

МИГРАЦИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВЕННЫХ ВОДАХ ВАЛДАЙСКОЙ ВОЗВЫШЕННОСТИ

© 2022 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 11.01.2021 г.

После доработки 23.01.2021 г.

Принята к публикации 01.02.2021 г.

В статье представлены результаты исследований химического состава лизиметрических вод северной части Валдайской возвышенности. Изучены природные геохимические и антропогенные факторы формирования лизиметрических вод. Рассмотрено влияние почв (минерального, гранулометрического и химического состава) на формирование почвенных вод в сезонном срезе. Дана оценка специфики накопления и транспорта элементов при прохождении атмосферных осадков через почвенный слой. При использовании статистических методов анализа выделены факторы, определяющие миграционную активность элементов в различные сезоны года и дана оценка влияния минерального состава почв, биогеохимических процессов и антропогенных выпадений на химический состав вод зоны аэрации.

Ключевые слова: миграция элементов, почвенный раствор, сезонная динамика, Валдайская возвышенность

DOI: 10.31857/S0016752522050028

ВВЕДЕНИЕ

Почвенные воды являются ключевым звеном в миграции и перераспределении элементов зоны аэрации. Важность изучения жидкой фазы почв ненарушенного строения отмечалась в работах многих авторов (Трофимов, Караванова, 2009; Fölster et al., 2003; Nitus et al., 2000). Поведение металлов в почвах определяется рядом химических и физико-химических гомогенных и гетерогенных процессов. Металлы могут находиться в растворенном состоянии во влаге зоны аэрации, адсорбироваться на неорганических элементах почв, связываться с нерастворимым органическим веществом, осаждаться, а также входить в структуру минералов. Поведение металлов в почвенных растворах определяют следующие процессы: массоперенос, осаждение-растворение, комплексообразование, гидролиз, ионный обмен, окисление-восстановление. Мобильность тяжелых металлов в почвах зоны аэрации зависит от их концентрации, химических форм и растворимости (Путилина, 2009).

Наиболее информативным методом изучения химического состава почвенных растворов является анализ лизиметрических вод. Важным объектом изучения распределения элементов в ландшафтах являются территории, не подверженные или слабо подверженные антропогенному влия-

нию. Такой территорией является исследуемый район северной части Валдайской возвышенности. Характерным элементом ландшафта Валдайской возвышенности являются грядово-холмистые формы образования рельефа. Для исследуемого района свойственно образование озер в понижениях. В исследовании рассматривается влияние почвы Валдайской территории на изменение состава почвенных вод в сезонном срезе. Формирование химического состава почвенных вод зависит от таких биогеохимических факторов, как принос биогенных элементов и разложения органических веществ в лесной подстилке, а также от состава атмосферных осадков.

Первые обобщения данных исследуемого района в системе “атмосферные осадки–почвенные воды” были представлены в работе Гашкиной и др. (2020). Авторами (Dinu et al., 2020; Барановым и др., 2020) дана оценка состава атмосферных выпадений исследуемого участка Валдайской возвышенности. Стоит отметить, что дополнительный принос основных катионов (Ca, Mg, Na, K), органического вещества, азота, Fe, Mn, Zn, Cu с атмосферными осадками в почвенные воды осуществляется за счет смыва компонентов с крон деревьев и вклада биогенного фактора.

Целью исследования являлось изучение миграции элементов в почвенных водах и оценка

влияния геохимических, биологических и антропогенных факторов на формирование химического состава вод зоны аэрации в сезонном срезе (на примере Валдайской возвышенности).

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Исследуемый участок Валдайской возвышенности располагается в северо-западной части Русской плиты. Осадочные породы перекрывают кристаллический фундамент, сложенный сложно дислоцированными гнейсами, амфиболитами и сланцами, мощным чехлом (Атласов, 2005). Рельеф района исследования сформировался в результате взаимодействия разнообразных процессов длительной континентальной денудации и ледниковой аккумуляции. На характер современного рельефа значительное влияние оказала морфология поверхности, сформировавшейся к началу валдайского оледенения (Давыдова, 1966). В условиях умеренно-континентального, избыточно-влажного климата с нежарким коротким летом на моренных, флювиогляциальных и аллювиальных осадках, с преобладанием хвойных и хвойно-лиственных лесов с хорошо развитым травяным покровом сформировались дерново-подзолистые почвы. Они бедны гумусом и питательными веществами, часто переувлажнены. Пласты песчаных и супесчаных наносов подстилают дерново-подзолистый слой (Апарин, Рубилин, 1975).

В основу обобщения легли результаты исследований, которые проводились в период с 2015 по 2018 гг. На исследуемом участке в почвенный субстрат было заложено 6 лизиметрических установок (лизиметры). Опираясь на иерархию мировой реферативной базы почвенных ресурсов IUSS WRB (2015), было определено, что участок исследования слагают подзолистые почвы (PZ). В исследуемом профиле почвы выделено 3 слоя:

№ 1 – Follic horizon. Органический горизонт, мощностью до 7 см, представлен лесной подстилкой с грубым гумусом.

№ 2 – Albic horizon. Элювиальный горизонт, мощностью до 12 см, сложен светло-серым и светло-коричневым песком.

№ 3 – Spodic horizon. Иллювиальный горизонт, мощностью более 10 см, сложен буро-коричневым песком.

Исследуемый участок располагался в 20 км на СЗ от г. Валдай рядом с оз. Гусиное. Шесть лизиметрических установок были заложены в почву с ненарушенным строением на глубине 20 и 30 см попарно. Выбранные мощности характеризуют переход органически преобразованной части почвенного профиля в минерализованную. На рис. 1 представлена схема лизиметра. Для предотвращения попадания крупной взвеси в принимающую емкость, у основания лизиметра устанавливался

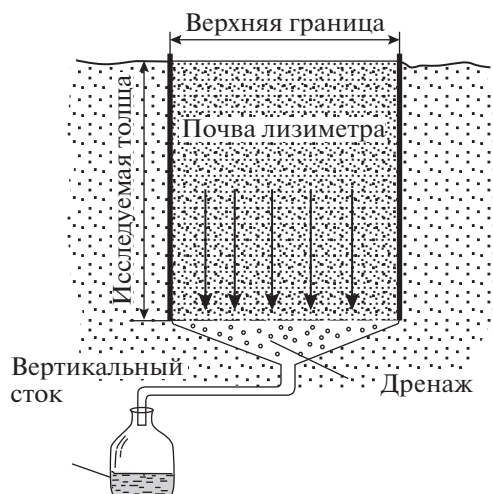


Рис. 1. Схема лизиметрической установки (Шеин, 2005).

инертный фильтр. Принимающая емкость объемом 2 л состояла из инертного материала. Фильтрат отбирался систематически в весенне-осенний сезон в среднем один раз в 1.5 мес. Исследования проводились в период устойчивого сохранения положительных температур воздуха и жидких выпадений атмосферных осадков, начиная с середины апреля и заканчивая началом-серединой ноября, что связано с ограничениями в работе лизиметрических установок.

Химический состав вод определялся согласно методике, изложенной в Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (Eaton A. et al., 1992): pH, электропроводность, мутность, цветность, щелочность, кислотность, содержание нитратов, сульфатов и фосфатов определялось в течение 48 ч после отбора проб. Широкий спектр элементов в почвах и почвенных растворах определяли методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой после соответствующей пробоподготовки и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в Аналитическом центре ФГБУН Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, а также в Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского (ГЕОХИ РАН). Достоверность результатов подтверждалась сходимостью материального баланса и электронной истинности системы. Минералогический анализ образцов почвы выполнен на геологическом факультете Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. Гранулометрический анализ почв определялся в испытательной лаборатории ООО "МГУ-геофизика". Статистический анализ данных проводился при помощи программы Statistica 10.0.

Таблица 1. Гранулометрический и минералогический состав почв

| № слоя | Проба | Кварц | Альбит | Микроклин | Кальцит | Иллит | Каолинит | Хлорит | Смектит |
|--------|---------------------------------|-----------------|--------|-----------|---------|-------|----------|--------|---------|
| | | масса в слое, % | | | | | | | |
| 1 | Супесь песчанистая | 61.8 | 11.9 | 11.8 | 0.4 | 7.8 | 3.4 | 1 | 1.8 |
| 2 | Песок средний светло-коричневый | 70.9 | 13.9 | 7.8 | 0.6 | 4.8 | 1.1 | 1 | — |
| 3 | Песок средний желтый | 66.5 | 12.5 | 6.6 | 4.2 | 6.6 | 1.8 | 1.8 | — |

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика гранулометрического и минералогического состава почв

В исследуемом почвенном профиле было выделено три слоя, в каждом из которых был проведен гранулометрический и минералогический анализ (табл. 1). Мощность слоя (№ 1) самого близкого к дневной поверхности составляла не более 5–7 см, поэтому изучение влияния данного слоя на миграцию почвенных вод не проводилось. Однако по гранулометрическому составу он существенно отличается от нижележащих. Фракция размером от 2 до 0.05 мм (физический песок, классификация Охотина) составляла 60% всех частиц, а фракция <0.05 мм (пылеватые и глинистые частицы, классификация Охотина) более 30% навески (Трофимов и др., 2005). В слоях № 2 и № 3 частицы размером от 2 до 0.1 мм составляли более 90% пробы.

По данным минералогического анализа во всех отобранных образцах основными породообразующими минералами являются кварц и полевые шпаты. В слое № 1 доля глинистых минералов составляет почти 15%, так как количество иллита и смектита в слое № 1 больше, чем в двух других, то этот слой обладает наивысшей катионнообменной емкостью (КОЕ). Иллит является переходным минералом при преобразовании альбита и микроклина в каолинит в процессе выветривания. Так как количество иллита и каолинита в первом слое больше, чем в слоях № 2 и № 3, то слой № 1 является наиболее сильно изменившимся под действием агентов выветривания. В слое № 3 преобладает содержание кальцита, что может говорить о формировании сорбционного барьера за счет преобладания обменного кальция.

Химический состав почв

В табл. 2 представлены результаты химического анализа почв. Анализ данных выявил преобладание соединений Na и K в слое № 1, которое объясняется более высоким содержанием полевых шпатов (ПШ), по сравнению со слоем № 2 и № 3. На преобладающее количество калия в слое № 1 влияет то, что ионы калия в иллите не являются обменными. Al составляет основную часть

кристаллической решетки, а Ca, Mg и Fe являются типичными примесями ПШ и глинистых минералов (ГМ), поэтому преобладание соединений Al, Ca, Mg и Fe в слое № 1 соответствует преобладанию ПШ и ГМ по сравнению с их содержанием в слоях № 2 и № 3. Образование кальцита в слое № 3 обуславливает более высокое содержание Ca по сравнению с его содержанием в слое № 2. В слое № 1 отмечается самое высокое содержание Ca. Соединения фосфора имеют органический генезис, что объясняет его преобладание в верхнем слое над нижележащими. Преобладание оксида Mn в слое № 3, вероятно, связано с его преобладающей концентрацией на пылевато-песчаной фракции почв (Водяницкий, 2005). Увеличение содержания титана по мере возрастания глубины, можно связать со способностью его оксидов к процессам выветривания (Алексеенко, 2000).

Li и Rb изоморфно замещают K, Sr и Ba–Na в породообразующих и глинистых минералах анализируемых проб и являются типичными примесями полевых шпатов. Можно предположить, что преобладание Li, Rb, Sr соответствует более высокому содержанию породообразующих минералов. Ba является главным изоморфным заместителем Ca, который в свою очередь изоморфно замещает K и Na в полевых шпатах, и является типичной примесью кварца; с этим связаны его высокие содержания во всех слоях почвы (Waldron, 1993). Sr является типичной примесью минералов группы хлорита и кальцита, а в составе смектита является элементом кристаллической решетки наряду с Zn и Ni. Можно предположить, за счет преобладания смектита в верхнем горизонте почвы содержание Cr, Ni и Zn выше, чем в двух нижележащих слоях (Андрусенко, 1971; Nazen et al., 2013). Cs является типичной примесью микроклина, его преобладание в верхнем горизонте соответствует повышенному содержанию микроклина. Zr главным образом встречается в минерале циркон. Его относительно высокие содержания во всех слоях обуславливаются высокой степенью устойчивости к выветриванию и накоплению в песчаной фракции (Краснобаев, 1986). Преобладающее содержание Zr в слое № 2 можно связать с поверхностным поступлением циркона (за счет переноса пыли и вместе с временными водными потоками) в почву. Pb является

Таблица 2. Химический состав почв

| Проба | % | | | | | | | | | | мкг/г | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|-------------------|------|--------------------------------|-------------------------------|------------------|------------------|------|------------------|-------|--------------------------------|-------|-----|------|------|-----|------|-----|------|-----|------|------|------|------|------|-----|------|
| | Na ₂ O | MgO | Al ₂ O ₃ | P ₂ O ₅ | S _{общ} | K ₂ O | CaO | TiO ₂ | MnO | Fe ₂ O ₃ | Li | Cs | V | Cr | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | As | Rb | Sr | Zr | Cd | Ba | Pb |
| Сулея песчанистая | 1.2 | 0.50 | 7.9 | 0.12 | 0.0047 | 2.0 | 0.62 | 0.29 | 0.062 | 1.9 | 12.7 | 1.6 | 30.1 | 21.7 | 5.6 | 11.7 | 8.1 | 31.5 | 8.7 | 1.1 | 72.7 | 110 | 68.6 | 0.03 | 465 | 14.9 |
| Песок сред- ний светло- коричневый | 0.76 | 0.21 | 4.9 | 0.083 | 0.013 | 1.3 | 0.38 | 0.32 | 0.063 | 1.3 | 6.8 | 0.9 | 26.8 | 15.1 | 2.9 | 4.9 | 4.2 | 20.0 | 6.9 | 1.5 | 39.0 | 79.2 | 146 | 0.10 | 323 | 42.6 |
| Песок средний желтый | 0.77 | 0.23 | 4.9 | 0.069 | 0.0068 | 1.3 | 0.47 | 0.37 | 0.098 | 1.4 | 6.7 | 0.8 | 33.3 | 16.8 | 4.2 | 3.7 | 3.9 | 16.3 | 7.5 | 0.16 | 40.4 | 84.7 | 122 | 0.10 | 333 | 16.5 |

ся типичной примесью кальцита и микроклина, однако самое высокое содержание свинца наблюдается в слое, где суммарное количество кальцита и микроклина не является преобладающим (Fitz Gerald, McLagen, 1982). Повышенные содержания Cu и Co в верхнем слое, вероятно, связаны с их накоплением в минеральной части почвы из-за интенсивного вовлечения в биогеохимический круговорот.

Основные показатели химического состава почвенных вод

В табл. 3 представлены данные по основным показателям химического состава почвенных вод в зависимости глубины заложения лизиметров и сезонам года. Средние значения рН почвенных растворов изменяются от слабокислых ($5.5 < \text{pH} < 5.9$) до околонеutralных ($6.2 < \text{pH} < 6.6$), что типично для таежных ландшафтов. Значения рН почвенных растворов на глубине 20 см ниже, чем на глубине 30 см во все сезоны года. Корреляционная связь (r) между содержанием органического вещества и величиной рН снижается по мере возрастания глубины (r (20 см) = -0.65 ; r (30 см) = -0.4). Летом зарегистрированы самые низкие значения рН независимо от глубины отбора проб. Интенсивное разложение органических остатков происходит при $t = 25^\circ\text{C}$ и влажности воздуха 60% (Симонов, 2015). Данный температурный режим и влажность характерны для летнего сезона исследуемого района. Исходя из этих данных можно утверждать, что температура и содержание органического вещества влияют на величину рН. Уменьшение объема отобранных проб, с возрастанием глубины происходит из-за внутрипочвенного бокового стока и более интенсивного потребления влаги растениями. Отмечено, что осенью объем гравитационной влаги, поступающей в поровые пространства почвы, ниже чем летом. Данное явление связано не только с уменьшением количества выпадения атмосферных осадков, но и с увеличением мощности лесной подстилки.

Сумма катионов. Все основные катионы (Ca, Mg, Na, K) являются обменными в почвах и необходимы для оптимального функционирования почвенной системы. Они вовлечены в процесс минерализации гумусовых веществ, таким образом, почвенные растворы обеспечиваются биологически необходимыми компонентами, что обуславливает их способность к ионообменному поглощению корнями растений (Самофалова, 2009). Средние концентрации суммы катионов почвенных растворов на глубине 20 см более чем в три раза превышают соответствующие показатели на глубине 30 см. Снижение содержания основных катионов с глубиной связано с потреблением элементов живыми организмами. Наиболее активное потребление, как правило, протекает в течение

всего летнего сезона. Полученные данные подтверждают это предположение, так как летом зарегистрированы самые низкие содержания суммы катионов.

Сульфаты и биогенные элементы. Средние концентрации сульфатов почвенных растворов возрастают с глубиной, что обусловлено полиметаллической сульфидной минерализацией. Максимальные значения отмечаются весной и осенью — 7.7 и 9.2 мгS/л соответственно, однако средние значения варьируют от 0.5 до 3 мгS/л. Для сульфатов характерна активная сорбция минералами иллювиального горизонта при рН ниже 6 (Courchesne, Hendershot, 1990). Поэтому содержание сульфатов увеличивается по мере возрастания глубины.

Соединениям P и N принадлежит важнейшая роль в питании растений. Обогащение верхнего горизонта органическим веществом характеризует более высокие содержания P (Bowen, 1979). Также содержание фосфора в лизиметрических водах коррелирует с его содержанием в почвах. Поведение N имеет противоположную тенденцию, его содержание в верхних слоях ниже, чем в нижележащих. Живые организмы и растения интенсивно фиксируют азот в процессе жизнедеятельности и переводят его в форму нитратов и нитритов при отмирании (Шипунов, 1980). Вероятно, в верхних слоях идет интенсивная азотфиксация, а в нижние слои выносятся N в оксидной форме. На глубине 20 см содержание N и P увеличивается от весны к осени, что соответствует спаду активности потребления элементов живым веществом. Можно предположить, что менее интенсивное нарастание содержания N от весеннего периода к осеннему, в отличие от P, свидетельствует о преобладающей роли азота в питании растений.

Макроэлементы и основные изоморфные заместители основных почвенных минералов. Al и Si являются главными элементами кристаллической решетки минералов, составляющих основную массу исследуемых почв. Формирование почвенного профиля на песчаных отложениях способствует увеличению выщелачивания Si с глубиной. Содержание Al и Si имеет однонаправленную сезонную динамику.

Средние содержания Mn в лизиметрических водах уменьшается с возрастанием глубины примерно на порядок. Летом зарегистрированы самые высокие содержания Mn независимо от глубины. Соединения Mn активно мигрируют в слабокислой и кислой средах. При повышении рН они переходят в труднорастворимые соли и становятся почти недоступным для питания растений (Мурашкина, 2004). Следовательно, снижение содержания Mn в почвенных водах по мере возрастания глубины, связано с повышением рН.

Таблица 3. Основные показатели и химический состав лизиметрических вод

| Глубина, м | Сезон | Показатели | | | | | | | | | | |
|------------|-------|--------------------------|-------------------|--------------------|----------------------|--------------------|-------------------|------------------|-------------------|-----------|-----------|--|
| | | V, литр | pH | T, °C | COD Мп, мг/л | Al, мг/л | Cu, мг/л | Zn, мг/л | Fe, мкг/л | Mn, мкг/л | Ni, мкг/л | |
| 0.2 | Весна | 0.6/(0.02-2.2) | 5.9(3.5-7) | 11(10-12) | 46/(24-80) | | | | | | | |
| | Лето | 1.5/(0.02-2.5) | 5.5/(3.4-7) | 13(8-17) | 64/(4-210) | | | | | | | |
| | Осень | 0.9/(0.02-2.3) | 5.8/(4.2-7.5) | 11/(7-15) | 60/(16-110) | | | | | | | |
| 0.3 | Весна | 0.07/(0.02-0.1) | 6.6/(6-7) | 13/(11-14) | 24/(10-39) | | | | | | | |
| | Лето | 1/(0.2-2) | 6.2/(5.2-7.3) | 13/(11-17) | 37/(4-121) | | | | | | | |
| | Осень | 0.25/(0.02-0.6) | 6.4/(5.9-7.1) | 12/(10-14) | 60/(18-96) | | | | | | | |
| Глубина, м | Сезон | SO ₄ , мгS/л | Si, мг/л | Al, мг/л | Cu, мг/л | Zn, мг/л | Fe, мкг/л | Mn, мкг/л | Ni, мкг/л | | | |
| 0.2 | Весна | 0.8/ (0.2-1.5) | 0.7/ (0.1-1.3) | 0.7/ (0.04-1.7) | 0.3/ (0.03-0.8) | 0.5/ (0.03-1.9) | 3.3/ (0.5-6.7) | 190/ (30-380) | 5/ (2.6-9.7) | | | |
| | Лето | 1.5/ (0.2-6.9) | 1.3/ (0.5-3.3) | 1.1/ (0.1-1.9) | 0.3/ (0.01-0.5) | 0.4/ (0.08-1.1) | 2.8/ (0.5-5.2) | 280/ (50-540) | 3.5/ (0.9-8) | | | |
| | Осень | 2.4/ (0.4-7.6) | 1.7/ (0.8-3.1) | 1.2/ (0.4-1.9) | 0.3/ (0.06-0.5) | 0.4/ (0.3-0.9) | 5/ (1-11) | 110/ (34-420) | 4.1/ (2.6-7.1) | | | |
| 0.3 | Весна | 0.06/ (0.03-0.1) | 1.2/ (0.5-2.3) | 0.3/ (0.2-0.4) | 0.23/ (0.12-0.31) | 3.8/ (2.4-5.8) | 67/ (51-90) | 41/ (25-52) | 5.9/ (4.4-7.8) | | | |
| | Лето | 0.3/ (0.04-1.1) | 1.6/ (0.6-2.7) | 0.5/ (0.2-1) | 0.29/ (0.05-0.66) | 3.6/ (1.1-6.3) | 78/ (24-160) | 90/ (20-280) | 3.8/ (2.5-6.4) | | | |
| | Осень | 0.1/ (0.03-0.2) | 2.5/ (1.6-4) | 0.8/ (0.7-0.9) | 0.47/ (0.36-0.55) | 5.6/ (3.3-8) | 120/ (77-180) | 112/ (43-220) | 4.5/ (3.7-6.1) | | | |
| Глубина, м | Сезон | Р _{общ} , мгP/л | Co, мкг/л | Pb, мкг/л | As, мкг/л | Ba, мкг/л | Li, мкг/л | Rb, мкг/л | | | | |
| 0.2 | Весна | 0.5/(0.1-0.9) | 0.3/(0.1-1) | 0.2/(0.05-0.3) | 40/(20-67) | 0.8/(0.5-1.5) | 9/(0.8-31) | | | | | |
| | Лето | 0.5/(0.1-1.2) | 0.2/(0.1-0.7) | 0.4/(0.1-0.8) | 47/(25-97) | 1.4/(0.8-2.3) | 8.6/(0.9-56) | | | | | |
| | Осень | 0.6/(0.2-1.5) | 0.3/(0.2-0.5) | 0.3/(0.2-1) | 46/(30-74) | 1.8/(1-3.3) | 5.6/(2.7-11) | | | | | |
| 0.3 | Весна | 0.2/(0.1-0.3) | 0.3/(0.2-0.5) | 0.2/(0.1-0.5) | 22/(11-30) | 1.1/(0.3-2.7) | 10/(3-18) | | | | | |
| | Лето | 0.2/(0.1-0.4) | 0.14/(0.1-0.2) | 0.3/(0.1-0.6) | 30/(12-60) | 1/(0.3-1.5) | 7/(3-18) | | | | | |
| | Осень | 0.2/(0.1-0.3) | 0.2/(0.13-0.23) | 0.4/(0.2-0.6) | 43/(39-45) | 1.4/(1.2-1.6) | 13/(5-33) | | | | | |

Ba, Li и Rb являются типичными примесями породообразующих минерал почв и главными изоморфными заместителями основных катионов, характеризующих катионообменные свойства почв. Содержание Ba в почвенных растворах снижается с глубиной, что связано со снижением его подвижности по мере возрастания pH. Средние концентрации Li в почвенных растворах на глубине 20 см возрастают от весеннего сезона к летнему, а на глубине 30 см варьируют примерно в одном диапазоне. Li является очень важным элементом для нормального функционирования всех живых организмов. В растениях он влияет на водно-солевой обмен, участвует в синтезе витаминов группы B, усиливает фотохимическую активность хлоропластов в листьях и синтез никотина, а также улучшает транспорт K (Кашин, 2019). По геохимическим свойствам Rb близок к K, однако Кабата-Пендиас и Пендиас (1989) указывают на невозможность заменить K в процессах метаболизма, а также на токсичность высоких концентраций Rb для растений. Содержание Rb в почвенных растворах на глубине 20 см уменьшается от весеннего сезона к осеннему, а на глубине 30 см летом отмечаются самые низкие показатели средних значений. Li имеет однонаправленную динамику распределения средних содержаний с главными биогенными элементами на глубине 20 см, что говорит о его преобладающей миграции с органическими образованиями (Иванов, 1994). Для Ba и Rb преобладающими будут процессы выщелачивания/осаждения при контакте раствора с минералами почвы.

Микроэлементы в почвенных растворах. Zn и Cu являются биофильными элементами. Самые низкие средние содержания Zn отмечаются летом, а самые высокие – осенью, что связано со спадом вегетативной активности. Динамика изменения Zn в почвенных растворах зависит от биопотребления/биоразложения и выщелачивания из минералов. Концентрация Zn увеличивается с возрастанием глубины вследствие более интенсивного выщелачивания и снижающегося биопотребления. Содержание Cu снижается с возрастанием глубины, что обусловлено более низкой подвижностью элемента. На глубине 20 см содержание Cu остается примерно на одном уровне вне зависимости от сезона, а на глубине 30 см возрастает от весны к осени. Стоит отметить, что в наших исследованиях были зарегистрированы содержания Zn и Cu, превышающие более чем на порядок данные многих авторов (Gallet, Keller, 1999; Zhao et al., 2009; Rutkowska, Szulc, 2014; Плеханова, Абросимова, 2016).

Среднее содержание Co уменьшается с глубиной и незначительно меняется в зависимости от сезона. Co является незаменимым элементом для жизнедеятельности растений и организмов за счет активизации ферментов белкового обмена

(Барсуков, Бирюков, 2013). Однако высокие концентрации Co могут привести к угнетению растений и гибели микроорганизмов. По данным Добровольского (1996) доля содержания растворимого Co варьирует от 0.06 до 0.014 мг/л. При сравнении концентраций Co с литературными данными, можно предположить, что элемент в дефиците у растений.

Самые низкие средние концентрации Ni в почвенных растворах всех лизиметров отмечаются летом. На глубине 30 см отмечается небольшое увеличение содержания Ni по сравнению с глубиной 20 см. По данным Волошина (2007) активная сорбция Ni отмечается в почвах с тяжелым гранулометрическим составом. Поэтому возрастание содержания Ni в почвенных водах с глубиной можно объяснить снижением количества тяжелой фракции и увеличением интенсивности выщелачивания.

Средние содержания As в почвенных водах варьируют от 0.2 до 0.4 мкг/л и слабо изменяются при смене сезона. Поступление As в почвенный раствор контролируется растворением почвенными бактериями арсенатов из минералов и выщелачиванием, (Водяницкий, 2009), также антропогенным воздействием. Средние концентрации Pb и Cd в почвенных растворах сезонно снижаются с глубиной, самые низкие значения отмечаются летом. По данным Минеева и др. (2003) Pb и Cd активно мигрируют в почвенных горизонтах в составе органических комплексов, которые могут задерживаться в верхних слоях почв. Уменьшение концентрации металлов в лизиметрических водах с глубиной, обусловлено снижением количества органического вещества.

Статистический анализ физико-химических параметров водных проб

Оценка вклада геохимических и биологических процессов на миграцию элементов и формирование химического состава почвенных вод проводилась методами определения взаимосвязи между количественными признаками лизиметрических вод (основные показатели и содержание микроэлементов). Для нахождения переменных, которые различают возникающие группы элементов при формировании химического состава почвенных вод, применялся дискриминантный анализ. Для сокращения числа переменных и определения структуры взаимосвязи между ними применялся анализ главных компонент (PCA). Результаты анализа данных в зависимости от сезона представлены на (рис. 2, табл. 4). Выявлены достоверные различия химического состава почвенных вод, отобранных весной, летом и осенью.

Полученные данные указывают на достаточные различия в формировании химического состава

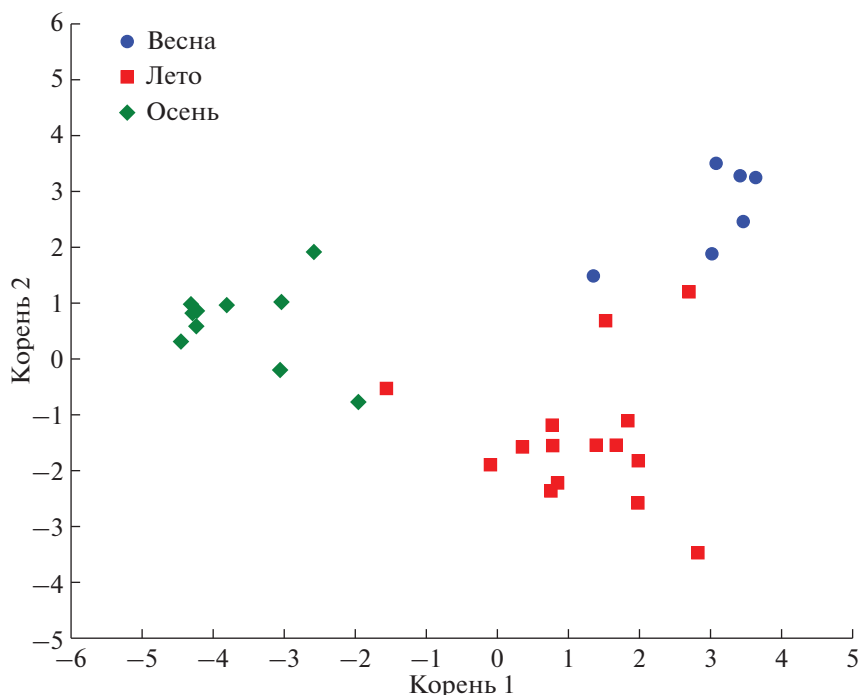


Рис. 2. Канонический анализ параметров проб лизиметрических вод.

ва лизиметрических вод между тремя сезонами. Наибольший вклад в сезонные различия химического состава вод вносят такие показателями, как рН ($F = 6.4$) и содержания N (9.2), Ni(8.5), Rb(4.3).

Можно предположить, что изменение рН и содержания N, Ni (необходимых элементов для питания растений), Rb (изморфный заместитель К) в почвенных водах в зависимости от сезона, глав-

Таблица 4. Основные параметры дискриминантного анализа

| Показатель | Критерий Вилкса | Ламбда | F-(2.10) | P-значение |
|--------------------|-----------------|--------|----------|------------|
| рН | 0.10 | 0.44 | 6.37 | 0.02 |
| T, °C | 0.07 | 0.63 | 2.92 | 0.10 |
| Электропроводность | 0.06 | 0.78 | 1.37 | 0.30 |
| COD Mn | 0.06 | 0.76 | 1.55 | 0.26 |
| Σ катионов | 0.05 | 0.86 | 0.80 | 0.48 |
| N | 0.13 | 0.35 | 9.22 | 0.01 |
| P | 0.06 | 0.80 | 1.24 | 0.33 |
| SO ₄ | 0.08 | 0.59 | 3.50 | 0.07 |
| Si | 0.05 | 0.91 | 0.51 | 0.62 |
| Al | 0.08 | 0.60 | 3.40 | 0.07 |
| Fe | 0.07 | 0.61 | 3.25 | 0.08 |
| Cu | 0.05 | 0.85 | 0.90 | 0.44 |
| Ni | 0.12 | 0.37 | 8.49 | 0.01 |
| Co | 0.08 | 0.57 | 3.77 | 0.06 |
| Zn | 0.07 | 0.69 | 2.29 | 0.15 |
| Cd | 0.06 | 0.77 | 1.45 | 0.28 |
| As | 0.06 | 0.69 | 2.22 | 0.16 |
| Ba | 0.06 | 0.76 | 1.61 | 0.25 |
| Rb | 0.08 | 0.54 | 4.29 | 0.05 |

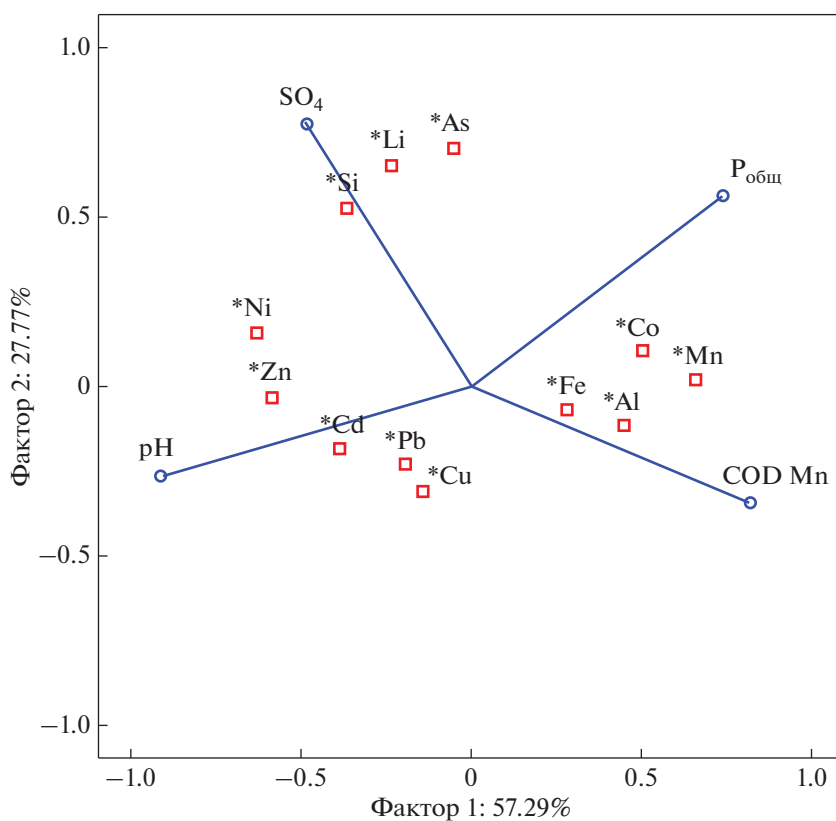


Рис. 3. Многомерный анализ PCA (весна).

ным образом, связано с изменением динамики вегетативной активности, а также зависит от температурно-водного режима, характеризующего каждый сезон.

Для определения групп элементов со сходным поведением в каждом рассматриваемом сезоне применялись корреляционный и факторный статистические анализы. Критериями для выделения взаимосвязанных групп по сезонам являлись коэффициент корреляции (r) и величина общей дисперсии группы (E_v). Судя по данным факторного анализа предполагалась сделать заключение об основном параметре, влияющем на миграцию поступления выбранной группы элементов.

В результате проведенных анализов была выделена группа элементов: Fe, Co, Mn, которая весной, летом и осенью имеет высокую внутрigrупповую прямую связь ($r > 0.8$). Так как все элементы данной группы являются биофильными, можно предположить, что основным источником поступления элементов в почвенные воды является биогенный фактор.

Для выявления преобладающих факторов, влияющих на поступление и миграцию элементов в почвенных водах в зависимости от смены сезона, применялся анализ главных компонент

(РССА). В качестве независимых переменных были выбраны показатели COD_{Mn} , отражающие влияние органического вещества на миграцию элементов; pH — определяющий условия миграции; SO_4 — влияние техногенных факторов и преобладающего механизма поступления микроэлементов, а также фосфор, как показатель биогенной миграции (рис. 3, 4, 5).

Такие элементы, как Fe, Al, Mn, Co в пробах почвенных вод, отобранных весной и летом, характеризуются наибольшим сродством к органическому веществу. Осенью Mn преимущественно находится в соединении с сульфатами, а у Fe, Al, Cu, Pb, Cd отмечается сопряжение с биогенным независимым компонентом ($P_{общ}$). Весной и осенью Si, Li, As обладают наибольшим сродством к сульфатам, а летом сопряжение данной группы элементов отмечается с органическими компонентами. Вероятно это связано с активным поглощением данных элементов биотой в период активной вегетации.

Для Ni, Zn характерно сродство с pH в весенний и летний сезоны. Осенью, как для Ni, Zn, так и для большинства изучаемых элементов отмечается наибольшее сродство к биогенным элементам.

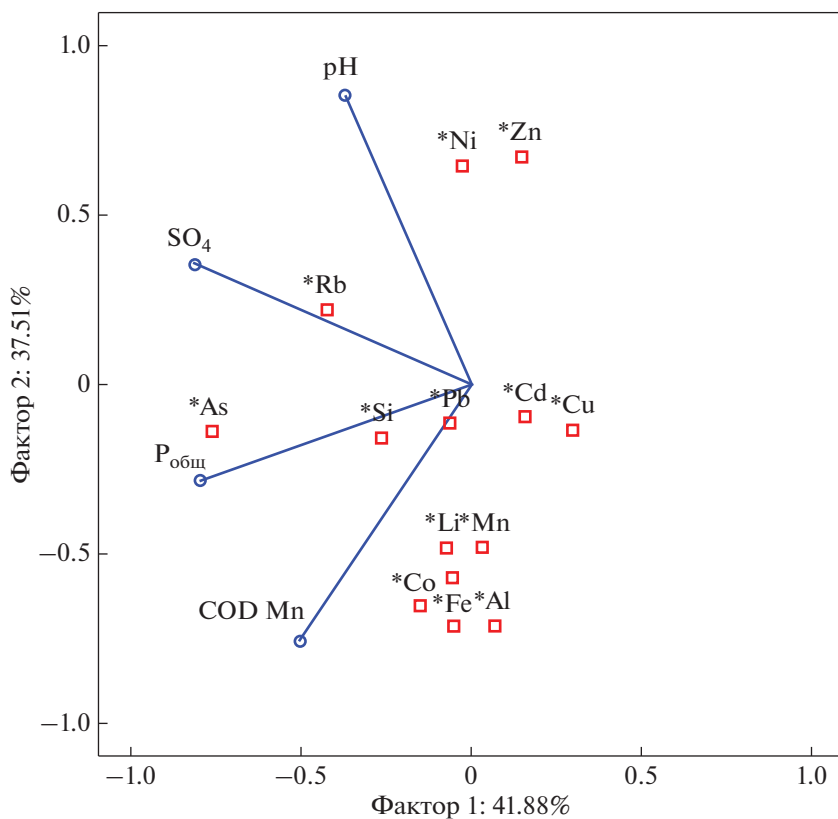


Рис. 4. Многомерный анализ РСА (лето).

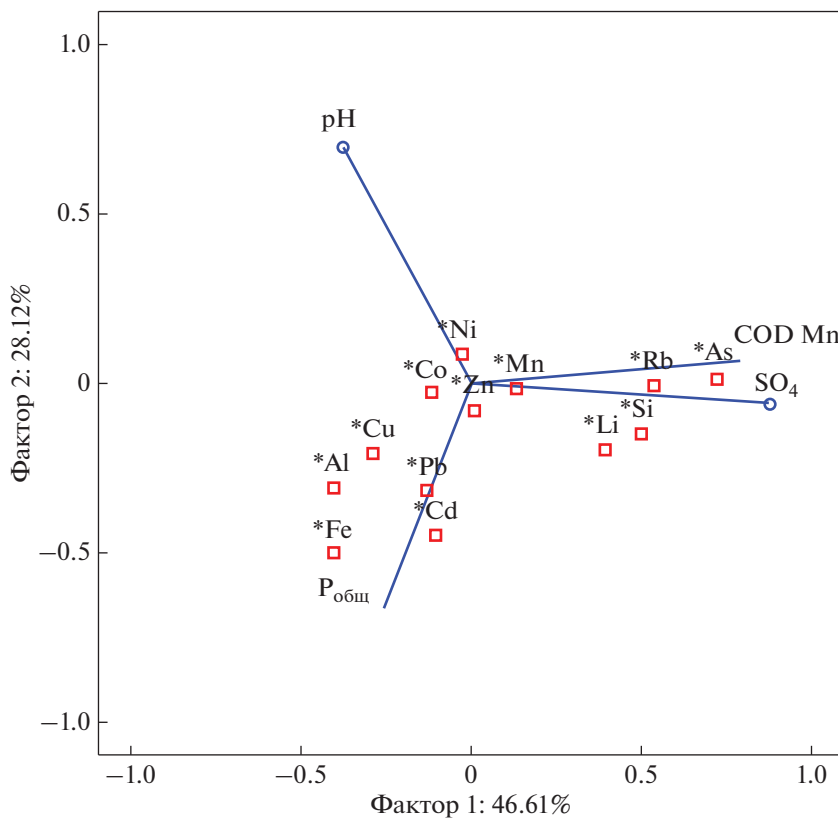


Рис. 5. Многомерный анализ РСА (осень).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Формирование химического состава почвенных вод зависит от типа почв и сезона года. На формирование вод зоны аэрации влияют геохимические (выщелачивание, сорбция и др.) и биологические (разложение растительных остатков, микробиологические процессы и др.) процессы. Изменение основных показателей почвенных вод и поведение каждого рассмотренного элемента зависит от комплексного воздействия биогенной и геохимической составляющих.

Верхний слой почвы отличен от нижележащих за счет преобладания глинистых и пылеватых частиц. Частицы размером менее 0.05 мм оказывают преимущественное влияние на поведение Ni в почвенном профиле. Преобладание кварца и ПШ среди минералов исследуемого профиля почв характеризует повышенные содержания Si, Al, K, Na, Fe.

Кислотность лизиметрических вод главным образом зависит от содержания органического вещества в почве. Значение pH почвенного раствора преимущественно определяет поведение сульфатов, Zn, Ni. Ряд элементов: P, N, Fe, Zn, Cu, Co, Mn активно потребляются живыми организмами и растениями в период вегетации. Преобладающая миграция Pb и Cd в почвенных водах происходит в составе органических комплексов.

Проведенная статистическая обработка полученных данных показала достоверные различия в формировании химического состава почвенных вод в зависимости от сезона по ряду показателей – pH, N, Ni, Rb. Независимо от времени года и глубины отбора лизиметрических вод выявлена группа элементов Fe, Co, Mn, характеризующаяся сходным поведением. Основные отличия формирования химического состава почвенных вод определяются биогеохимическими факторами.

Статья выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 18-77-00018.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алексеев В.А. (2000) *Экологическая геохимия*. М.: ЛОГОС, 627 с.
- Андрусенко Н.И. (1971) *Минералогия и генезис исландского шпата Сибирской платформы*. М.: Наука, 228 с.
- Атласов А.И. (2005) Тектонико-геоморфологические особенности района национального парка “Валдайский”. *Исследования природного и историкокультурного комплексов национального парка “Валдайский”*. Валдай, 55-57.
- Апарин Б.Ф., Рубилин Е.В. (1975) *Особенности почвообразования на двучленных породах северо-запада Русской равнины*. Ленинград: Наука, 195 с.
- 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), 1211-1222.
- Барсуков В.И., Бирюков А.В. (2013) определение кобальта в почвах методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией пробы. *Вестник ТГТУ*. **19**(3), 648-652.
- Водяницкий Ю.Н. (2005) Оксиды марганца в почвах. М.: ГНУ Почвенный институт им. В.В. Докучаева РАСХН, 96 с.
- Водяницкий Ю.Н. (2009) Хром и мышьяк в загрязненных почвах. *Почвоведение*. (5), 551-559.
- Волошин Е.И. (2012) Особенности фонового содержания микроэлементов в пахотных почвах Красноярского края. *Вестник КрасГАУ*. **5**, 147-149.
- Гашкина Н.А., Моисеенко Т.И., Дину М.И., Таций Ю.Г., Баранов Д.Ю. (2020) Биогеохимическая миграция элементов в системе “атмосферные осадки-короновые 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.
- Давыдова М.И. (1966) *Физическая география СССР*. М.: Просвещение, 847 с.
- Добровольский Г.В. (1996) Значение почв в сохранении биоразнообразия. *Почвоведение*. (6), 694-699.
- Иванов В.В. (1994) *Экологическая геохимия элементов. Кн. 1: s-элементы*. М.: Недра, 304 с.
- Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. (1989) *Микроэлементы в почвах и растениях*. М.: Мир, 439 с.
- Кашин В.К. (2019) Литий в почвах и растениях западного Забайкалья. *Почвоведение*.(4), 400-411.
- Краснобаев А.А. (1986) *Циркон как индикатор геологических процессов*. М.: Наука 152 с.
- Минеев В.Г., Макарова А.И., Тришина Т.А. (2003) Распределение свинца и кадмия в профиле дерново-подзолистой почвы при длительном удобрении ее осадками сточных вод. *Агрохимия*. (1), 45-49.
- Мурашкина-Миис М.А., Копчик Г.Н., Саузард Р.Д., Чижикова Н.П. (2004) Соединения железа, алюминия, кремния и марганца в почвах лесных экосистем таежной зоны. *Почвоведение*. (1), 40-49.
- Плеханова И.О., Абросимова Г.В. (2016) Влияние атмосферных выпадений на микроэлементный состав почв модельных экосистем почвенных лизиметров. *Почвоведение*. (3), 47-53.
- Путилина В. С. (2009) *Адсорбция тяжелых металлов почвами и горными породами. Характеристики сорбента, условия, параметры и механизмы адсорбции*. Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 155 с.
- Самофалова И.А. (2009) Химический состав почв и почвообразующих пород. Пермь: ФГОУ ВПО “Пермская ГСХА” 132 с.

- Симонов Ю.В. (2015) Влияние температуры среды на гумификацию растительного опада. *Вестник СамГУ*, **132** (10), 199-204.
- Трофимов В.Т., Королев В.А., Вознесенский Е.А., Голодковская Г.А., Васильчук Ю.Г., Зиангиров Р.С. (2005) *Грунтоведение*. М.: МГУ, 1024 с.
- Трофимов С.Я., Караванова Е.И. (2009) Жидкая фаза почв. М.: Университетская книга, 111 с.
- Шейн Е.В. (2005) *Курс физики почв*. М.: МГУ, 432 с.
- Шипунов Ф.Я. (1980) *Организованность биосферы*. М.: Наука, 292 с.
- Bowen H.J.M. (1979) *Environmental chemistry of the elements*. L.: Acad. Press, 333 p.
- Courchesne F., Hendershot W.H. (1990) The role of basic aluminum sulfate minerals in controlling sulfate retention in the mineral horizons of two spodosols. *Soil Sci.* **150** (3), 571-578.
- Dinu M., Moiseenko M., Baranov D. (2020) Snowpack as indicators of atmospheric pollution: the Valday upland. *Atmosphere*. **11**(462), 1-14.
- Eaton A., Arnold E., Archie A.E., Rice E.W., Clesceri L.S. (1992) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 17th ed. American Public Health Association (APHA); Washington, DC.
- Fitz Gerald J.D., McLaren, A.C. (1982) The microstructures of microcline from some granitic rocks and pegmatites. *Contrib. Mineral. Petrol.* **80**, 219-229.
- Fölster J., Bringmark L., Lundin L. Temporal and spatial variations in soil water chemistry at three acid forest sites. *Water Air Soil Pollut.* **146**, 171-195.
- Gallet C., Keller C. (1999) Phenolic composition of soil solutions: comparative study of lysimeter and centrifuge waters. *Soil Biol. Biochem.* **31**, 1151-1160.
- Hazen R.M., Sverjensky D.A., Azzolini D., Bish D.L., Elmore S.C., Hinnov L., Milliken R.E. (2013) Clay mineral evolution. *Am. Mineral.* **98**, 2007-2029.
- Rutkowska B, Szulc W. (2014) Speciation of Cu and Zn in soil solution in a long-term fertilization experiment. *Soil Sci. Annual.* **65** (1), 25-28.
- Titus B.D., Kingston D.G.O., Pitt C.M., Mahendrappa, M.K. (2000) A lysimeter system for monitoring soil solution chemistry. *Can. J. Soil Sci.* **80**, 219-226.
- Waldron K.A., Parsons I., Brown W.L. (1993) Solution-redeposition and the orthoclase-microcline transformation: evidence from granulites and relevance to 18O exchange. *Mineral. Mag.* **57**, 687-695.
- Zhao L.Y.L., Schulin R., Nowack B. (2009) Cu and Zn mobilization in soil columns percolated by different irrigation solutions. *Environ. Pollut.* **157**, 823-833.