

Вісник Дніпропетровського університету. Біологія. Екологія. – 2012. – Вип. 20, т. 2. – С. 95–100.
Visnyk of Dnipropetrovsk University. Biology. Ecology. – 2012. – Vol. 20, N 2. – P. 95–100.

УДК 577.486:634.9

Н. Н. Цветкова, А. А. Дубина, Е. О. Тагунова

Дніпропетровський національний університет ім. Олесь Гончара

ГЕОХИМИЯ ВАНАДИЯ В ПОЧВАХ ЛЕСНЫХ ЭКОСИСТЕМ ПРИСАМАРЬЯ ДНЕПРОВСКОГО

Исследовано содержание и распределение валовой и подвижной форм следового элемента ванадия в почвах лесных экосистем и разнотравно-типчаково-ковыльной степи в пределах Присамарья Днепропетровского. Валовое содержание ванадия варьирует от 49 в дерново-боровом почве до 210 мг/кг в черноземе обыкновенном лесоразвитом, содержание подвижных форм – от 3 в черноземе обыкновенном до 20 мг/кг в пойменной лугово-лесной почве. Процент подвижности ванадия в исследуемых почвах составил от 1,6 в верхнем горизонте чернозема обыкновенного до 30 % в материнской породе дерново-борового почвы.

Н. М. Цветкова, А. О. Дубина, Є. О. Тагунова

Дніпропетровський національний університет ім. Олесь Гончара

ГЕОХІМІЯ ВАНАДІЮ У ҐРУНТАХ ЛІСОВИХ ЕКОСИСТЕМ ПРИСАМАР'Я ДНІПРОВСЬКОГО

Досліджено вміст і розподіл валової та рухомої форм слідового елемента ванадію у ґрунтах лісових екосистем і різнотравно-кострицево-ковилового степу у межах Присамар'я Дніпровського. Валовий вміст ванадію у даних ґрунтах варіює від 49 у дерново-боровому ґрунті до 210 мг/кг у чорноземі звичайному лісополіпшеному, вміст рухомих форм – від 3 у чорноземі звичайному до 20 мг/кг у заплавному лучно-лісовому ґрунті. Відсоток рухомості ванадію у досліджених ґрунтах становив від 1,6 у верхньому горизонті чорнозему звичайного до 30 % у материнській породі дерново-борового ґрунту.

N. N. Tsvetkova, A. A. Dubina, E. O. Tagunova

Oles Honchar Dnipropetrovsk National University

GEOCHEMISTRY OF VANADIUM IN SOILS OF FOREST ECOSYSTEMS OF THE PRYSAMAR'JA DNIPROVSKE REGION

Content and distribution of total and mobile forms of trace element Vanadium in the soils of forest and forb-fescue-stipa steppe ecosystems within the Prysamar'ja Dniprovske were studied. It was ascertained, that the gross content of Vanadium in these soils vary from 49 in the pinery-sod soil to 210 mg×kg⁻¹ in chernozem improved by forest. The content of mobile forms vary from 3 in chernozem to 20 mg×kg⁻¹ in flood pratal-forest soil. Percentage of Vanadium mobility in studied soils was from 1.6 in top horizon of chernozem to 30 % in the mother rock of pinery-sod soil.

Введение

Ванадий является одним из наиболее рассеянных элементов в природе. Среднее содержание данного элемента в земной коре составляет 200 мг/кг, в основных породах – 300–350 мг/кг, в кислых – 17–68 мг/кг. Геохимия ванадия тесно связана в биосфере с органическим веществом. Наблюдается его накопление в нефти, битумах,

меньше – в торфах. Содержание ванадия в почвах бывшего СССР колеблется от 50 до 260 мг/кг, а в среднем составляет 100 мг/кг [1].

По данным В. В. Акимцева и др. [8], в черноземах Ростовской области содержится 67–113 мг ванадия на 1 кг почвы при довольно равномерном его распределении по почвенному профилю; в каштановых почвах – 35–91 мг/кг, причем содержание этого элемента уменьшается в почве по мере снижения количества гумуса. Автор отмечает некоторое накопление ванадия в солонцеватых горизонтах почв.

В работе А. Кабата-Пендиас, Х. Пендиас [2], где представлены наиболее часто встречающиеся в литературе значения содержания ванадия (данные многих исследователей), указано, что данный элемент концентрируется в основных породах и сланцах (в пределах 100–250 мг/кг).

Геохимические свойства ванадия во многом зависят от степени его окисления и кислотности среды. Этот элемент образует различные комплексы с катионными и анионными оксидами и гидроксидами, что обуславливает разнообразное его поведение в природе [15].

Ванадий – элемент V группы таблицы Д. И. Менделеева, относится к рассеянным элементам и в природе в свободном виде не встречается. Данный элемент не образует собственных минералов. Его носителями являются минералы титана. Источником получения ванадия являются железные руды, где он содержится в виде примеси.

Ванадий – пластичный металл серебристо-серого цвета, по внешнему виду похож на сталь, температура плавления – 1920 °С, плотность – 6,11 г/см³ [3; 6; 7; 9]. Ванадий стоек к действию морской воды, разбавленных растворов соляной, азотной и серной кислот, щелочей. С кислородом образует несколько оксидов: VO , V_2O_3 , VO_2 , V_2O_5 .

Следовой элемент ванадий широко используют в металлургической промышленности (он резко повышает качество стали), атомной энергетике, в производстве электронных приборов. Соединения ванадия применяются в химической промышленности, сельском хозяйстве и медицине, текстильной, лакокрасочной, резиновой, керамической, стекольной, фото- и кинопромышленности.

Биологическая роль ванадия по сравнению с другими следовыми элементами изучена слабо. Есть сведения, что ванадий тормозит синтез жирных кислот, подавляет образование холестерина, ингибирует ряд ферментных систем, стимулирует активность моноаминоксидазы. При шизофрении содержание данного микроэлемента в крови человека значительно повышается.

Избыточное поступление ванадия в организм обычно связано с биологическими и производственными факторами. При остром воздействии токсических доз ванадия у рабочих отмечаются местные воспалительные реакции кожи и слизистых оболочек глаз, верхних дыхательных путей. ванадий и его соединения токсичны. Токсическая доза для человека – 0,25 мг, летальная – 2–4 мг. Повышенное содержание белков и хрома в рационе снижает токсическое действие ванадия [4].

В Украине ванадий обнаружен в Керченских рудах.

Одним из растительных «собирателей» ванадия является ядовитый гриб бледная поганка, плесень черный аспергилл развивается нормально только в присутствии солей ванадия. Все известные в мире факты говорят о том, что ванадий играет определенную роль в жизненных процессах, но какую именно, предстоит уточнить [7; 9].

Данные о среднем содержании ванадия в одних и тех же почвах в работах разных авторов широко варьируют. Норриш [21] сообщает, что значительные количества ванадия в почвах связаны с оксидами железа, причем в этой форме он наиболее подвижен и поэтому доступен для растений. Норриш указал также на высокую степень

связи ванадия с марганцем и с содержанием калия в почвах. По данным ряда авторов [11; 16], большая часть почвенного ванадия (главным образом ванадия-катиона) может образовывать комплексы с гуминовыми кислотами. Анионные формы ванадия отличаются мобильностью в почвах и относительно высокой токсичностью для микробиоты почв.

В настоящее время среднее мировое содержание ванадия в почвах оценивается в 90 мг/кг, в почвах США – в 84 мг/кг. По данным Квипинга и др. [12], содержание данного следового элемента в карбонатных почвах Китая изменяется от 21 до 500 мг/кг (среднее – 220 мг/кг). Промышленная переработка некоторых видов полезных ископаемых (руд, сырья по производству угля и фосфатных удобрений, а также сжигание угля и нефти) может приводить к загрязнению почвы ванадием [22; 27].

В последние десятилетия уделяется особое внимание исследованию ванадия в компонентах биосферы, что связано с его недостаточной изученностью и широким применением в промышленности, сельском хозяйстве, машиностроении, строительстве и т. д. Исследуются различные формы ванадия в почве, биоорганическая химия ванадия, его распространение в почвах разных континентов, распределение данного микроэлемента в почвах мест его добычи, предлагается геохимическая оценка взаимоотношений ванадия с иными химическими элементами почвы (железом, марганцем и др.). Не остается без внимания роль ванадия в биологических системах: его биодоступность, геохимия и минералогия [10; 13; 14; 17–20; 23–26; 28–31].

Материал и методы исследований

Объекты исследования – черноземы обыкновенные разнотравно-типчаково-ковыльной степи, черноземы обыкновенные лесоулучшенные искусственных лесных насаждений, пойменные лугово-лесные почвы, дерново-боровые почвы аренных лесов р. Самара. Предмет исследования – геохимия и минералогия ванадия в почвах.

Методы исследования – общепринятые геоботанические, биогеоценотические. Ванадий определяли атомно-абсорбционным методом в валовой (экстрагент – концентрированная азотная кислота) и подвижной формах (экстрагент – 0,1 N раствор соляной кислоты).

Результаты и их обсуждение

Среднее содержание ванадия в почвообразующих породах Присамарья (Днепропетровская область) варьирует в относительно широких пределах: минимальная концентрация данного следового элемента отмечена в песчаных аллювиальных отложениях (20 мг/кг), среднее содержание – в супесчаных (156 мг/кг) и максимум – в суглинистых породах (260 мг/кг).

Содержание ванадия в почвах (табл. 1) определяется его содержанием в материнской породе. Наибольшее содержание этого микроэлемента в районе Присамарья характерно для черноземов обыкновенных и черноземов обыкновенных лесоулучшенных суглинистых (190–210 мг/кг). Высокие количества ванадия присущи также пойменным лугово-лесным суглинистым почвам (80 мг/кг). Минимальное содержание ванадия имеют дерново-боровые почвы арены (49 мг/кг), залегающие на супесчаных отложениях с низким содержанием этого элемента. Содержание глинистых частиц и гумуса в этих почвах также низкое.

В почвах Присамарья установлена высокая корреляционная связь ванадия с гумусом в почвах пойменных и плакорных местообитаний ($r = 0,8$; $n = 41$), что объясняет аккумуляцию ванадия в этих почвах в верхних гумусовых горизонтах.

Таблица 1

**Вариационно-статистические показатели содержания ванадия
в корнеобитаемом слое почв (0–50 см) Присамарья (валовая форма, мг/кг почвы)**

Группа почв по С. В. Зонну	Наименование почвы, пробная площадь (ПП)	<i>n</i>	<i>M</i>	<i>V</i>
Элювиальная	Чернозем обыкновенный среднегумусный, средневыщелоченный, среднесуглинистый на лессах (ПП 201)	25	190	31
Элювиальная	Чернозем обыкновенный лесоулучшенный среднегумусный, средневыщелоченный, среднесуглинистый на лессах (ПП 201а)	26	210	30
Надводно-подводная	Пойменная лугово-лесная малогумусная, сильновыщелоченная на аллювиальных отложениях (ПП 209)	27	80	57
Элювиальная	Дерново-боровая, малогумусная, сильновыщелоченная, песчаная, слабообразованная на древнеаллювиальных отложениях (ПП 212)	20	49	34

Примечания: *n* – количество проанализированных почвенных образцов; *M* – среднеарифметическое содержание ванадия в почве; *V* – коэффициент вариации (%).

Распределение ванадия по почвенному профилю чернозема обыкновенного лесоулучшенного и дерново-боровых почв в районе Присамарья свидетельствует о биогенной аккумуляции данного элемента в почве, его распределение тесно связано с распределением гумуса. В профиле пойменных почв ванадий по почвенным горизонтам распределяется зигзагообразно, что связано с характером аллювиальных наносов.

Знание содержания только общей валовой формы ванадия не дает возможности судить о степени обеспеченности растений этим элементом. Поэтому важно знать количество подвижных, доступных растениям форм. Количество подвижных форм элемента в почве может меняться за счет разрушения минералов, деятельности микроорганизмов и ряда других факторов. Обычно в подвижной форме в почве находится относительно небольшая часть микроэлементов. По данным Я. В. Пейве [5], черноземные почвы центральных областей бывшего СССР содержат 4,5–10 мг/кг почвы ванадия и 10–75 мг/кг марганца (вытяжка 0,1 N H_2SO_4). Подвижность элементов зависит от *pH*, окислительного потенциала среды и свойств почвы. Подвижность ванадия в почвах Присамарья варьирует от 1,6 до 30 % (табл. 2).

Таблица 2

**Содержание и распределение подвижных форм ванадия
в генетических горизонтах почв Присамарья**

Наименование почв	Глубина отбора образца, см	Содержание <i>V</i> в подвижной форме (0,1 N H_2SO_4), мг/кг	% подвижности от валовой формы
Чернозем обыкновенный на лессах (ПП 201)	0–10	3,0	1,6
	40–50	9,3	4,9
	60–90	5,4	2,8
	140–150	13,5	7,1
Пойменная лугово-лесная суглинистая (ПП 209)	0–25	12,8	16
	40–50	3,2	4
	75–85	6,4	8
	130–140	11,2	14
	200–210	20,1	27
Дерново-боровая на древнеаллювиальных отложениях (ПП 212)	0–15	9,8	20
	50–60	14,7	30
	125–135	12,3	25
	210–220	14,7	30

Максимальная подвижность ванадия наблюдается в дерново-боровых песчаных кислых почвах, минимальная – в черноземе обыкновенном разнотравно-типчаково-ковыльной степи.

Выводы

Исследована геохимия ванадия в черноземе обыкновенном, черноземе обыкновенном лесоулучшенном, лугово-лесной и дерново-боровой почвах биогеоценозов Присамарья Днепровского. Валовое содержание ванадия в этих почвах варьирует в интервале 49–210 мг/кг, содержание подвижных форм – 3–20 мг/кг почвы.

Библиографические ссылки

1. **Виноградов А. П.** Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. – М. : Изд-во АН СССР, 1957. – 234 с.
2. **Кабата-Пендиас А.** Микроэлементы в почвах и растениях / А. Кабата-Пендиас, Х. Пендиас. – М. : Мир, 1989. – С. 264–271.
3. **Малая советская энциклопедия** / Под ред. Б. В. Введенского. – М. : Гос. научн. изд-во «Большая советская энциклопедия». – Т. 2. – С. 129.
4. **Микроэлементозы** человека: Этиология, классификация, органопатология / А. П. Авцын, А. А. Жаворонков, М. А. Риш, Л. С. Строчкова. – М. : Медицина, 1991. – 496 с.
5. **Пейве Я. В.** Об основных закономерностях распределения валовых запасов и подвижных форм микроэлементов в почвах // Физика, химия, биология и минералогия почв СССР (Доклады к международному конгрессу почвоведов). – М. : Наука, 1964. – 279 с.
6. **Ростокер У.** Металлургия ванадия. – М. : Изд-во иностранной литературы, 1959. – 195 с.
7. **Славинский М. П.** Физико-химические свойства элементов. – М. : Metallurgizdat, 1952. – 764 с.
8. **Содержание** микроэлементов в почвах Ростовской области / В. В. Акимцев, А. В. Болдырева, С. Н. Голубев и др. // Микроэлементы и естественная радиоактивность почв. – Ростов-на-Дону : Изд-во РГУ, 1962. – С. 37–42.
9. **Филянд Я. В.** Свойства редких элементов. Справочник / Я. В. Филянд, Е. И. Семенова. – М. : Metallurgia, 1964. – 234 с.
10. **Aide M.** Geochemical assessment of iron and vanadium relationships in oxic soil environments // Soil Sed. Contam. – 2005. – P. 403–416.
11. **Bloomfield C.** The translocation of metals in soils / C. Bloomfield, D. J. Greenland, M. H. B. Hayes // The Chemistry of Soil Processes. – New York : John Wiley & Sons, 1981. – 463 p.
12. **Content** and distribution of trace elements in limestone soils of China / Z. Quiping, Y. Chuliang, T. Lihua, X. Junxiang // Acta Pedologica Sinica. – 1984. – Vol. 21. – P. 58.
13. **Distribution** of vanadium (V) species between soil and plants in the vicinity of vanadium mine / N. Panichev, K. Mandiwana, D. Moema et al. // J. Hazard. Mater. – 2006. – Vol. 137. – P. 649–653.
14. **Fox P.** Accumulation, release and solubility of arsenic, molybdenum and vanadium in wetland sediments / P. Fox, H. E. Doner // J. Environ. Qual. – 2003. – P. 2428–2435.
15. **Garrels R. M.** Solutions, Minerals and Equilibria / R. M. Garrels, C. L. Chist. – New York : Harper & Row, 1965. – 450 p.
16. **Goodman B. A.** The binding of vanadium in complexes with humic acid an electron paramagnetic resonance study / B. A. Goodman, M. V. Cheshire // Geochim. et Cosmochim. Acta. – 1975. – Vol. 39. – P. 1711–1713.
17. **Han F. X.** Long-term transformations of cadmium, cobalt, nickel, zinc, vanadium, manganese, and iron in arid-zone soils under saturated condition / F. X. Han, A. Banin // Commun. Soil Sci. Plant Anal. – 2000. – Vol. 31. – P. 943–957.
18. **Ivanov G. M.** Vanadium in the landscapes of western Transbaikalia / G. M. Ivanov, V. K. Kashin // Geochemistry International. – 2010. – Vol. 48, N 3. – P. 295–299.

19. **Lettuce** cationic nutrition and yield, and soil chemical characteristics as affected by vanadium application to leaves or soils / C. E. Alvarez, M. Amin, C. M. Reyes, M. Fernandez // *International Journal of Environment & Pollution*. – 2002. – Vol. 18, N 1. – P. 76.
20. **Meunier J. D.** The composition and origin of vanadium-rich clay minerals in Colorado Plateau Jurassic sandstones // *Clays Clay Miner.* – 1994. – Vol. 42. – P. 391–400.
21. **Norrisch K.** The geochemistry and mineralogy of trace elements / K. Norrisch, D. J. D. Nicholas, A. R. Egan // *Trace Elements in Soil-Plant-Animal Systems*. – New York : Academic Press, 1975. – P. 55–60.
22. **Pawlak L.** Trace Element Pollution of Soils and Plants in the Vicinity of the Oil Refinery Plant near Plock / Doctoral thesis. – Warsaw : Agricultural University, 1980. – 165 p.
23. **Pojedniok J.** Speciation of vanadium in soil / J. Pojedniok, F. Buhl // *Talanta*. – 2003. – Vol. 59, N 1. – P. 1–8.
24. **Quantities** and associations of lead, zinc, cadmium, manganese, chromium, nickel, vanadium, and copper in fresh Mississippi delta alluvium and New Orleans alluvial soils / H. W. Mielke, C. R. Gonzales, M. K. Smith, P. W. Mielke // *The Science of the Total Environment*. – 2000. – Vol. 246, N 2–3. – P. 249–259.
25. **Rehder D.** Inorganic considerations on the function of vanadium in biological systems // *Metal Ions in Biological Systems*. – Vol. 31. Vanadium and Its Role in Life. – New York : Marcel Dekker, 1995. – P. 1–43.
26. **Rehder D.** Life without vanadium? Bioorganic chemistry of vanadium // *Chemie in Unserer Zeit*. – 2010. – T. 44, N 5. – P. 322–331.
27. **Tyler G.** Influence of vanadium on soil phosphatase activity // *J. Environ. Qual.* – 1976. – Vol. 5. – P. 216–217.
28. **Vanadium** – an element of atypical biological significance / B. Mukherjee, B. Patra, S. Mahapatra et al. // *Toxicol. Lett.* – 2004. – Vol. 150. – P. 135–142.
29. **Vanadium.** Biochemical and Molecular Biological Approaches / Ed. H. Michibata. – Springer, 2012. – 228 p.
30. **Vanadium** in Biological Systems / Ed. by N. D. Chasteen. – Dordrecht, Netherlands : Kluwer Academic Publishers, 1990. – 240 p.
31. **Wanty R. B.** Thermodynamics and kinetics of reactions involving vanadium in natural systems. Accumulation of vanadium in sedimentary rocks / R. B. Wanty, M. B. Goldhaber // *Geochim. Cosmochim. Acta* – 1992. – Vol. 56. – P. 1471–1483.

Надійшла до редколегії 14.07.2012