

УДК 577.486:634.9

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

*Днепропетровский национальный университет им. Олеса 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-боровой 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-боровой почвы.

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

*Дніпропетровський національний університет ім. Олеса 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<sup>-1</sup> in chernozem improved by forest. The content of mobile forms vary from 3 in chernozem to 20 mg×kg<sup>-1</sup> 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/см<sup>3</sup> [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 201a)	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*