофимов В.Т., Королев В.А., Вознесенский Е.А., Голодковская Г.А., Васильчук Ю.Г., Зиангиров Р.С. (2005) *Грунтоведение.* М.: МГУ, 1024 с.

Шеуджен А.Х. (2020) Агрохимия биогенных элементов. Краснодар: КубГАУ. 223 с.

Шешницан С.С., Шешницан Т.Л., Капитальчук И.П. (2017) Марганец, цинк, медь, молибден и селен в системе “почва-растение” в долине нижнего Днестра: ретроспектива и перспективы исследований. *Успехи современной науки*. **2**(10), 176-180.

Adriano D.C. (1986) *Trace elements in the terrestrial environment.* N.Y.: Springer-Verlag, 533 p.

Alloway B.J. (2008) Zinc in Soils and Crop Nutrition Second edition. Brussels, Paris: IZA, IFA, 136 p.

Alloway B.J. (2013) Heavy metals and metalloids as micronutrients for plants and animals. In: Heavy Metals in Soils. *Env. Pollut*. **22**. 195-209.

Antoniadis V., Shaheen S.M., Levizou E., Shahid M., Niazi N.K., Vithanage M., Ok Y.S., Bolan N., Rinklebe J. (2019) A critical prospective analysis of the potential toxicity of trace element regulation limits in soils worldwide: Are they protective concerning health risk assessment? *Env. Int.* **127**, 819-847.

Barman M., Datta S.P., Rattan R.K., Meena M.C. (2015) Chemical fractions and bioavailability of nickel in alluvial soils. *Plant Soil Environ*. **61**(1), 17-22.

Brummer G.W. (1986) *Heavy metals species mobility and availability in soil. Verlag, Berlin*, Heidelberg: Springer. 169 p.

Cancès B., Ponthieu M., Rouelle M., Aubry E. (2003) "Metal ions speciation in a soil and its solution: experimental data and model results." *Geoderma*. (113), 341-355.

IUSS Working Group WRB (2015). *World Reference Base for Soil Resources 2014, Update 2015. International Soil Classification System for Naming Soils and Creating Legends for Soil Maps. World Soil Resources Reports No. 106*, Rome: FAO. 192 p.

Panova E.G., Oleinikova G.A., Matinyan N.N., Bakhmatova K.A. (2016) Chemical Composition of Water-Soluble Fraction in Soils on Glaciolacustrine Deposits of the Russian Plain. *Soil Chem.* **49**(6), 679-689.

Rutkowska B., Szulc W. (2013) Effects of soil properties on copper speciation in soil solution. *J. Elem.* **18**(4), 695-703.

Seta A.K., Karathanasis A.D. (1997) Stability and Transportability of Water-Dispersible Soil Colloids. *Soil Sci. Soc. Am. J.* (61), 604-611.

Shein E., Devin B.A. (2007) Current problems in the study of colloidal transport in soil. *Eurasian Soil Sci.* **40**, 399-408.

Wada K., Kakuto Y. (1980) Selective adsorption of zinc on halloysite. *Clays, clay miner.* **28**, 321-334.