УДК 631.4:504.4

МЕЛИОРАЦИЯ ПОЧВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ МЫШЬЯКОМ

Л.В. Кирейчева, д.т.н., Л.И. Московкина, ВНИИГиМ

Изучено действие различных природных сорбентов, их смесей и модификаций на перевод мышьяка в почве из подвижных форм в малоподвижные. Разработаны композиционные смеси, повышающие эффективность сорбции мышьяка в почве. Наилучшим образом мышьяк связывает диатомит, обработанный Fe^{3+}, в смеси с голубой глиной, что препятствует его поступлению в растениеводческую продукцию.

Ключевые слова: почва, сорбент, смеси композиционные, загрязнение, мышьяк, диатомит, железо, голубая глина, сапропель.

В условиях возрастающей техногенной нагрузки наиболее уязвим почвенный покров, так как он является природным аккумулятором образующихся в процессе антропогенной деятельности различных поллютантов. Среди наиболее опасных загрязнителей выделяется мышьяк. По данным на 01.01.2000 г. [1], в России площадь пахотных земель с катастрофическим уровнем загрязнения мышьяком составляет 0,4 %, с чрезвычайным уровнем – 9,0, с удовлетворительным – 90,1 % от общей площади загрязненных земель. Наиболее загрязнены почвы Республики Коми (29,6% пахотных земель), Краснодарского края (18,0 %), Читинской (23,0%), Липецкой (9,5%), Вологодской (8,7 %), Астраханской (7,35%), Архангельской (5,41%) областей.

С проблемой загрязнения почв мышьяком сталкиваются и многие страны мира: Индия, Китай, Вьетнам, Тайвань, Корея, Африка, Аргентина, Чили, Мексика, Великобритания, Япония, Канада, Польша, США, Венгрия [6].

Загрязнение почвы предопределяет поступление мышьяка в продукты питания и корма для животных, что приводит к тяжелым заболеваниям человека. Для снижения возможности перехода мышьяка из почвы в растения используют различные природные и искусственные сорбенты. Способность различных природных сорбентов поглощать подвижные формы мышьяка была изучена рядом авторов [2, 5, 6]. Однако эффективность природных сорбентов недостаточна, чтобы противостоять процессам загрязнения. Цель наших исследований – разработка эффективного состава для мелиорации почв, загрязненной мышьяком, на основе природных и искусственных компонентов.

Методика. В тестовых лабораторных опытах изучали влияние сорбционных материалов на переход мышьяка из почвенного раствора в малоподвижную форму. В искусственно загрязненную мышьяком (раствором Na_2AsO_3) почву вносили сорбенты из расчета 10 т/га и после стабилизации почвенного раствора определяли содержание мышьяка в подвижной форме на спектрометре типа «Спектроскан». Наилучшим считали сорбент в варианте с наименьшим количеством подвижных форм мышьяка. Опыт был проведен в две серии, повторность 3-кратная. В первой серии исследовали действие минералов и горных пород в качестве сорбентов в их неизмененном виде. На основании анализа данных в литературе для исследования были выбраны следующие вещества: цеолит, карбонатный сапропель, диатомит, вермикулит, голубая глина, красная глина, СОРБЭКС (состоит из 65 % карбонатного сапропеля оз. Неро, 25 цеолита и 10 % сульфата алюминия), сапропель, обработанный Fe^{3+}, диатомит, обработанный Fe^{3+}, торф, обработанный Fe^{3+}. Из наиболее эффективных сорбентов составляли композиционные смеси из расчета 1:1 по массе, которые исследовали во второй серии опыта.

В вегетационных сосудах исследовали поглощение мышьяка растениями. В качестве тест-культуры применяли салат сорта Кучерявец грибовский. Почва для опыта была отобрана в пойме р. Оки и искусственно загрязнена мышьяком внесением водного раствора Na_2AsO_3. Составные части сорбентов предварительно высушивали до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре до 100°С, измельчали и вносили в почву из расчета 10 т/га. Контролем служили исходная и загрязненная почвы без сорбента. Повторность опыта 3-кратная.

Цель лизиметрического опыта – изучить действие полученных смесей из сорбентов, показавших наилучший результат, на качество растениеводческой продукции. Пахотный слой почвы в лизиметрах заменяли на слой пойменных почв и искусственно загрязняли мышьяком, за исключением лизиметров контрольных вариантов. Сорбенты вносили из расчета 10 т/га, повторность опыта 3 кратная. В качестве тест-культуры была выбрана яровая пшеница сорта Иволга. По окончании опыта определяли содержание мышьяка в фитомассе пшеницы.

Результаты и их обсуждение. Для чистоты опыта отобранные для исследования вещества были проанализированы на содержание тяжелых металлов (ТМ) и мышьяка (табл. 1). Наибольшее загрязнение по мышьяку имеет торф, поэтому в качестве сорбента его не рассматривали.

1. Химический анализ сорбентов, мг/кг

Сорбент	Ni	Zn	Pb	As	Cu
Цеолит	0,001	0,004	0,004	0,009	0,03
Сапропель	0,004	0,06	0,01	0,02	0,04
Диатомит	16,4	31,6	15,2	0,5	74,3
Вермикулит	599	51	0	0	162
Голубая глина	43	84	18	0,3	7
Красная глина	39	145	28	0,4	0
Торф	9	15	4	2	0
Карбонат кальция	5	5	5	0,2	50

По результатам первой серии тестового опыта был составлен ряд поглощения мышьяка сорбционными веществами (рис.).

Рис. Ряд поглощения сорбентами подвижных форм мышьяка

Наилучшим сорбентом среди природных материалов оказался сапропель. Это связано вероятно с тем, что он включает в себя органические и минеральные компоненты, которые образуют органоминеральные комплексы, способствующие переводу мышьяка в малоподвижные формы, что подтверждается ранее проведенными нами исследованиями [5].

Для формирования композиций были выбраны карбонатный сапропель, диатомит и голубая глина. По предложению д.с.-х.н. О.Б. Хохловой, для усиления степени поглощения мышьяка в сапропель добавляли $CaCO_3$ в объеме 50 %, а диатомит обрабатывали $FeCl_3$, так как соединения железа хорошо удерживают мышьяк в почве [2]. Диатомит в данном случае служил основой, на которой осаждались наночастицы Fe^{3+}. Во второй серии опыта доля поглощения подвижных

форм мышьяка смесью диатомита, обработанного Fe^{3+}, и голубой глины составила 87 % , сапропеля + $CaCO_3$ – 63 %.

Исследования сорбционных веществ, показавших лучшие результаты, проводили в вегетационном опыте по следующей схеме (табл.2).

2. Схема вегетационного опыта

Сорбент	Содержание As в почве, мг/кг							
	№ вар.	0	№ вар.	20	№ вар.	40	№ вар.	80
Без сорбента	1	0	4	20	7	40	10	80
Сапропель+ $CaCO_3$	2	0	5	20	8	40	11	80
Диатомит, обработанный $Fe,^{3+}$+ голубая глина	3	0	6	20	9	40	12	80
ОДК, 10 мг/кг почвы				*2ОДК*		*4ОДК*		*8ОДК*

Наибольшее содержание мышьяка в фитомассе салата наблюдали при загрязнении 80 мг/кг (табл.3). В вариантах со смесью диатомита, обработанного $Fe,^{3+}$+ голубая глина при всех уровнях загрязнения, как в корнях, так и листьях, содержание мышьяка ниже. Причем, наиболее заметная разница в 1,7-3,3 раза при загрязнении 80 мг/кг. Сапропель + $CaCO_3$ также связывает подвижные формы мышьяка, но несколько меньше, чем смесь с диатомитом.

3. Содержание мышьяка в фитомассе салата

№ вар.	Содержание мышьяка, мг/кг		⋆Снижение, %	
	в корнях	в листьях	в корнях	в листьях
1-3	0	0	-	-
4	7,29	1,84	0	0
5	5,7	1,03	22	45
6	4,59	0,48	37	74
7	17,6	4,08	0	0
8	16,14	1,91	8	53
9	11,38	0,73	35	82
10	41,3	8,7	0	0
11	32,8	4,19	21	52
12	23,7	2,64	43	70
$НСР_{05}$	1,01	0,38		

⋆Снижение (относительно того же уровня загрязнения без сорбента),%

Действие данных смесей сорбентов было также проверено в лизиметрическом опыте. Изучали накопление мышьяка в вегетативных органах пшеницы при разных уровнях загрязнения почвы.

Варианты опыта: 1) контроль (чистая почва, незагрязненная мышьяком), 2) содержание мышьяка в почве 40 мг/кг без внесения сорбента, 3) содержание мышьяка в почве 40 мг/кг при внесении диатомита, обработанного $Fe,^{3+}$+голубая глина, 4) содержанием мышьяка в почве 40 мг/кг при внесении сапропеля+$CaCO_3$.

Из данных таблицы 4 четко прослеживается загрязнение мышьяком всех вегетативных органов растения при уровне загрязнения 40 мг/кг без сорбентов.

Смесь диатомита, обработанного Fe^{3+} , и голубой глины обеспечила снижение содержание мышьяка в зерне до 0, в корнях на 61 %, в стеблях – на 50 % по сравнению с вариантом 2. Сапропель + $CaCO_3$ снизил содержание мышьяка в зерне на 75 %, в стеблях – на 73, в корнях – 46 %.

4. Содержание мышьяка в фитомассе пшеницы

Вариант опыта (содержание As в почве, мг/кг, сорбент)	Содержание мышьяка, мг/кг		
	в корнях	в стеблях	в колосьях
Контроль	0	0	0
40, без сорбента	19,6	2,6	0,4
40, диатомит + голубая глина	7,7	1,3	0
40, сапропель + $CaCO_3$	10,5	0,7	0,1
$НСР_{05}$	2,43	0,35	0,05

Ряд авторов отмечают, что As (V) максимально закрепляется в щелочной среде [3, 4]. Для получения объективной оценки действия данных композиционных смесей были выполнены анализы почвы по определению pH_{H2O} и содержания фосфатов. Обе смеси меняли pH почвы в более кислую сторону, сапропель + $CaCO_3$ снижал значения pH на 0,2-0,4 ед., а диатомит, обработанный $Fe,^{3+}$+голубая глина – на 0,1-0,8 ед. Значение данного показателя во всех вариантах не выходило за границы оптимального (6,9-7,5). Между полученными значениями содержания фосфатов в почве существенной разницы не обнаружено, поэтому можно утверждать, что данные сорбенты не влияют на уровень содержания фосфатов в почве.

Таким образом, для детоксикации почвы, загрязненной мышьяком, с целью получения растениеводческой продукции нормативного качества можно рекомендовать использование изученных нами смесей: диатомита, обработанного $Fe,^{3+}$+голубая глина и карбонатного сапропеля, обогащенного $CaCO_3$ в качестве сорбентов при выращивании сельскохозяйственных культур. Выбор смеси будет определяться свойствами исходной почвы и видом растениеводческой продукции.

Литература

1. *Агроэкологическая* характеристика пахотных почв Российской Федерации по содержанию тяжелых металлов, мышьяка и фтора (по состоянию на 01.01.2000 г.). – М.: Агроконсалт, 2002. – 30 с.
2. *Водяницкий Ю.Н., Васильев А.А., Власов М.Н., Коровушкин В.В.* Роль соединений железа в закреплении тяжелых металлов и мышьяка в аллювиальных и подзолистых почвах в районе г. Пермь // Почвоведение.- 2009.- № 7.- С. 794-805.
3. *Водяницкий Ю.Н.* Свойства тяжелых металлов и металлоидов в почвах // Агрохимия.- 2009.- № 8.- С. 85-94.
4. *Кабата-Пендиас А., Пендиас Х.* Микроэлементы в почвах и растениях: Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 439 с.
5. *Кирейчева Л.В., Хохлова О.Б.* Изучение эффективности природных сорбентов для иммобилизации мышьяка в почве//Агрохимический вестник. – 2009.- №2. – С. 16-18.
6. *Нейтрализация* загрязненных почв /Под ред. Ю.А. Мажайского.- Рязань: Мещерский филиал ГНУ ВНИИГиМ Россельхозакадемии, 2008. – 528 с.

RECLAMATION OF ARSENIC-POLLUTED SOILS

L.V. Kireicheva, L.I. Moskovkina
Kostyakov All-Russian Research Institute of Hydraulic Engineering and Land Reclamation
Bolshaya Akademicheskaya ul. 44, Moscow, 127550 Russia
E-mail: kireycheva@niigim.ru

Effect of different natural sorbents, their mixtures, and modifications on the transfer of arsenic from mobile forms to inactive ones in the soil was studied. Composite mixtures increasing the efficiency of arsenic sorption in the soil were developed. Fe^{3+}-treated diatomite was found to best bind arsenic; it was mixed with blue clay to prevent its input to crops.

Keywords: soil, sorbent, composite mixtures, pollution, arsenic, diatomite, iron, blue clay, sapropel.