

УСТОЙЧИВОСТЬ ПОЧВ К ЗАГРЯЗНЕНИЮ СТАБИЛЬНЫМИ, ТОКСИЧНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ

*Абдуажитова Асель Муратовна,
Научно-исследовательский институт радиационной
медицины и экологии, научный сотрудник*

В настоящее время одной из таких проблем является загрязнение почв различного рода поллютантами, особенно опасно – загрязнение почв стабильными, токсичными компонентами, такими, как тяжелые металлы (ТМ). Значительная доля газопылевых выбросов осаждаются на поверхность почвы, при этом загрязняется верхний, самый плодородный слой. В реакции почв на техногенный стресс, в эволюции их от естественного состояния до техногенно нарушенного, происходит накопление химических загрязняющих веществ до критического уровня, а также значительное изменение физико-химических свойств почв. В качестве исследуемого металла выбран свинец, потому что он является приоритетным загрязнителем Восточного Казахстана, в том числе и Семипалатинского Прииртышья. Проблема свинца имеет важный экологический аспект. Он относится к ТМ I класса опасности, характеризуется высокой токсичностью, мутагенным и канцерогенным эффектом, способен к биоаккумуляции. Высокие концентрации свинца в окружающей среде оказывают вредное воздействие на экосистемы, тогда как низкие жизненно необходимы для живых организмов в качестве микроэлемента. Загрязнение почв свинцом носит долговременный характер (период полуудаления свинца составляет от 740 до 5900 лет¹), поэтому изучение поглотительных свойств почв при различном уровне техногенного воздействия – это серьезная экологическая задача, важная в научном и практическом аспекте.

Ее решение позволит оценить экологическое состояние почвенного покрова, а также разработать различные методы, позволяющие снизить или полностью ликвидировать последствия загрязнения.

На исследуемой территории расположены такие крупные металлургические предприятия, как Жезкентский горно-обогатительный комбинат, Зыряновский свинцовый комбинат, Усть-Каменогорский свинцово-цинковый комбинат, Лениногорский полиметаллический комбинат, Ульбинский металлургический завод, а также Семипалатинский судоремонтно-судостроительный завод, от которых на поверхность Земли ежегодно поступает 89 тыс. т свинца. Вследствие сжигания угля и нефти электростанциями региона на поверхность Земли поступает 3600 т свинца в год. Другими, не менее опасными источниками загрязнения почв соединениями свинца, являются горнодобывающая, горно-обогатительная, металлообрабатывающая, машиностроительная и химическая промышленности, а также автотранспорт, выхлопные газы которого приносят на поверхность Земли по разным оценкам от 180 тыс. т до 260 тыс. т свинцовых частиц. При постоянном внесении высоких доз минеральных и органических удобрений, содержащих ТМ, в почву также могут поступить их значительные количества².

В сельском хозяйстве на протяжении многих лет широко применялись интенсивные технологии возделывания культур, включающие высокие дозы удобрений, так как применение органических и минеральных удобрений – одно из основных условий повышения урожайности сельскохозяйственных культур, а также важное звено технологий их выращивания. Внесение удобрений в значительной степени изменяет химию элемента в почве за счет поступления в почву дополнительного количества металла и за счет изменения подвижности элемента в почве. Химикаты, используемые в сельском хозяйстве, могут изменять реакцию среды, являясь физиологически кислыми или физиологически щелочными, а это, соответственно, приводит к изменению

растворимости соединений ТМ. Компоненты агрохимикатов могут менять подвижность металлов путем поглощения, ионного обмена и комплексообразования. Не исключено и совместное осаждение гидроксидов металлов с компонентами удобрений. Буферность почвы по отношению к ТМ связана, главным образом, с процессами, происходящими на поверхности раздела фаз. Основным механизмом поглощения ТМ почвой – специфическая адсорбция с образованием поверхностных координационных соединений. Донорно-акцепторные взаимодействия характерны и для компонентов удобрений и мелиорантов. Эти процессы сопровождаются высвобождением разных структурных группировок поглощающих поверхностей, что не может отразиться на свойствах поверхностей и, следовательно, на специфике, происходящих на них, химических реакций с участием соединений раствора. Поглотительная способность почв по отношению к ТМ зависит от таких свойств почв, как гранулометрический и минералогический состав, содержание органического вещества, карбонатности, рН, емкости катионного обмена и др., а также от химических свойств ТМ. Ионы ТМ, которые находятся в почвенном растворе, могут поглощаться на поверхности разных компонентов почвы, и это будет определяющим звеном их дальнейшего поведения в почве. На подвижность ТМ в почвах оказывают влияние такие процессы, как сорбция-десорбция, осаждение-растворение, ионный обмен, диффузия и др. Все вышеперечисленные процессы создают сложную картину поведения ионов ТМ в почве, в связи с чем, возникают трудности в расчетах.

Учитывая, что полностью отсутствуют экспериментальные данные о поглощении свинца почвами Республики Казахстан, наши исследования были направлены на изучение данного аспекта, что позволит дать экологическую оценку их устойчивости к загрязнению свинцом. В качестве объектов исследования были использованы гумусовые горизонты (0-20 см) каштановых почв, широко распространенных в Семипалатинском Прииртышье: типичные выщелоченные слабогумусированные супесчаные, типичные выщелоченные слабогумусированные среднесуглинистые и солонцеватые выщелоченные слабогумусированные среднесуглинистые (типы почв указаны согласно классификации³). Образцы отбирали на участках, не подверженных техногенному воздействию. Это позволяет предполагать, что полученные в результате исследования данные о поглотительной способности почв не являются заниженными, так как почвы не были изначально загрязнены свинцом. Отбор и определение физико-химических свойств исследуемых почв проводили общепринятыми методами^{4,5,6}. Физико-химические показатели исследуемых почв следующие (табл. 1):

Таблица 1. Физико-химические показатели почв

Почвы	рН _{водн}	Гумус, %	Ил, %	Физическая глина, %	ЕКО, мг-экв/100г
1	7,2	0,9	10,1	15,2	9,5
2	7,0	2,5	15,3	26,1	17,8
3	6,9	2,3	19,5	28,9	20,4

Примечание: 1 – типичная выщелоченная слабогумусированная супесчаная почва; 2 – типичная выщелоченная слабогумусированная среднесуглинистая почва; 3 – солонцеватая выщелоченная слабогумусированная среднесуглинистая почва.

В целом почвы являются нейтральными рН около 7; бедными гумусом (самыми бедными являются типичные выщелоченные слабогумусированные супесчаные почвы), имеют в своем составе различное количество ила и физической глины (наибольшее содержание указанных компонентов наблюдается в солонцеватых выщелоченных слабогумусированных среднесуглинистых почвах). Выявлены существенные отличия в

емкости катионного обмена. Валовое содержание и формы соединений свинца в почвах представлены в таблице 2.

Таблица 2. Концентрации ионов Pb^{2+} , мг/кг

Почвы	Валовое содержание	Формы соединений		
		водорастворимая	кислоторастворимая	ионообменная
1	<u>13,8-14,5</u>	<u>0,047-0,055</u>	<u>0,76-1,2</u>	<u>0,45-0,56</u>
	14±0,15	0,05±0,012	1±0,08	0,5±0,01
2	<u>15,7-16,2</u>	<u>0,11-0,15</u>	<u>1-1,6</u>	<u>0,33-0,47</u>
	16±0,1	0,1±0,015	1,2±0,075	0,4±0,025
3	<u>16,5-17,7</u>	<u>0,1-0,17</u>	<u>1,2-1,5</u>	<u>0,27-0,45</u>
	17±0,09	0,1±0,015	1,3±0,07	0,4±0,15

Примечание (здесь и далее): в числителе – пределы колебаний min – max (мг/кг); в знаменателе – среднее арифметическое – M и ее ошибка – m (мг/кг).

Валовое содержание свинца колеблется в пределах от 14 до 17 мг/кг. Наиболее свинцом богаты солонцеватые выщелоченные слабогумусированные среднесуглинистые почвы, наименее – типичные выщелоченные слабогумусированные супесчаные почвы. Мобильный фонд соединений свинца колеблется в пределах от 10,5 до 11,5% от валового содержания, причем на долю водорастворимых форм приходится 0,5-0,6%, обменных форм – 2,5-3%, кислоторастворимых форм – 7,5-8%.

Данные по изучению динамики процессов поглощения свинца почвами представлены на рисунке 1.

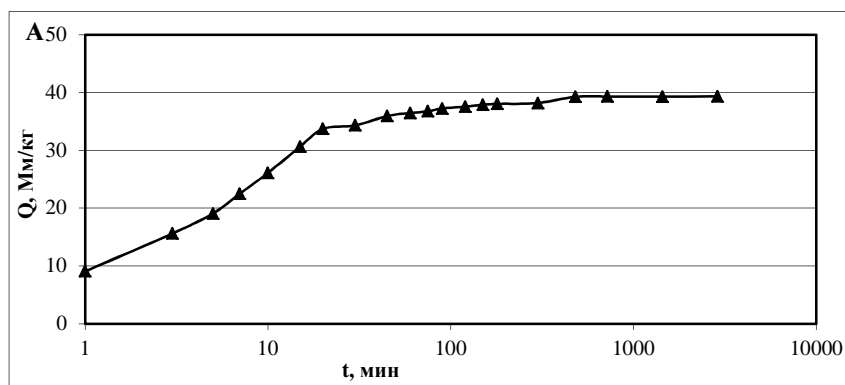


Рис. 1. Динамика поглощения свинца почвами
(▲ – типичная выщелоченная слабогумусированная среднесуглинистая почва)

Как видно из выше представленного рисунка, до определенного момента с увеличением времени взаимодействия твердой и жидкой фаз количество поглощенного свинца возрастает. После этого наблюдается постепенное выравнивание графика, количество поглощенного почвой металла со временем перестает изменяться. Наступает равновесие в системе «почва-раствор», что в условиях проведенного эксперимента составляет 5-8 часов. Скорость поглощения свинца почвой в период, предшествующий равновесному состоянию системы, также непостоянна, со временем постепенно убывает. На полученных кривых можно выделить три этапа с заметно различающимися углами наклона. Первый участок соответствует первым 15 минутам взаимодействия почвы с раствором.

Второй участок характеризует период взаимодействия от 15 минут до 1 часа, а третий – от 1 часа до 5 часов. Удельные скорости поглощения свинца почвой в эти

промежутки были рассчитаны по величине тангенсов углов наклона выделенных на кривых линейных участков (табл. 3).

Таблица 3. Скорость поглощения свинца почвой

Участок на кривой	Скорость поглощения, мМ/г почвы в минуту		
	типичная среднесуглинистая почва	выщелоченная	слабогумусированная
I		1,467	
II		0,073	
III		0,0055	

Начальный этап взаимодействия почвы с раствором характеризуется наиболее высокой скоростью поглощения свинца. Сопоставление полученных констант показывает, что скорость поглощения свинца в первые 15 минут взаимодействия его с почвой в 20 раз выше, чем в последующие 45 минут и в 266 раз выше по сравнению с предравновесным периодом.

Закономерности изменения скоростей поглощения свинца почвой из растворов объясняются основными законами химической кинетики. В начальные моменты взаимодействия почвы с раствором на поверхности твердой фазы присутствует большое число разнообразных вакантных центров поглощения различной природы. С увеличением времени контакта фаз количество этих позиций постепенно уменьшается по мере связывания их ионами свинца. Одновременно в растворе уменьшается равновесная концентрация ионов свинца в результате их поглощения почвой. Таким образом, снижение скорости поглощения металла почвой из раствора со временем в первую очередь происходит из-за заполнения центров поглощения, а также вследствие уменьшения концентрации реагирующих веществ. Некоторые авторы отмечают возможную роль изменения природы поглотительных центров поверхности твердой фазы, а также роль диффузии при определении скорости поглощения металлов почвами⁷.

В ходе исследования динамики поглощения свинца почвами параллельно проводили определение изменений величины рН.

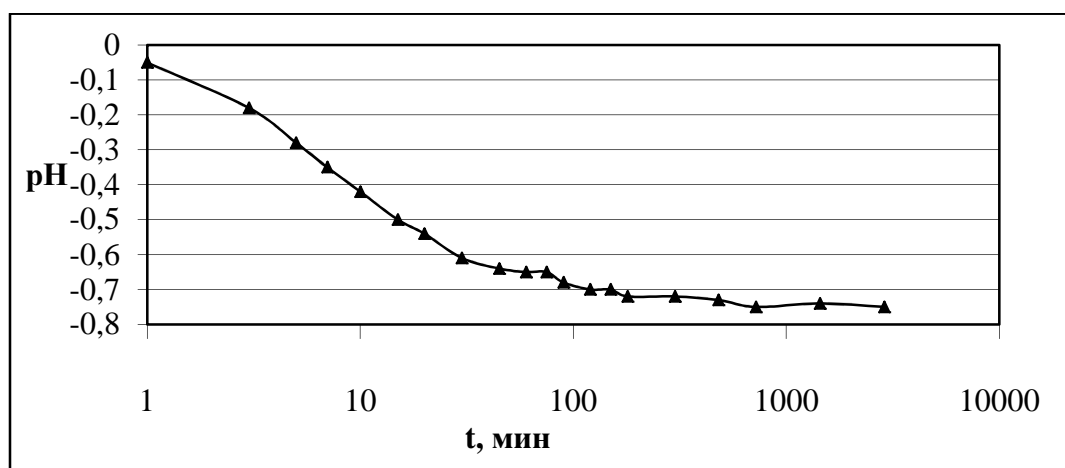


Рис. 2. Динамика изменения рН в процессе поглощения свинца почвой

Как видно на рисунке 2, при поглощении свинца почвой в зависимости от времени, рН растворов снижается. Это позволяет сделать заключение о том, что при загрязнении почв соединениями свинца экологическая обстановка в почвенном профиле ухудшается не только из-за присутствия токсичных ионов металла, но и из-за подкисления почвенного

раствора. Наиболее резкое снижение рН наблюдается в первые 15 минут взаимодействия почвы с раствором, период 15 минут до 1 часа характеризуется более плавным изменением рН.

Выделение преобладающего механизма поглощения свинца на поверхности твердой фазы может выполняться исходя из следующих закономерностей. Поглощение свинца по механизму катионного обмена, т.е. на участках поверхности, имеющих постоянный отрицательный заряд вследствие изоморфных замещений катионов кристаллической решетки катионами более низкой валентности, описывается линейной изотермой поглощения и характеризуется: высокой положительной степенью зависимости емкости поглощения твердой фазы от концентрации металлов в водном растворе; и слабой зависимостью от рН условий среды. Поглощение свинца по механизму поверхностного комплексообразования, т.е. связывание ионов на центрах поглощения поверхности, возникающих вследствие процессов протонирования и диссоциации протонов, характеризуется высокой положительной степенью зависимости от рН и слабой зависимостью от ионной силы раствора⁹.

Преимущественно линейный характер изотерм поглощения свинца почвой в экспериментах с постоянным значением рН и при различной концентрации растворов, а также увеличение поглощательной емкости почвы при возрастании значений рН среды (рис. 3) позволяют заключить, что поглощение свинца исследуемой почвой происходит в результате совместного действия, как механизма катионного обмена, так и механизма поверхностного комплексообразования.

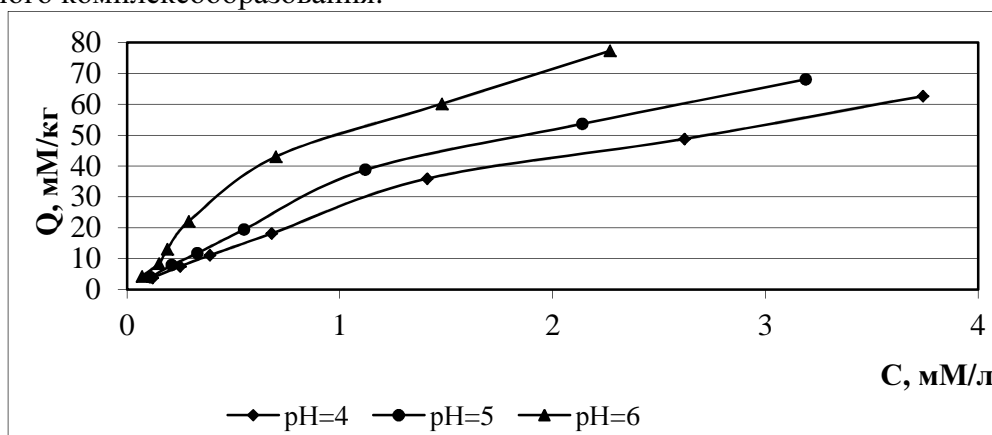


Рис. 3. Изотермы поглощения свинца почвой

Результаты исследования процессов моно- и полиэлементного поглощения ТМ каштановой типичной выщелоченной слабогумусированной среднесуглинистой почвой представлены в виде изотерм поглощения на рисунке. 4.

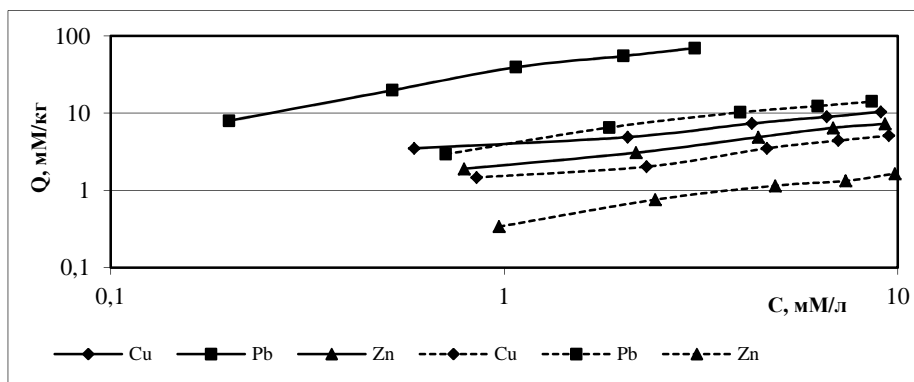


Рис. 4. Изотермы поглощения ТМ почвой при моно- и полиэлементном загрязнении

(— - моноэлементное загрязнение; --- - полиэлементное загрязнение)

Как видно на рисунке 4, при моноэлементном загрязнении выявляются заметные различия в поглощении ТМ почвой. По количеству поглощенного вещества исследуемые элементы можно расположить в следующий убывающий ряд: $Pb > Cu > Zn$. В процессе поглощения почва аккумулирует Pb в 6,5 раз больше, чем Cu, и в 9,5 раз больше, чем Zn. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что с экологической точки зрения более опасным представляется загрязнение почв соединениями цинка, которые проявляют наибольшую подвижность по сравнению с соединениями меди и свинца. Но при этом не следует забывать о том, что свинец относится к ТМ I класса опасности, поэтому представляет значительную экологическую угрозу для окружающей среды, даже в концентрациях, меньших, чем медь и цинк.

В условиях полиэлементного загрязнения поглощательная способность почвы резко снижается. Pb поглощается в 5 раз меньше, Cu – в 2 раза, Zn – в 4 раза. Порядок расположения элементов по количеству поглощенного вещества сохраняется прежний: $Pb > Cu > Zn$.

Таким образом, полиэлементное загрязнение почв ТМ представляет собой большую экологическую опасность, чем моноэлементное.

Список литературы:

1. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. - М.: Изд-во МГУ, 1970. - 488 с.
2. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. - М.: Мир, 1989. - 439 с.
3. Караванова Е.И., Шмидт С.Ю. Сорбция водорастворимых соединений меди и цинка лесной подстилкой // Почвоведение. - 2001. - № 9. - С. 1083-1091.
4. Классификация почв России / Составители: Л.Л. Шишов, В.Д. Тонконогов, И.И. Лебедева. - М.: Почвенный институт им. В.В. Докучаева РАСХН, 1997. - 236 с.
5. Малиновский Д.Н. Адсорбция Sr (II), Cd (II) и Pb (II) на четвертичных отложениях Хибинского горного массива // Геохимия. - 2002. - № 4. - С. 426-432.
6. Панин М.С. Формы соединений тяжёлых металлов в почвах средней полосы Восточного Казахстана (фоновый уровень). - Семипалатинск: ГУ "Семей". - 1999. - 329 с.
7. Пинский Д.Л. Ионнообменные процессы в почвах. - Пушкино: ОНТИ ПНЦ РАН, 1997. - 166 с.
8. Садовникова Л. К. Проблемы использования и рекультивации почв, загрязнённых тяжёлыми металлами // Химия в сельском хозяйстве. - 1995. - № 1. - С. 37-38.