

ФОРМЫ И ТРАНСФОРМАЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ СВИНЦА И КАДМИЯ В РАЗНЫХ ТИПАХ ПОЧВ

Н.А.Черных, Прасанна Джагат

*Экологический факультет, Российский университет дружбы народов,
Подольское шоссе, 8/5, 113093, Москва, Россия*

Изучены формы соединений свинца и кадмия в разных типах почв. Показано, что подвижность тяжелых металлов в почве обусловлена химическими свойствами элементов и комплексом почвенно-экологических факторов. Получены закономерности распределения свинца и кадмия по профилю различных по свойствам почв.

В связи с постоянным ростом темпов химического воздействия человека на биосферу весьма актуальными в настоящее время стали вопросы локального, регионального и глобального загрязнения природной среды многими токсичными веществами, в том числе тяжелыми металлами. Свинец и кадмий принадлежат к числу приоритетных загрязняющих веществ и в соответствии с ГОСТ 17.4.1.02-83 относятся к первому классу опасности, что связано как со свойствами самих элементов, так и с большим разнообразием их источников и высокой интенсивностью поступления в экосистемы.

Значительная доля веществ, загрязняющих окружающую среду, попадает в почву, которая служит мощным их аккумулятором и практически не теряет со временем. Особенно прочно фиксируют тяжелые металлы и многие неметаллы верхние гумуссодержащие горизонты, то есть наиболее плодородный слой. При этом загрязненная почва становится вторичным источником загрязнения приземного воздуха и природных вод, что приводит к потере качества питьевых вод, поступлению значительных количеств элементов в организмы животных и человека. В то же время почвы подверженных загрязнению территорий часто служат базой для производства сельскохозяйственной продукции. На таких почвах неизбежна интенсивная транслокация металлов из почвы в растения, что приводит к снижению не только урожаев сельскохозяйственных культур, но и качества получаемой продукции.

Изучение состояния тяжелых металлов (уровней содержания и форм соединений) и выявления региональных особенностей трансформации их соединений проведено в трех разных типах почв — дерново-подзолистой (Московская область), черноземе типичном (Курская область) и красноземе (Западная Грузия — Аджария). Химическая характеристика почв приведена в табл. 1.

Дерново-подзолистая среднесуглинистая почва (Московская область). Пробы отбирали в южной части Московской области (зона смешанных лесов европейской части России). Растительность представлена смешанными лесами, состоящими из ели, березы, осины. Почвообразующая порода — морена Днепровского оледенения, которая перекрыта безвалунными суглинками и глинами. Среди почв дерново-подзолистого типа преобладают слабо- и среднеподзолистые, по механическому составу относящиеся к средним суглинкам.

Чернозем типичный (Курская область). Район отбора проб расположен в зоне луговых степей. Растительность представлена травами — злаками, осоками, разнотравьем, бобовыми. Почвообразующая порода — лессовидный

суглинок. По механическому составу изучаемые почвы относятся к тяжело-суглинистым.

Т а б л и ц а 1

Химическая характеристика верхних горизонтов (А) почв

Почва	рН		Гумус, %	Поглощенные основания	Обменная кислотность	Гидролитическая кислотность	ЕКО
	H ₂ O	KCl					
Дерново- подзолистая	4,7	4,2	1,7	2,6	0,62	4,71	10,8
Чернозем типичный	6,8	5,7	8,6	32,0	0,20	—	48,5
Краснозем	4,4	3,6	7,3	3,8	1,6	25,2	16,2

Краснозем. Изучаемый район — территория Аджарии (Западная Грузия), северо-восточнее г. Батуми (зона влажных субтропиков). Растительность представлена лесами колхидского типа с преобладанием дуба, граба, бука, ивы и каштана. В подлеске — кустарники и лианы. Почвообразующая порода — обогащенная полуторными окислами железа кора выветривания андезитово-базальтовых порфиритов. По механическому составу изучаемые почвы относятся к тяжелосуглинистым.

Определение содержания металлов в почвах проводили по методикам, разработанным на кафедре химии почв факультета почвоведения МГУ и ЦИНАО [1, 2] пламенным вариантом атомно-абсорбционного метода.

Формы соединений свинца и кадмия в почвах определяли, используя следующие экстрагенты: 1 н раствор HNO₃, ацетатно-аммонийный буферный раствор с рН 4,8, 1 н раствор Ca(NO₃)₂ и бидистиллированную воду. Соотношение почва:экстрагент — 1:10. Водную вытяжку фильтровали через мембранный фильтр «Синпор», концентрировали на водяной бане в кварцевых чашках, остаток растворяли в 5 мл 0,5 н раствора HNO₃ при нагревании.

Знание форм соединений металлов в почве имеет большое значение в изучении их поведения в различных компонентах биосферы, в разработке приемов и методов снижения его фитотоксичности и восстановления плодородия загрязненных почв.

Трансформация соединений тяжелых металлов в почве и потребление их растениями является сложной функцией, зависящей от многих переменных: состава почвы, свойств самих металлов, почвенно-экологических условий роста и развития растений.

По доступности металлов растениям выделяют три группы соединений [3]:

1 — мобильные соединения, непосредственный резерв питания растений. К ним относятся водорастворимые, ионно-обменные, подвижные формы;

2 — потенциальный резерв, к которому относят прочнофиксированные соединения, требующие энергии активации для перевода в первую группу;

3 — стратегический резерв — формы соединений, недоступные для растений без разрушения сорбента.

После поступления металлов почва проявляет свои буферные свойства, переводя водорастворимые соединения металлов в труднорастворимые формы, а труднорастворимые — в более мобильные, то есть прослеживается конвергенция поступающих соединений элементов, их превращение в формы, свойственные самой почве конкретного состава и свойств. Однако буферная

способность почвы не беспредельна, и с возрастанием экзогенных концентраций элементов постепенно увеличивается количество и тех форм, в которых они попадают в почву.

Возможные пути трансформации тяжелых металлов можно наметить, используя литературные сведения о химической устойчивости индивидуальных соединений металлов, информацию по изучению взаимодействия элементов с разными компонентами почв. Почвы — это сложные природные гетерогенные и полидисперсные системы, в которых одновременно происходит ряд взаимосвязанных процессов на разных компонентах почвенного комплекса. Выделение одного из них нарушает природное равновесие системы, но полученные результаты позволяют приближенно интерпретировать состояние металлов в реальных почвах.

Попадая в почву с пылью промышленных предприятий, автодорог, осадками сточных вод, удобрениями, соединения тяжелых металлов подвергаются изменениям под действием физико-химических и биологических факторов. Скорость и степень растворения будут зависеть как от свойств соединений, так и от процессов, протекающих в почве. В конечном счете содержание металлов в почвенном растворе приближается к термодинамическому равновесию с природными почвенными органическими и минеральными компонентами.

Водорастворимые соединения металлов в почвах. Большой интерес и значение при изучении форм соединений металлов в почве представляет их равновесная концентрация в водной вытяжке. Водорастворимые соединения металлов являются наиболее токсичными для растений; именно эта группа соединений поглощается растениями в первую очередь.

Состояние равновесия в системе твердая фаза—раствор определяют в основном сорбционные процессы, характер и направленность которых зависят от состава и свойств почвы. Влияние свойств почвы на подвижность тяжелых металлов и их переход в водную вытяжку подтверждают различные количества водорастворимых соединений свинца и кадмия, переходящие из разных почв (рис. 1).

Наименьшее количество водорастворимых соединений свинца и кадмия содержит чернозем — 0,04% от валового содержания свинца и 1,8% от валового содержания кадмия. Уровни содержания водорастворимых соединений свинца в дерново-подзолистой почве и красноземе одинаковы — 0,32%. Для кадмия содержание данных форм в красноземе несколько выше, чем в дерново-подзолистой почве — соответственно 12,3 и 7,7% от общего содержания в почвах.

Уровень концентрации тяжелых металлов в водном экстракте, находящемся в равновесии с твердой фазой почвы, может дать ответ: находятся ли металлы в почве в виде самостоятельных твердофазных соединений (оксиды, гидроксиды, карбонаты, фосфаты и др.), либо металлы не образуют отдельных твердых фаз осадков, а адсорбированы основными почвенными компонентами (минералами, гумусом, оксидами и гидроксидами Fe, Al, Mn). В первом случае уровень концентрации будет определяться равновесием реакции осаждения-растворения труднорастворимого соединения и соответствовать растворимости этого соединения. Так как в большинстве случаев растворы недосыщены по отношению к труднорастворимым соединениям, концентрация тяжелых металлов в водной вытяжке будет определяться адсорбционно-десорбционным равновесием, которое включает множество элементарных равновесий: обратимый ионный обмен между тяжелыми металлами и катионами поглощающего комплекса (неспецифическая адсорбция) и целый набор реакций комплексообразования катионов металлов с донорными груп-

пами почвенных компонентов (специфическая адсорбция). При этом по литературным данным, механизм специфического поглощения свойственен свинцу в большей степени, чем кадмию.

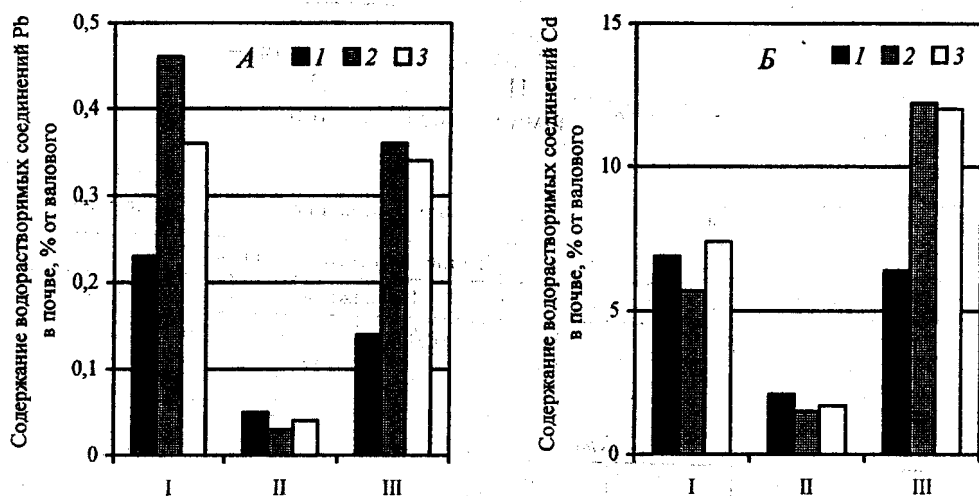


Рис. 1. Содержание водорастворимых соединений свинца (А) и кадмия (Б) в почве:

I — дерново-подзолистая почва, II — чернозем типичный, III — краснозем;
1, 2, 3 — пробоотборные площадки

Обменные, подвижные и кислоторастворимые соединения металлов в почвах. Изучение процессов трансформации тяжелых металлов в почвах требует определения различных форм их соединений. Содержание той или иной группы соединений металла и соотношение между разными группами обусловлено прежде всего свойствами почв и свойствами самого элемента.

Подвижность свинца и кадмия в почве в значительной степени обусловлена реакцией почвенного раствора. Увеличение кислотности влечет переход слаборастворимых солей металлов в более растворимые кислые соли. Кроме того, при подкислении уменьшается устойчивость металло-гумусовых комплексов. Значение pH почвенного раствора — один из наиболее важных параметров, определяющих величину сорбции ионов тяжелых металлов почвой.

При уменьшении pH увеличивается растворимость соединений свинца и кадмия, а следовательно и их подвижность в системе твердая фаза—почвенный раствор.

J. Esser и N. Bassam [4], исследуя подвижность кадмия в аэробных почвенных условиях, нашли, что в интервале pH 4-6 подвижность кадмия определяется ионной силой раствора, при pH > 6 ведущую роль приобретает сорбция окислами марганца. Растворимые органические соединения, по мнению авторов, формируют только слабые комплексы с кадмием и влияют на его сорбцию только при pH 8.

Содержание обменных (извлек. 1 н $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$), подвижных (извлек. $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ с pH 4,8) и кислоторастворимых (извлек. 1 н HNO_3) соединений колеблется в зависимости от типа изучаемой почвы: наименьшей подвижностью кадмий и свинец обладают в черноземе (табл. 2).

Содержание кислоторастворимых форм металлов близко к их валовым количествам. 1 н HNO_3 извлекает до 62% свинца и 75% кадмия от общего содержания в почвах. Максимальное содержание свинца, переходящее в 1 н

раствор $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, составляет 17% (краснозем), а кадмия — 22% от валового. Количество свинца, извлекаемое $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ с pH 4,8, для данных почв колеблется между 14,5 и 27,6%, кадмия — между 18,6 и 36,9% от общего.

Таблица 2

Содержание различных форм соединений свинца и кадмия в гумусовом горизонте почв

	Среднее содержание соединений металла						
	Общее, мг/кг	Кислоторастворимые		Подвижные		Обменные	
		мг/кг	% от общего	мг/кг	% от общего	мг/кг	% от общего
С В И Н Ц							
<i>Дерново-подзолистая почва</i>							
	12,5	7,0	56,0	2,8	22,1	1,6	12,8
<i>Чернозем типичный</i>							
	19,4	9,0	46,5	2,8	14,5	1,1	5,6
<i>Краснозем</i>							
	18,8	11,4	60,4	5,2	27,6	3,0	15,7
HCP _{0,95}	0,9	1,0	—	0,4	—	0,4	—
К А Д М И Й							
<i>Дерново-подзолистая почва</i>							
	0,39	0,26	66,7	0,14	36,9	0,08	19,3
<i>Чернозем типичный</i>							
	0,63	0,34	53,5	0,12	18,6	0,07	10,3
<i>Краснозем</i>							
	0,97	0,68	70,3	0,31	31,9	0,19	19,3
HCP _{0,95}	0,08	0,04	—	0,02	—	0,02	—

Распределение в почвах прочносвязанных соединений тяжелых металлов носит обратный характер по сравнению с распределением подвижных форм. Подтверждается вывод о том, что прочность связи свинца и кадмия с почвами возрастает с уменьшением их кислотности.

Распределение металлов по профилю почв. Процессы распределения валового содержания свинца и кадмия по профилю естественных незагрязненных почв обусловлено содержанием элементов в материнской породе и определяется генезисом, петрохимией и фаціальными различиями материнского субстрата и процессами почвообразования. Помимо этих факторов, содержание металлов в почвенных горизонтах связано с кислотно-основными и окислительно-восстановительными свойствами почвы, гранулометрическим составом, содержанием органического вещества, минеральной частью и др.

Распределение общего содержания свинца и кадмия по профилю изучаемых почв показано на рис. 2 и 3. Для дерново-подзолистой почвы как для свинца, так и для кадмия характерен вынос данных элементов из подзолистого горизонта и накопление в нижележащем иллювиальном горизонте. Таким образом, образуется два максимума содержания элементов в данном типе почвы. Для чернозема характерен один ярко выраженный максимум — верхняя часть гумусового горизонта, хотя и нижняя часть профиля содержит достаточное количество металлов. Закономерности распределения свинца и кад-

мия в красноземе различны в силу обогащенности красноцветной коры выветривания кадмием — она содержит около 1,0 мг/кг Cd. Поэтому для свинца прослеживается один максимум — в гумусовом горизонте, а для кадмия — два: гумусовый горизонт и нижняя часть профиля.

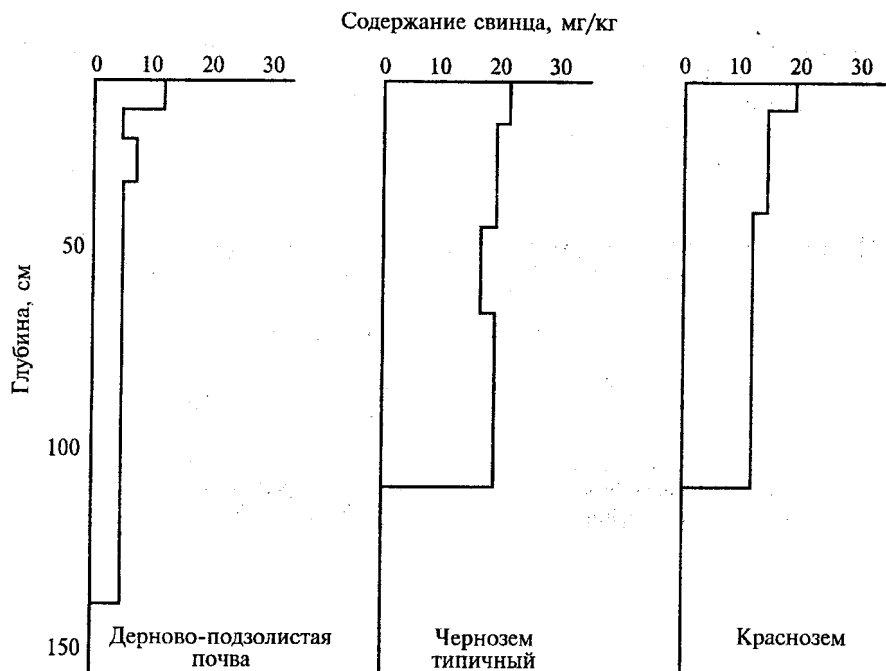


Рис. 2. Распределение свинца по профилю разных типов почв

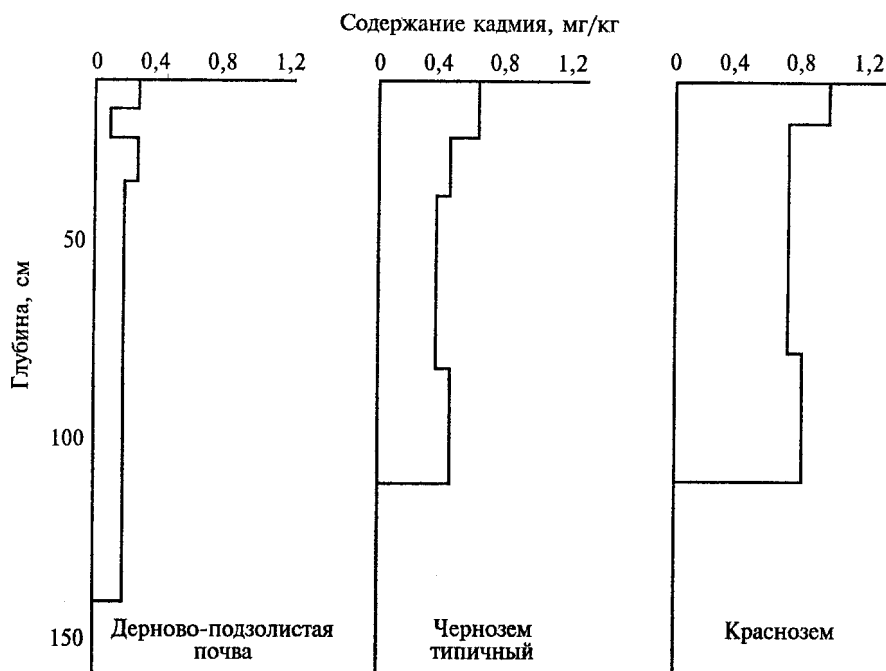


Рис. 3. Распределение кадмия по профилю разных типов почв

ЛИТЕРАТУРА

1. Обухов А.И., Плеханова И.О. Атомно-абсорбционный анализ в почвенно-биологических исследованиях. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1991. — 183 с.
2. Овчаренко М.М., Кузнецов А.В. Сборник методик по определению тяжелых металлов в почвах, тепличных грунтах и продукции растениеводства. — М., 1998. — 97 с.
3. Содержание и формы соединений микроэлементов в почвах / Под ред. Н.Ф. Зырина. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979. — 387 с.
4. Esser J., Bassam N.El. On the mobility of cadmium under aerobic soil conditions // Environ. Pollut. — 1981. — №1. — P. 15-31.

THE FORMS AND TRANSFORMATION OF LEAD AND CADMIUM COMPOUNDS IN DIFFERENT TYPES OF SOIL

N.A.Chernykh, Prasanna Djagat

*Ecological Faculty, Peoples' Friendship Russian University,
Podolskoye shosse, 8/5, 113093, Moscow, Russia*

The forms of lead and cadmium compounds in different types of soil are investigated. It is shown, that the mobility of heavy metals in soil is caused by chemical properties of elements and complex of the soil-ecological factors. The legitimacies of lead and cadmium allocation on various soil profiles are obtained.
