

УДК 631.43: 669.018.674

Н. В. Сырчина, В. В. Григорьев

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ПОДВИЖНОСТЬ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВЕННЫХ СИСТЕМАХ

Методом атомно-абсорбционной спектрометрии с помощью спектрофотометра ААС «СПЕКТР-5-4» изучено влияние различных мелиорантов-стабилизаторов (МС) на подвижность Cu, Cd, Zn, Pb в почвенных субстратах. Установлено, что внесение МС в образцы почвы не обеспечивает однозначного эффекта иммобилизации ТМ. К снижению подвижности всех изученных ТМ приводит внесение в почву молотой кремнистой опоки. Внесение в почву извести, лигнина, торфогеля, растворимых сульфидов и фосфатов снижает подвижность Cu, но в той или иной степени увеличивает подвижность Cd, Zn, Pb.

Ключевые слова: подвижность тяжелых металлов в почве, мелиоранты–стабилизаторы, биодоступность тяжелых металлов, иммобилизация тяжелых металлов.

Степень загрязнения растениеводческой продукции токсичными элементами (ТЭ) во многом зависит от того, в какой форме находятся соответствующие элементы в почвенном субстрате. Чем выше подвижность ТЭ (включая ТМ) в почвенных системах, тем более доступными могут быть эти элементы для растений. Для снижения биодоступности ТЭ используют приемы, способствующие иммобилизации поллютантов в форме малорастворимых соединений, малодиссоциирующих комплексов или прочных сорбент-сорбатных структур.

Минеральные элементы не подвергаются биологической деструкции. Ни один из практически применяемых приемов связывания токсичных элементов не может привести к эффективному удалению поллютантов из почвы. Загрязнение ТМ относится к необратимым видам деградации почв. Поскольку эффективных и экономически приемлемых технологий удаления ТМ из загрязненных земель

сельскохозяйственного назначения о сих пор не существует, практическое значение получили технологии связывания ТМ в молодоступные для растений формы. Прочная фиксация ТЭ в почвенной матрице снижает опасность их передачи по цепи почва – растение – животное – пищевой продукт. Поиск экологически безопасных и экономически обоснованных приемов иммобилизации ТМ в почвах представляет большой практический интерес [1].

К снижению подвижности ТМ может привести внесение в почву химических мелиорантов, природных и синтетических сорбентов, соответствующих микробиологических препаратов, а также технологии фиторекультивации [3;5]. В отечественной агрохимии наиболее широкое практическое применение находят способы детоксикации почв, основанные на использовании известковых материалов, органических удобрений, природных сорбентов (цеолиты, глаукониты, опоки и т.п.). В зарубежной практике внимание исследователей сосредоточено на обосновании и продвижении технологий иммобилизации ТМ более широким спектром мелиорантов-стабилизаторов (МС), в число которых включают не только известковые материалы и традиционные агросорбенты, но и фосфаты, сульфиды, оксиды, гидроксиды и др. [10;7;9]. Такой подход вполне обоснован, поскольку различные мелиоранты обладают разной иммобилизирующей способностью по отношению к тем или иным ТМ. Интерес представляют работы, направленные на создание эффективных СМ за счет привития хелатной составляющей на натуральные или синтетические сорбенты [8]. Однако следует учитывать, что создание и внедрение в практику новых, не существующих в природе, МС может привести не только к решению существующих проблем, но и к появлению новых, поскольку внесение МС в почву вызывает глубокие изменения состояния почвенной матрицы.

Большое практическое значение исследований в области снижения биодоступности ТЭ, загрязняющих почвы и чрезвычайная сложность химического состава и внутренней организации почвы, как объекта исследования, обуславли-

вадет необходимость решения широкого спектра задач, включая задачи методического уровня. До настоящего времени не выработано единого подхода к определению надежных критериев биодоступности поллютантов. Возникают серьезные проблемы при определении условий подвижности, а также механизмов и форм связывания ТМ в почвах. Оценка и сопоставление результатов, полученных различными методами, часто вызывает серьезные проблемы и затруднения. Недостаток данных, позволяющих прогнозировать изменение состояния ТМ в почвенной матрице под воздействием различных агрохимических препаратов и материалов, может привести к непредсказуемым экологическим последствиям. Все это обуславливает необходимость проведения дальнейших исследований по оценке влияния различных средств и материалов на подвижность ТМ в почвах.

Цель исследования: провести сравнительную оценку влияния различных МС на подвижность ТМ в почвенном субстрате. Оценить эффективность применения этих материалов для химической рекультивации загрязненных почв.

Для выполнения исследований в качестве МС были использованы следующие материалы:

- кремнистая опока Каменноярского месторождения Астраханской области (натуральный пористый сорбент, обладающий способностью связывать катионы ТМ за счет поверхностных силанольных и силоксановых групп);
- лигнин, отход производства Кировского БХЗ (органический сорбент, связывающий ТМ преимущественно за счет карбоксильных и гидроксильных групп полисахаридных полимеров);
- торфогель (источник гуминовых веществ, связывающий ТМ в прочные комплексы преимущественно за счет карбоксильных и фенольных групп);
- гидрофосфат натрия (связывание ТМ в малорастворимые фосфаты);
- гидроксид кальция (переход ТМ в малорастворимые формы за счет повышения рН).
- сульфид натрия (связывание ТМ в малорастворимые сульфиды).

Образцы почвенного субстрата готовились следующим образом: отобранный с глубины 5–15 агрозем просеивался через сито с размером ячеек 2x2 мм. В подготовленный субстрат вносился раствор, содержащий нитраты Zn, Cd, Cu, Pb из расчета 250 мг каждой соли на 1 кг воздушно сухого почвенного субстрата. Субстрат с добавкой солей перемешивался с помощью роторного смесителя, увлажнялся до 70%, вновь перемешивался и выдерживался в термостатируемых условиях в течение 48 часов при температуре 25°C.

Общие агрохимические характеристики отобранного для выполнения исследований агрозема представлены в таблице 1.

Таблица 1

Агрохимические характеристики агрозема

Показатели, размерность	Значение	Метод анализа
pH _{сол.} , ед. pH	4,5±0,1	ГОСТ 26483-85
P ₂ O ₅ (подв.), мг/кг	1260,0±63,0	ГОСТ 54650-2011
K ₂ O (подв.), мг/кг	176±37	ГОСТ 54650-2011
Нитраты, мг/кг	14,7±1,2	ГОСТ 26489-85
Орг. в-во, %	5,8±0,5	ГОСТ 26213-91
Гумус, %	4,4±0,5	ГОСТ 26213-91(метод И.В. Тюрина в модификации ЦИНАО)
Гранулометрический состав	Легкий суглинок	ГОСТ 12536-2014

Субстрат с добавкой солей ТМ делился на отдельные образцы, в каждый из которых вносился один из мелиорантов–стабилизаторов (табл. 2). Каждый образец перемешивался с помощью роторного смесителя и помещался в пластиковый контейнер, в котором выдерживался в открытом состоянии 48 часов при температуре 25°C. Затем из каждого контейнера отбирались пробы субстрата, высушивались до воздушно сухого состояния и использовались для приготовления вытяжки. Содержание ТМ определялось методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрофотометре ААС «СПЕКТР-5-4», согласно ФР.1.31.2012.13573. Результаты анализа подвергались статистической обработке

по общепринятым формулам в программе «Microsoft Excel». Полученные в ходе эксперимента результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2

**Содержание ТМ в почвенном субстрате с добавками
мелиорантов–стабилизаторов**

Состав образца	Содержание ТМ, мг/кг			
	Zn	Pb	Cd	Cu
	Валовое содержание ТМ, мг/кг			
Субстрат без добавок ТМ и без добавок мелиорантов–стабилизаторов	84±28	7,9±1,7	0,11±0,03	9,9±2,3
Субстрат с добавкой ТМ (0,25 г/кг) и без добавок мелиорантов	320±106	240±50	250±63	248±57
	Содержание подвижных форм ТМ, мг/кг			
Субстрат без мелиорантов–стабилизаторов	95±31	5,8±1,2	10,6±2,7	1,9±0,4
Субстрат + опока (гранулы 1...0,25 мм), 5,0 г/кг	79±26	5,5±1,2	6,0±1,5	0,47±0,13
Субстрат + известь (Ca(OH) х.ч.), 5,0 г/кг	118±39	7,8±1,6	15,1±3,8	1,34±0,31
Субстрат + торфогель, 1,0 г/кг (в пересчете на сухое вещество)	108±36	7,4±1,5	15,8±3,9	0,86±0,19
Субстрат + лигнин, 1,0 г/кг	102±34	8,0±1,7	15,8±3,9	0,86±0,19
Субстрат + сульфид натрия, 0,05г/кг	99±33	6,3±1,3	15,8±3,9	1,01±0,23
Субстрат + гидрофосфат натрия, 0,05г/кг	97±32	6,0±1,3	14,2±3,6	0,92±0,21

Полученные результаты показывают, что внесение нитратов ТМ в почву приводит к быстрому переходу соответствующих катионов из почвенных растворов в связанное состояние (табл.2). Наиболее существенно снижается подвижность катионов Cu^{2+} . Уже через двое суток после внесения в субстрат раствора $Cu(NO_3)_2$ в подвижной форме остается менее 1% меди. Заметно уменьшается содержание подвижных форм свинца (до 2,5%) и кадмия (до 4,2%). Содержание подвижных форм цинка находится на самом высоком уровне и достигает 30%. Интенсивный переход катионов меди в связанное состояние может быть обусловлен способностью этого металла давать ряд малорастворимых соедине-

ний с почвенными анионами (карбонатами, фосфатами, сульфатами, сульфидами), а также образовывать устойчивые комплексы с гуминовыми веществами [2, 6].

Внесение в субстрат МС приводит к существенному изменению подвижность ТМ, причем только в случае использования сорбента (кремнистой опоки) уменьшается подвижности всех ТМ. Существеннее всего снижается содержание подвижных форм меди (в 4 раза). Содержание подвижных форм Cd уменьшается на 40%. Подвижность Zn и особенно Pb уменьшается весьма незначительно.

Дробленая опока оказывает влияние не только на содержание подвижных форм ТМ в почвенном субстрате, но и затрудняет извлечение кислоторастворимых форм. Прочная сорбция ТМ тонкопористой структурой кремнистой опоки обуславливает получение заниженных результатов химического анализа по ФР.1.31.2012.13573. Согласно полученным в ходе исследований данным, валовое (точнее, извлекаемое горячей азотной кислотой) содержание Zn в почвенном субстрате, не содержащем опоки, составляет 320 мг/кг, а в субстрате с добавкой опоки – 210 мг/кг ($\Delta X = 70$).

Все остальные мелиоранты–стабилизаторы, включая известь, способствуют снижению подвижности Cu и увеличению содержания подвижных форм других ТМ. Увеличение подвижности Zn, Cd, Pb в присутствии извести может быть обусловлено процессами образования устойчивых комплексов этих катионов с гуминовыми веществами (фульвокислотами), содержащимися в почвенном субстрате, и переходом этих комплексов в более растворимую форму при повышенных значениях pH [4]. В отличие от других ТМ, константа диссоциации $\text{Cu}(\text{OH})_2$ имеет самое низкое значение (ниже соответствующих констант других катионов на 2-4 порядка), что способствует смещению равновесия «гидроксид \leftrightarrow гуминовый комплекс» влево, т. е. катионы Cu^{2+} в присутствии извести остаются в связанном состоянии.

Внесение в почву лигнина и торфогеля (источники различных гуминовых веществ) также приводит к увеличению подвижности Zn, Cd, Pb и снижению подвижности Cu. Возможно, это обусловлено тем, что медь иммобилизуется малорастворимыми гуминовыми кислотами, в то время как остальные катионы образуют более растворимые комплексы с фульвокислотами.

Добавка в почву сульфидов и фосфатов приводит к незначительным изменениям подвижности ТМ.

Выводы: Выполненные исследования показывают, что к эффективной иммобилизации ТМ в почвенных системах приводит только использование соответствующих сорбентов. Внесение в почвы химических мелиорантов и источников гуминовых веществ не обеспечивает однозначного иммобилизующего эффекта. Прогнозирование возможных последствий от внесения в почвы различных агрохимических материалов представляет чрезвычайно трудную задачу, что обусловлено большой сложностью почвенной матрицы и недостаточной изученностью механизмов мобилизации и иммобилизации ТМ под влиянием различных факторов. Организация систематических исследований, направленных на выявление влияния различных агрохимических материалов и препаратов на состояние ТМ в почвах, имеет большое практическое значение.

Список литературы

1. Дубовик В. А. Приемы и механизм снижения загрязнения почв // Садоводство и виноградарство. 2011. № 6. С. 11–12.
2. Дубина А. А., Цветкова Н. Н. Уровень содержания и особенности распределения меди в почвах лесных биогеоценозов Присамарского стационара // Вісник Дніпропетровського університету. Біологія, екологія. 2009. № 17. С. 57–64.
3. Ларионов Г. А. Система мероприятий по снижению содержания тяжелых металлов в цепи: почва-растение-животное-продукция: дис. ... д-ра биол. наук. Чебоксары, 2005. 338 с.
4. Маркина Е. О., Григорьев В. В., Сырчина Н. В. Влияние различных добавок на подвижность тяжелых металлов в почвах // Экология родного края: проблемы и пути решения: сб. материалов Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием. 2016. С. 87–90.

5. *Минкина Т. М.* Соединения тяжелых металлов в почвах Нижнего Дона, их трансформация под влиянием природных и антропогенных факторов: дис. ...д-ра биол. наук. Ростов н/Д, 2008. 483 с.

6. *Семенов А. А.* Влияние гуминовых кислот на устойчивость растений и микроорганизмов к воздействию тяжелых металлов: дис. ... канд. биол. наук. М., 2009. 132 с.

7. *Bolan N., Kunhikrishnan A., Thangarajan R., Kumpiene J., Park J., Makino T., Kirkham M. B., Scheckel K.* Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils--to mobilize or to immobilize? // *J Hazard Mater.* 2014 Feb 15;266:141-66. doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.12.018. Epub 2013 Dec. 21.

8. *Brown, Loren C.* "Immobilization of Heavy Metals in Contaminated Soils and Sludge Using Organoclay" (2013). Electronic Theses and Dissertations. P. 1178.

9. *Mohammad Jamal Khan, Muhammad Tahir Azeem , Muhammad Tariq Jan and Sajida Perveen.* Effect of amendments on chemical immobilization of heavy metals in sugar mill contaminated soils // *Soil Environ.* 31(1): 55-66, 2012.

10. *Querol X., Alastuey A., Moreno N., Alvarez-Ayuso E., García-Sánchez A., Cama J., Ayora C., Simón M.* Immobilization of heavy metals in polluted soils by the addition of zeolitic material synthesized from coal fly ash // *Chemosphere.* 2006 Jan;62(2):171-80. Epub 2005 Jul 21.

ГРИГОРЬЕВ Владимир Вячеславович – аспирант, кафедра экологии и природопользования, институт химии и экологии, Вятский государственный университет. 610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

E-mail: rastafury@mail.ru

СЫРЧИНА Надежда Викторовна – кандидат химических наук, доцент кафедры фундаментальной химии и методики обучения химии, Вятский государственный университет. 610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

E-mail: nvms1956@mail.ru