

СКОРОСТЬ ВЫТЕСНЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ЧЕРНОЗЕМОВ И ДЕПОНИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ЧЕРНОЗЕМОВ, КАК ФАКТОРЫ КОРРЕКТИРОВКИ СТЕПЕНИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ

В.Н. Гукалов, В.И. Савич, Д.Н. Никиточкин, Ю.А. Зыкова, РГАУ-МСХА

Показано, что для оценки состояния тяжелых металлов в черноземах необходимо учитывать кинетику их перехода из почвы в раствор, депонирующую способность почв к тяжелым металлам, которые значительно сильнее проявляются в черноземах по сравнению с другими типами почв. Оценены алгоритмы изменения содержания тяжелых металлов во времени и в пространстве.

Ключевые слова: тяжелые металлы, кинетика вытеснения, депонирующая способность почв, информационно-энергетическая оценка почв.

Оценка загрязнения почв тяжелыми металлами представляет важную проблему.

Цель исследований – изучить скорость перехода тяжелых металлов из почвы в раствор, депонирующую способность почв по отношению к тяжелым металлам, сезонную динамику их содержания в почвах.

Методика. Объект исследования – тяжелосуглинистые черноземы Краснодарского края, легкосуглинистый чернозем Казанского, дерново-подзолистая среднесуглинистая почва Мичуринского сада РГАУ-МСХА, городская среднесуглинистая почва, чернозем тяжелосуглинистый из Мичуринска [1, 2, 3].

Методика состояла в оценке кинетики вытеснения тяжелых металлов из почв [4] и в определении депонирующей способности почв по отношению к тяжелым металлам [5]. В полевых условиях определяли динамику содержания подвижных форм тяжелых металлов в почвах [1].

Результаты и их обсуждение. Важное значение для оценки состояния тяжелых металлов в почвах имеет скорость их перехода из почвы в раствор. В черноземах по сравнению с другими типами почв в минералогическом составе преобладают минералы группы монтмориллонита с большой емкостью поглощения и с ясно выраженным поглощением катионов в межпакетное пространство минералов, которое при этом сужается [6]. Поглощенные катионы блокируются образующимся в дальнейшем из разлагающихся растительных остатков органическим веществом почв [5]. Все это приводит к медленному переходу ионов из твердой фазы в раствор.

Если растения потребляют элементы питания с большей скоростью, чем они освобождаются из почв, то наступает дефицит биодоступных элементов. Данное явление отмечалось для элементов питания, но не рассматривалось для тяжелых металлов. Скорость перехода ионов из твердой фазы в раствор обусловлена проявлением внешнедиффузионной, внутридиффузионной и химической кинетики различных порядков [6]. Их проявление описывается сложными математическими зависимостями. Для практических целей определяется скорость вытеснения ионов из почв при разном времени взаимодействия почвы с раствором.

По полученным ранее данным, для уменьшения варьирования показателей лучше использовать широкое соотношение почва : раствор и брать все пробы из одного сосуда. В проведенных исследованиях в качестве десорбента использовали раствор $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ с pH 4,8. К 10 г почвы приливали 140 мл раствора. Пробы по 10 мл брали через 10 мин, 1 час, 1 сут и 1 нед.

Как видно из представленных в таблице 1 данных, кинетика вытеснения Mn, Zn, Pb в большей степени выражена для черноземов и в меньшей – для дерново-подзолистых почв, в большей степени для черноземов тяжелосуглинистых и в меньшей – для легкосуглинистых.

1. Кинетика вытеснения тяжелых металлов из почв *, мг/л

Почва	Горизонт	Mn	Zn	Pb
Чернозем тяжелосуглинистый (Краснодар)	P-1 A _п	259	5,5	5,8
	P-2 A _п	202	5,5	3,9
	P-3 A _п	192	7,0	6,8
	P-4 A _п	216	4,5	8,0
Чернозем легкосуглинистый Дерново-подзолистая среднесуглинистая	A _п	6,6	3,0	3,6
	A _п	4,3	1,2	2,6
	AB	7,3	1,1	3,1
	B	3,3	1,1	2,6
Городская, среднесуглинистая Чернозем темносуглинистый (г. Мичуринск)	A _г	4,1	1,5	12,3
	P-1 A _п	7,1	2,6	14,3
	B	15,7	5,7	8,0

*Отношение максимальной и минимальной концентрации в растворе.

Однако вытеснение катионов из почв обусловлено, как минералогическим составом почв, так и содержанием органического вещества, формой связи ионов в твердой фазе почв (за счет осадкообразования, ионного обмена, комплексобразования). С течением времени взаимодействия почв и раствора освобождаются новые сорбционные места и происходит изменение pH. При длительном взаимодействии (1 нед) в черноземах Краснодарского края возникли анаэробные условия, что привело к резкому увеличению подвижности марганца.

Для катионов Cu, Cd, Ni, Co изучаемая кинетика проявлялась в меньшей степени. Так, в черноземах тяжелосуглинистых, легкосуглинистых и дерново-подзолистых почвах отношение максимальной и минимальной концентрации в растворе равнялось для Cu, соответственно, 3,7±0,6; 1,4±0,1 и 2,9±0,8; для Cd – 3,8±0,8; 2,7±0,1 и 3,3±0,4; для Co – 6,5±0,3; 2,0±0,1 и 2,1±0,1.

Разная скорость вытеснения катионов из дерново-подзолистых почв и черноземов проявлялась и для калия, что иллюстрируют данные таблицы 2.

2. Кинетика вытеснения калия из исследуемых почв *

Почва, разрез, горизонт	10 мин t ₁	1 ч t ₂	24 ч t ₃	6 сут. t ₄	t ₄ /t ₁
Чернозем, P-1, A _п	14	95	35	38	2,7
Дерново-подзолистая, P-2, A _п	11	16	14	20	1,8

*В относительных единицах.

Изменения содержания тяжелых металлов в почвах в сезонной динамике обусловлены климатическими условиями и протекающими почвообразовательными процессами. Для изучаемой почвенно-климатической зоны избыточное увлажнение почв весной приводит к временному анаэробнозису и к увеличению доли двухвалентных, а, следовательно, подвижных форм марганца, железа и, частично, меди.

Развитие дернового процесса почвообразования в летний период сопровождается подтягиванием тяжелых металлов в пахотный слой, а образующиеся водорастворимые органические вещества увеличивают интенсивность биохимического выветривания. Однако, в связи с неодинаковыми погодными условиями, в определенные годы интенсивность указанных процессов различается.

По полученным данным [1], за 6 лет содержание подвижных форм меди весной, летом и осенью составляло, соответственно, 5,5±0,5; 5,1±0,2 и 5,3±0,3 мг/кг, а марганца –

214,5±11,8; 218,2±6,7 и 212,5±10,9 мг/кг. Теоретически возможно увеличение содержания подвижных форм марганца и в меньшей степени меди весной, в связи с развитием восстановительных условий в этот период и переходом этих катионов из окисленной в восстановленную форму.

В связи со значительным варьированием погодных условий по годам для оценки сезонной динамики тяжелых металлов желательнее использовать непараметрические критерии различия. Так, увеличение содержания Mn весной и Cu отмечалось 4 раза в течение 6 лет.

При изучении сезонной динамики подвижных соединений Pb и Mn в черноземах разного характера хозяйственного использования за 9 лет получены следующие данные (табл. 3).

3. Сезонная динамика содержания подвижных форм Pb и Mn в черноземах, мг/кг

Использование	Катион	Весна	Лето	Осень
Севооборот	Pb	3,6±0,2	4,0±0,2	3,5±0,4
	Mn	227,6±6,8	209,3±3,8	190,5±5,8
Лесополоса	Mn	274,4±6,3	243,1±6,2	219,1±9,6

Из представленных данных видно, что содержание подвижных форм марганца значительно больше весной, чем летом и осенью и больше под лесополосой по сравнению с почвами севооборота, что обусловлено развитием в этих случаях восстановительных процессов. Так как свинец не обладает переменной валентностью, то для него такая закономерность не отмечена.

В связи с протекающими почвообразовательными процессами сезонная динамика содержания тяжелых металлов в почвах характерна не только для подвижных, но и для валовых форм. Так, содержание валовых форм меди весной, летом и осенью составляло 27,5±1,0; 25,5±0,4 и 25,8±0,5 мг/кг соответственно. Содержание валовых форм марганца составляло весной, летом и осенью, соответственно, 749,5±16,7; 735,8±5,1 и 730,5±14,1. С учетом непараметрических критериев различия по сравнению с летом содержание Mn весной было увеличено в 4 случаях из 6, Cu – во всех 6 случаях.

Оценку депонирующей способности почв к изучаемым катионам проводили в этих же образцах при последовательной десорбции ионов из почв 5 порциями по 100 мл 0,05н. HCl на 10 г почвы. Полученные данные приведены для свинца (табл. 4).

4. Депонирующая способность изученных почв по отношению к Pb, мг/100 г (мг/л)

Почва	Σ вытесненных фракций	max	min	max/min
Чернозем тяжелосуглинистый (Краснодар)	0,36±0,11	0,21±0,09	0,01±0,001	21,1±9,1
Чернозем легкосуглинистый	0,26	0,13	0,02	6,5
Дерново-подзолистая: A _n	1,07	0,84	0,05	16,8
AB, B	0,47±0,01	0,19±0,01	0,04±0,02	6,1±2,9
Чернозем тяжелосуглинистый (Мичуринск)	1,59±0,97	0,88±0,60	0,05±0,02	341,3±336,2
Городская	1,07	0,48	0,09	5,3

Как видно из представленных в таблице 4 данных, сумма вытесненных фракций при последовательном их элюировании больше в тяжелосуглинистых черноземах по сравнению с легкосуглинистыми. Она выше у городской почвы и оторфянного слоя A_n^T яблоневого сада (г. Москва), где вносили конский навоз, 100 т/га, расположенного вблизи автостреды, и ниже у более глубоких оподзоленных иллювиальных горизонтов этого сада.

Отношение максимальной и минимальной концентрации свинца в последовательно вытесняемых из почв фракциях также выше в черноземах тяжелосуглинистых и ниже в черноземе легкосуглинистом, выше в горизонте A_n^T дерново-

подзолистой почвы и ниже в нижележащих горизонтах этой почвы.

Допустимое содержание тяжелых металлов в почвах определяется совокупностью свойств почв, протекающих процессов и режимов (X_i):

$Y = f \sum k_i X_i^n$, где k_i – степень влияния факторов на подвижность тяжелых металлов. По полученным данным [5], подвижность тяжелых металлов уменьшается с увеличением pH, при большем содержании фосфатов, при большей емкости поглощения почвами катионов, с утяжелением гранулометрического состава почв.

В то же время, отрицательное влияние тяжелых металлов на растения возрастает с увеличением скорости их перехода из твердой фазы в раствор (V) и с увеличением депонирующей способности почв к изучаемому тяжелому металлу (D):

$$Y = f \sum k_i V_i^n + k_j D_j^n$$

Содержание подвижных форм тяжелых металлов неодинаково в разных горизонтах почвенного профиля (Pi). Их влияние на растения пропорционально доле деятельных корней в этих горизонтах (Pi).

$Y = f \sum k_i P_i^n \cdot k_j R_j^n$, где $\sum P_i^n$ – сумма изучаемых токсикантов в подвижной форме в корнеобитаемом слое; $\sum R_i^n$ – доля деятельных корней в этих слоях.

$$\sum R_i = 1, \sum k_i = 1.$$

Знание закономерностей изменения содержания тяжелых металлов в пространстве и в зависимости от интенсивности протекающих почвообразовательных процессов позволяет уточнить прогноз загрязнения почв на разном расстоянии от источника загрязнения. Как правило, учитывают расстояние от источника загрязнения и розу ветров. Однако на большем удалении от источника загрязнения, но на почве более тяжелого гранулометрического состава, в депрессии, при развитии дернового процесса почвообразования содержание тяжелых металлов в A₁ выше, а при развитии подзолообразования – ниже.

В большинстве случаев устранить загрязнение почв тяжелыми металлами без очень больших затрат нереально. Это определяет особый характер их хозяйственного и сельскохозяйственного использования при достижении других моделей плодородия почв. Одним из возможных способов осаднения тяжелых металлов в виде осадков является известкование. Однако при этом необходимы дополнительные затраты известки для доведения pH до 7-8. Осаждению тяжелых металлов в виде осадков способствует и применение фосфоритной муки, но при этом содержание подвижных фосфатов поднимается выше оптимальных для незагрязненных почв значений.

Для перевода тяжелых металлов в менее подвижное состояние применяют сорбенты типа цеолита, обладающие высокой поглощательной способностью по отношению к катионам. Когда-то они насыщаются и становятся депонирующей средой, обеспечивающей постоянный выход тяжелых металлов из сорбента в раствор. При этом в зависимости от емкости поглощения самих почв необходимо выбирать и соответствующие сорбенты, и их дозы. Сорбент может поглощать тяжелые металлы из песка, но не будет поглощать их из чернозема с высоким содержанием монтмориллонита.

Внесение в почву органических удобрений и пожнивных остатков растений влияет на подвижность тяжелых металлов двояко. С одной стороны, они поглощаются образующимся в почве органическим веществом, с другой, наличие в продуктах трансформации органических удобрений и растительных остатков фульвокислот и низкомолекулярных кислот приводит к образованию водорастворимых комплексов тяжелых металлов с органическими лигандами, которые при небольшой молекулярной массе могут поступать в растения.

Таким образом, в модели плодородия загрязненных почв необходимо учитывать не только содержание гумуса, но и его состав. В ряде случаев при поступлении отдельных тяжелых металлов в растения возникает эффект конкуренции. В этом случае в модели плодородия загрязненной почвы допустимо содержание менее токсичного тяжелого металла, препятст-

вующего, например, поступлению в растения свинца или кадмия.

В литературе имеются противоречивые мнения о возможности очистки почв от тяжелых металлов за счет фитомелиорации. Одни авторы считают, что применение данного приема эффективно [7], другие – утверждают, что вынос растениями токсикантов по сравнению с валовым содержанием ничтожен [5, 6]. С нашей точки зрения, растения извлекают из почвы, в основном, подвижные и водорастворимые соединения тяжелых металлов и преимущественно с поверхности структурных отдельностей. При этом изменение валового содержания токсикантов в почве наблюдается в пределах ошибки, уменьшение подвижных форм невелико, а изменение водорастворимых форм существенно больше.

При окультуривании и деградации почв изменяется величина коэффициента варьирования, показателей асимметрии и эксцесса. При окультуривании почв сглаживаются различия в содержании элементов, обусловленные структурой почвенного покрова. Это приводит к уменьшению коэффициента варьирования, показателя асимметрии и к увеличению показателя эксцесса. При деградации почв чаще наблюдается противоположная тенденция.

Таким образом, депонирующая способность почв в отношении поглощенных ионов (биофильных элементов и токсикантов) различается в зависимости от степени окультуривания и загрязнения почв (и в целом деградации почв). Анало-

гично изменяется и скорость вытеснения ионов из почв. Скорость вытеснения ионов из почв меньше в черноземах тяжелосуглинистых по сравнению с легкосуглинистыми, больше у дерново-подзолистых почв по сравнению с черноземами. Депонирующая способность почв в отношении свинца больше у черноземов тяжелосуглинистых по сравнению с легкосуглинистыми и у черноземов по сравнению с дерново-подзолистыми почвами.

Литература

1. Гукалов В.Н. Тяжелые металлы в системе агрофитоценоза.- Краснодар, 2010.-345 с.
2. Никиточкин Д.Н., Савич В.И. и др. Состояние соединений железа и марганца в дерново-подзолистых оглеенных почвах, как фактор, определяющий развитие плодовых культур// Плодородие.- 2013.- №4.- С. 31-33.
3. Савич В.И., Федорин Ю.В., Химица Е.Г. и др. Почвы мегаполисов, их экологическая оценка, использование и создание (на примере г. Москвы).- М.: Агробизнесцентр, 2007.- 660 с.
4. Савич В.И., Шишов Л.Л., Америкунин Х.А. и др. Агрономическая оценка и методы определения агрохимических и физико-химических свойств почв.- Астана, 2004.- 620 с.
5. Савич В.И., Седых В.А., Никиточкин Д.Н. и др. Агроэкологическая оценка свинца в системе почва-растение.- М.: ВНИИА, 2012.- 356 с.
6. Савич В.И. Физико-химические основы плодородия почв.- М.: РГАУ-МСХА, 2013.- 431 с.
7. Черных Н.А., Овчаренко М.М. Тяжелые металлы и радионуклиды в биогеоценозах.-М.: Агроконсалт, 2002.- 200 с.

DISPLACEMENT RATE OF HEAVY METALS FROM CHERNOZEMS AND THE DEPOSITING CAPACITY OF CHERNOZEMS AS CORRECTING FACTORS OF SOIL CONTAMINATION

V.N. Gukalov, V.I. Savich, D.N. Nikitochkin, Yu.A. Zyкова

Russian State Agrarian University–Moscow Agricultural Academy, ul. Timiryazeva 49, Moscow, 127550 Russia

It has been shown that the translocation kinetics of heavy metals from soil into solution in chernozems and the depositing capacity of soils for heavy metals, which are more manifested in chernozems than in other soils, should be considered for assessing the status of heavy metals in chernozems. Algorithms of changes in the contents of heavy metals in time and space have been assessed.

Keywords: heavy metals, displacement kinetics, soil depositing capacity, information-energetic estimation of soils.