

Высотенко О.А., Кононенко Л.В., Кузенко С.В.

Институт геохимии окружающей среды

ФОРМООБРАЗОВАНИЕ СВИНЦА И ЦИНКА В ЧЕРНОЗЕМНОЙ ПОЧВЕ И ПЕРЕХОД ИХ В РАСТИТЕЛЬНОСТЬ

Представлены результаты исследования иммобилизации свинца и цинка, искусственно внесенных в черноземную почву. Показано влияние динамики мобильных форм Zn и Pb на их вертикальную миграцию и поглощение растительностью. Скорость вертикальной миграции Zn и Pb, так же как и темпы самоочищения ежегодной растительности от них, зависят от степени загрязненности черноземной почвы этими металлами.

Введение

Цинк и свинец, относящиеся к токсичным элементам первой группы гигиенической опасности, являются весьма распространенными техногенными загрязнителями окружающей среды. Детальные исследования поведения этих загрязнителей в компонентах биосферы, в том числе изучение формообразования этих тяжелых металлов (ТМ) техногенного происхождения в почвах и их переход в растения, являются основой объективной оценки экологической опасности загрязнения экосистем ТМ.

Известно, что техногенные ТМ поступают в окружающую среду в формах, не свойственных природным, и подвергаются в почве процессам трансформации, которые приводят к тому, что доля мобильных форм ТМ техногенного происхождения существенно превосходит долю этих форм природных металлов в чистых почвах [1]. Так, например, в черноземной почве в зоне влияния Константиновского свинцово-цинкового металлургического комбината (Донецкая обл.), которая содержит 5000–7200 мг/кг Pb и 15000–21000 мг/кг Zn, доля мобильных форм этих металлов составляет, соответственно, около 30% и 50% [2]. В черноземах Михайловской целины, для сравнения, доля мобильных форм Pb составляет 6,2%, Zn — 8,5% [3].

Для установления динамики иммобилизации свинца и цинка в почвах с разной степенью загрязненности и выяснения ее влияния на миграцию этих металлов нами был поставлен эксперимент с искусственным внесением свинца и цинка в виде растворенных в воде солей в натуральных условиях.

Объекты исследования и методика эксперимента.

Натурные исследования трансформации тяжелых металлов в почве проводились на опытном участке с естественным растительным покровом. Был выбран участок с черноземной почвой (чернозем мощный малогумусный), расположенным около с. Мытница Васильковского района Киевской области. Геохимические характеристики почвы позволяют считать их условно чистыми.

Участки площадью 1 м² были загрязнены свинцом и цинком путем однократного внесения растворов их азотнокислых солей в дозах 11 г/м², 22 г/м² и 45 г/м² почвы в пересчете на металл. Загрязнение осуществлялось путем равномерного распыления растворов нитратов цинка и свинца на поверхность почвы. При внесении загрязнения почвенный покров не нарушался и природное разнотравье на исследуемых участках сохранено, также были выделены контрольные участки почвы.

Отбор почв на полигоне производили ежегодно на протяжении 4 лет после загрязнения из слоя почвы 0–5 см. В этих образцах почв определяли валовое содержание Pb и Zn, а также долю мобильных форм этих металлов, представляющих собой сумму водорастворимой и обменной формы соответствующего металла. Выделение мобильных форм Pb и Zn из почвы проводили 1N раствором ацетата аммония при соотношении массы твердой фазы и объема раствора (Т:Ж) = 1:5. Часть металла, не экстрагируемая этим раствором, рассматривается как необменно сорбированная (фиксированная) форма.

В отдельных образцах почв, отобранных на опытных площадках через 1 и 6 месяцев после внесения загрязнения, было изучено распределение фиксированных форм свинца и цинка между различными компонентами почвенно-поглощающего комплекса. Были выделены формы металлов, сорбированные на поверхности карбонатов и оксидов (с помощью уксусной кислоты и уксуснокислого натрия с $pH=3,5$), связанные с оксидами железа и марганца, связанные с органическим веществом (30% перекись водорода и азотная кислота при соотношении 1:1) и неэкстрагируемые, или остаточные.

Содержание Pb и Zn в образцах почвы и растительности определяли методом атомной абсорбции с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра модели AA-8500 («Nippon Jarrell-Ash», Япония).

Формы нахождения цинка и свинца в черноземной почве.

Соотношение форм нахождения цинка и свинца в черноземной почве, отобранной из слоя 0–5 см на опытной площадке через 30 и 180 суток после их внесения, показано на рис. 1 и 2. Уже через месяц после внесения в водорастворимой форме более 80% металлов в черноземной почве находились в прочно фиксированных формах. Через 6 месяцев после внесения цинка и свинца в дозе 11 г/м^2 доля их мобильных форм существенно уменьшилась.

Распределение цинка и свинца между различными компонентами фиксированных форм со временем меняется (рис. 1, 2). Так, через 30 суток после внесения загрязнителей в верхнем 5-тисантиметровом слое черноземной почвы 2–3% цинка было связано с карбонатами, 41–42% — фиксировалось органическими компонентами почв, около 8% было сорбировано на гидроксидах. Около 30% цинка находились в остаточной труднорастворимой форме. Через 6 месяцев после внесения доля карбонатной формы цинка снизилась до 1,8%, сорбированной на гидроксидах — до 3,6%, доля органической формы практически не изменилась. Более 10% цинка за это время трансформировалось в наиболее прочно фиксированную остаточную форму, доля которой составила 45%. Аналогичные превращения отмечены нами также и для свинца, внесенного в почву, — доля наиболее прочно фиксированной остаточной формы за полгода увеличилась более, чем на 20% (см. рис. 1 и 2).

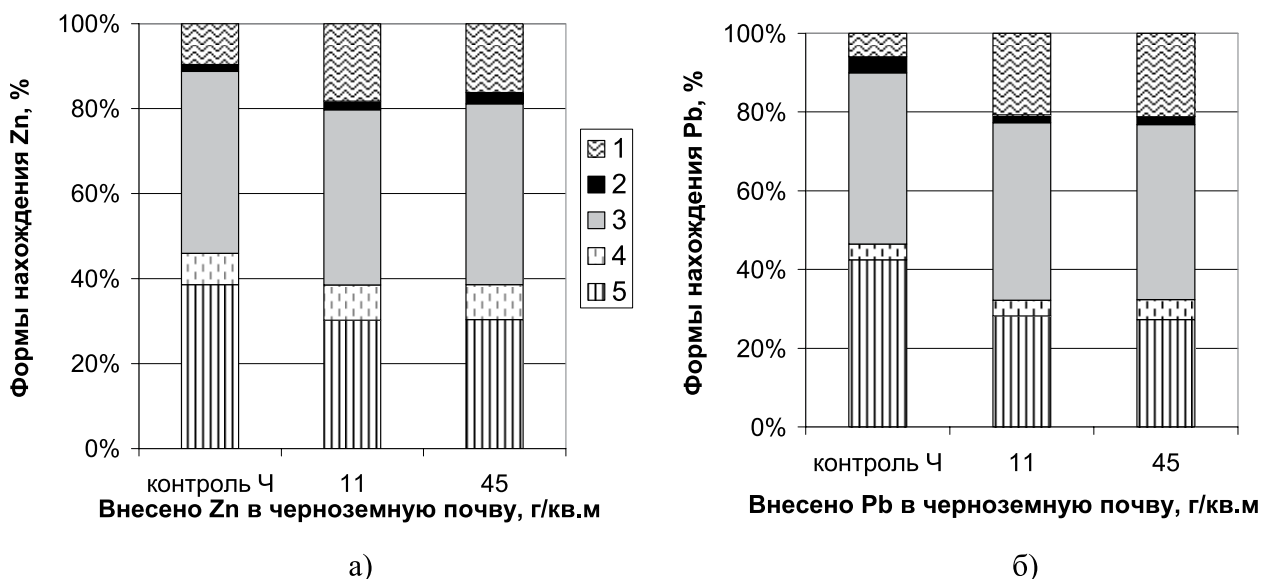


Рис. 1. Соотношение форм нахождения Zn (а) и Pb (б) в черноземной почве через 30 суток после искусственного загрязнения: 1 — обменные, 2 — карбонатные, 3 — органические, 4 — сорбированные на гидроксидах, 5 — труднорастворимые

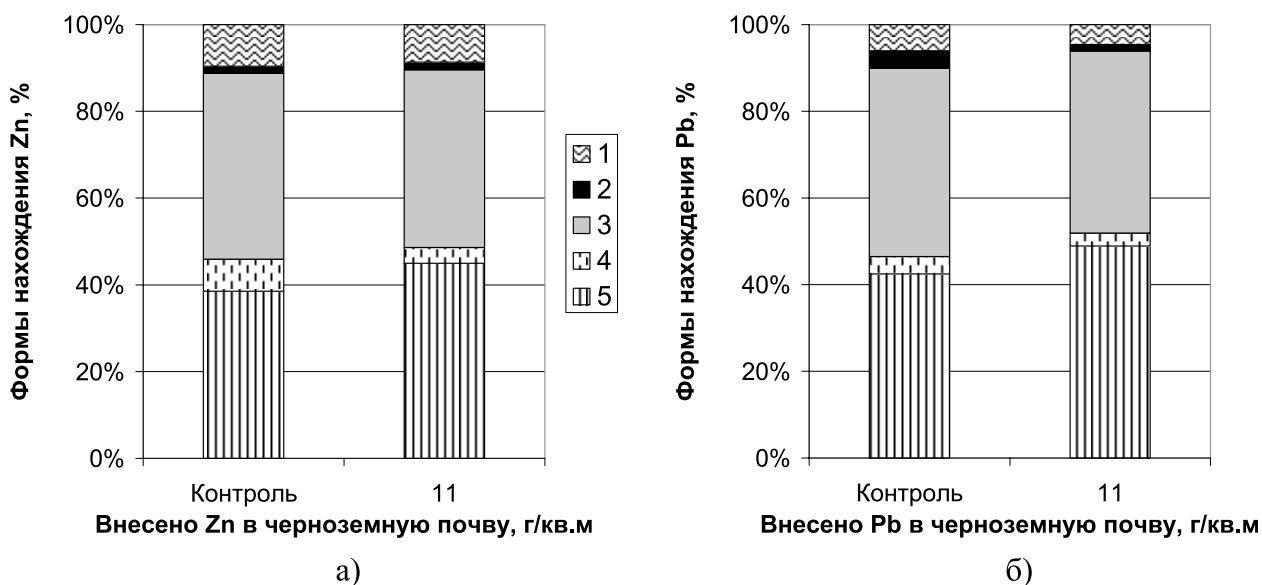


Рис. 2. Соотношение форм нахождения Zn (а) и Pb (б) в черноземной почве (при внесении 11 г/м² металла через 180 суток): 1 — обменные, 2 — карбонатные, 3 — органические, 4 — сорбированные на гидроксидах, 5 — труднорастворимые

Динамика формообразования цинка и свинца в черноземной почве.

Динамика мобильных форм искусственно внесенных Zn и Pb в черноземной почве опытных участков, приведена на рисунке 3, демонстрирующем изменение доли мобильных форм ТМ со временем на протяжении 4 лет. Для построения диаграмм использованы данные по содержанию ТМ и их мобильных форм в образцах почвы, отобранных из слоя 0–5 см, с поправкой на содержание природных ТМ в контрольных образцах.

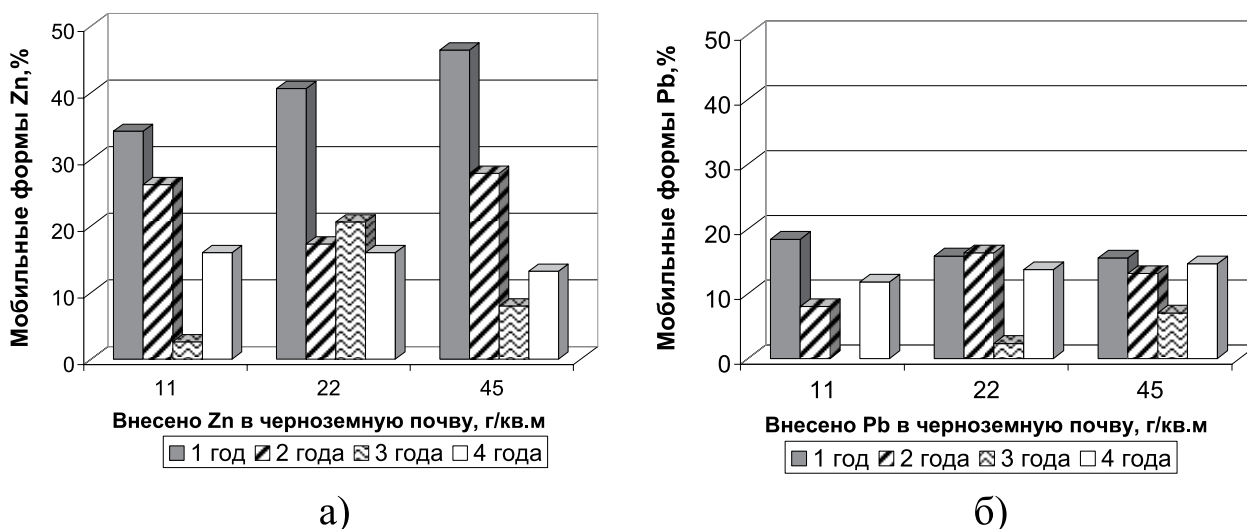


Рис. 3. Динамика мобильных форм искусственно внесенных Zn (а) и Pb (б) в черноземной почве опытного участка (слой 0–5 см)

Для динамики мобильных форм ТМ, внесенных в растворенном состоянии, характерно уменьшение их доли со временем, т.е. их иммобилизация в почве. Для цинка характерно довольно плавное снижение доли мобильных форм со временем. Через два года количество мобильных форм Zn уменьшается почти в два раза (кроме внесения 11 г/м², где уменьшение содержания мобильных форм Zn происходит медленнее), и далее для всех внесений отмечается постепенное снижение доли этих форм.

Иммобилизация свинца в черноземной почве происходит более стремительно, через год после внесения содержание мобильных форм Pb почти в два раза ниже, чем аналогичных форм Zn, и не превышает 20% для всех внесений. Далее происходит очень незначительное снижение доли мобильных форм свинца в почве со временем вследствие его дальнейшей иммобилизации.

Сравнение диаграмм мобильных форм ТМ (рис. 3) демонстрирует зависимость скорости иммобилизации цинка в черноземной почве от степени ее загрязнения: доля мобильной формы Zn в течение первого года после внесения снижается со 100% до 34% при дозе внесения металла 11 мг/м². При более высокой степени загрязненности (45 мг/м²) доля мобильного цинка уменьшается не так существенно — до 46%. Динамика изменения доли мобильной формы свинца в черноземе, в отличие от цинка, практически не зависит от дозы его внесения.

Вертикальная миграция цинка и свинца в черноземной почве.

Для определения вертикального распределения искусственно внесенных цинка и свинца через 3 года после внесения растворов их солей в поверхностный слой опытных площадок были отобраны вертикальные почвенные колонки, из которых были выделены послойные образцы почвы. В послойных образцах почвы (0–5; 5–10; 10–15 и 15–20 см) были определены валовые концентрации ТМ и содержание их мобильных форм. На рисунке 4 приведены диаграммы вертикального распределения Zn, Pb и их мобильных форм в черноземной почве, которое сложилось на протяжении 3-х лет после искусственного внесения.

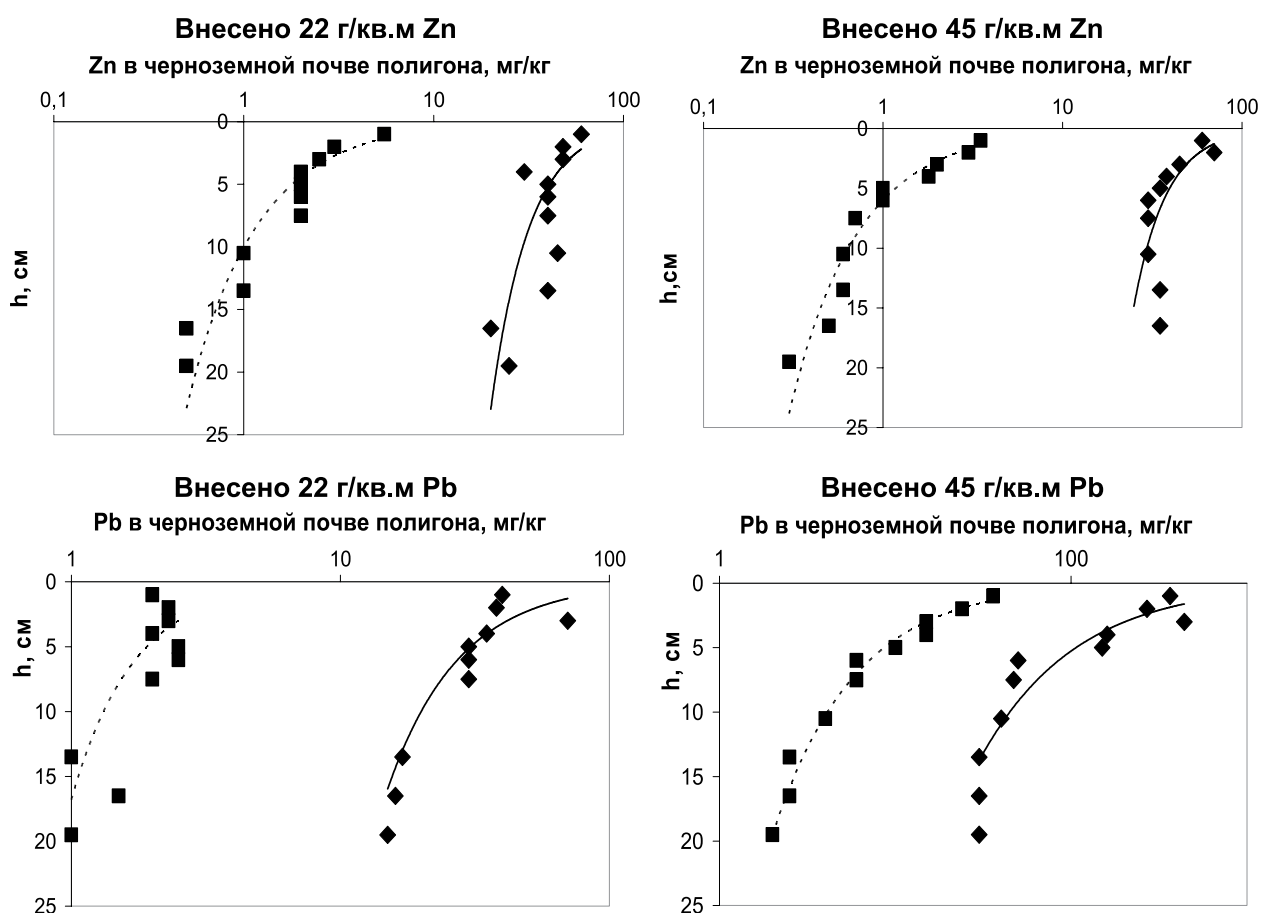


Рис. 4. Вертикальное распределение искусственно внесенных Zn и Pb и их мобильных форм в черноземной почве (полигон, 3 года): ■ — мобильные формы, ◆ — вал

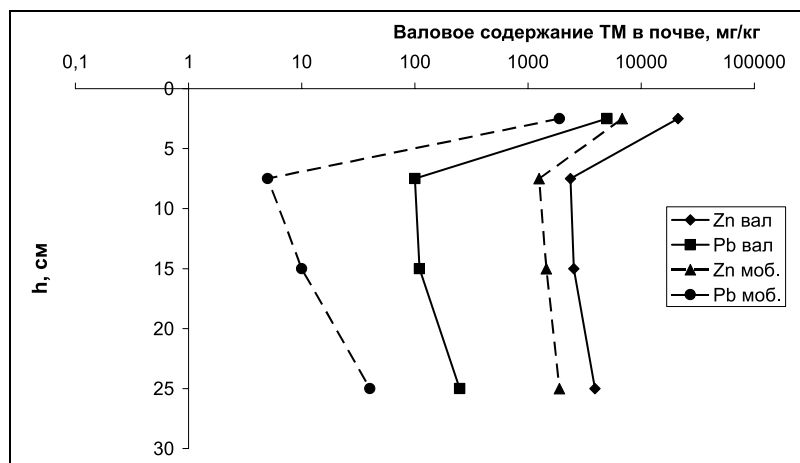


Рис. 5. Вертикальное распределение Zn и Pb и их мобильных форм в техногенно-загрязненной почве

Внесение загрязнителей в растворенном виде обусловило интенсивное заглубление ТМ и их дальнейшую иммобилизацию непосредственно в нижележащих слоях почвы. Поэтому тренды вертикального распределения валовых содержаний ТМ и их мобильных форм практически идентичны (рис. 4). Сравнение диаграмм вертикального распределения ТМ показывает, что вертикальная миграция цинка происходит быстрее, чем миграция свинца, причем скорость вертикальной миграции тем выше, чем больше степень загрязненности почвы цинком. Влияние степени загрязненности черноземной почвы свинцом не столь заметно. Отмеченные особенности вертикальной миграции ТМ согласуются с характером зависимости темпов иммобилизации цинка и свинца в черноземной почве от степени ее загрязнения.

Влияние степени загрязненности черноземной почвы ТМ можно проиллюстрировать также на примере вертикального распределения свинца и цинка в черноземе в зоне влияния Константиновского свинцово-цинкового комбината (рис. 5). В вертикальном разрезе чрезвычайно загрязненной почвы (7,2 г/кг Pb и 21 г/кг Zn) наблюдаются очень высокие содержания Pb и Zn, а также их мобильных форм, вплоть до глубины 30–35 см. При этом содержание Zn и его мобильной формы в слоях почвы от 5–10 см до 30–35 см практически одинаково, а содержания Pb и его мобильной формы увеличивается в этом ряду. Такое вертикальное распределение ТМ свинца и цинка в техногенно загрязненной черноземной почве согласуется с очень высокими содержаниями мобильных форм этих металлов — 16–38% Pb и 32–50% Zn.

Загрязнение растительности цинком и свинцом.

Мобильные формы ТМ обуславливают не только вертикальную миграцию в почве, но и поглощение ТМ растительностью через корневое питание, т.е. их биомиграцию. Корнеобитаемый слой почвы для травяной растительности в основном ограничивается глубиной до 10-15 см, что иллюстрируется фотографией почвенного блока, отобранного на опытной площадке (рис. 6).

Цинк и свинец существенно отличаются по интенсивности их включения в биомиграцию. Цинк относится к элементам, для которых характерно специфическое поглощение растениями из почвы, обусловленное физиологической ролью этого элемента в жизнедеятельности растений. Цинк входит в состав ферментов, принимает участие в формировании рибонуклеиновых кислот, необходим для синтеза хлорофилла. Ферменты, которые содержат Zn, принимают участие в углеводном и фосфатном обмене [4]. Дефицит Zn в почве ведет к угнетению роста растений, скручиванию листьев и т.д. Свинец не имеет особого физиологического значения, он захватывается растениями из почвы вместе с другими микроэлементами, которые находятся в почве.



Рис. 6. Почвенный блок, отобранный на опытной площадке полигона

Для изучения влияния динамики мобильных форм цинка и свинца в черноземной почве на поглощение их растениями проводилось определение загрязненности этими металлами растительности, периодически отбираемой с опытных участков. Для исследования использовали только надземную часть растительности (разнотравье). Причем зеленая масса полностью срезалась с опытного участка, и к следующему отбору надземная часть растений возобновлялась заново. Образцы растений высушивали и измельчали. Навеску сухого вещества (образца) озоляли в муфельной печи при $t=450^{\circ}\text{C}$ и переводили в раствор, в котором определяли концентрацию элементов методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии на приборе АА-8500.

Диаграммы содержания свинца и цинка в растительности с опытных участков приведены на рис. 7. В первые дни после внесения растворенных ТМ растительность обильно поглощала загрязнители. В образцах растительности, отобранных через 30 дней, было отмечено существенное обогащение свинцом — при дозе внесения 11 г/м^2 оно составило два порядка по сравнению с контрольным образцом (рис. 7). Далее наблюдалось постепенное уменьшение загрязненности растительности в течение года, и через 365 сут содержание свинца в растительности уже не превышало фонового. Чрезвычайно высокое обогащение растительности свинцом — до 1450 мг/кг в пересчете на золу, наблюдалось через 30 дней при загрязнении черноземной почвы свинцом 45 г/м^2 . В течение года произошло резкое уменьшение содержания Pb в растительности до 20 мг/кг , далее содержание Pb в растительности постепенно уменьшалось и через три года сравнивалось с контрольным образцом. Такая динамика уменьшения загрязнения растительности свинцом согласуется с динамикой его иммобилизации в почве — резким уменьшением доли мобильных форм в течение первого года после внесения и дальнейшим незначительным ее снижением (рис. 3).

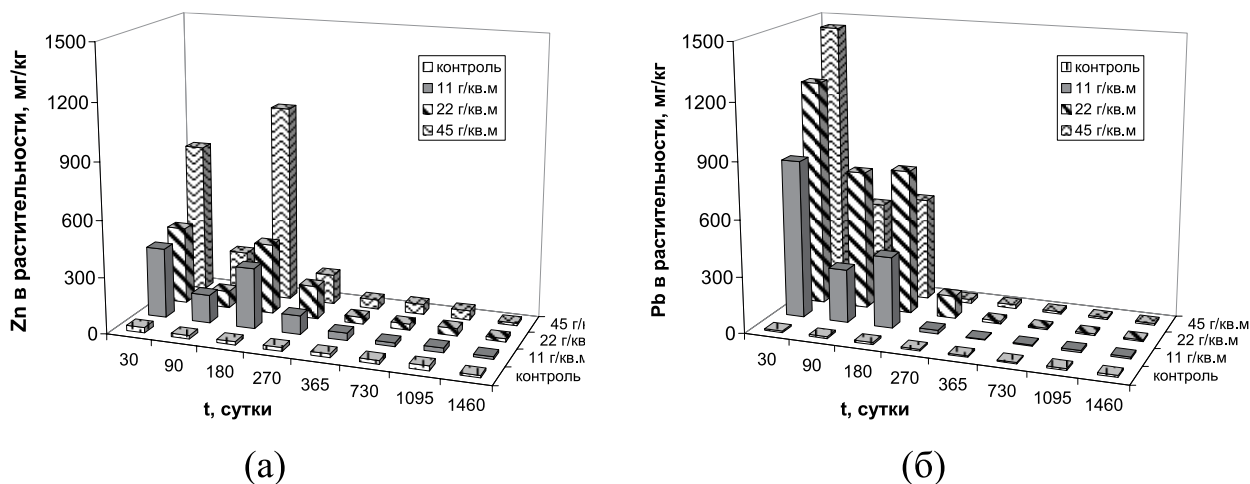


Рис. 7. Динамика загрязненности растительности цинком (а) и свинцом (б) на черноземной почве

Уменьшение загрязненности растительности цинком происходит, в соответствии с трендом его мобильных форм, несколько медленнее, чем в случае свинца. При дозе внесения 11 г/м² через год содержание цинка в растительности превышает фоновое в два раза, через 2 года — достигает фонового. При высокой дозе внесения цинка 45 г/м² повышенное в 2–3 раза содержание цинка сохраняется в течение трех лет после внесения загрязнителя и достигает фонового лишь по прошествии 4 лет.

Таким образом, после интенсивного поглощения растительностью ТМ, внесенных в черноземную почву в растворенном виде, происходит постепенное самоочищение следующих урожаев растительности вследствие иммобилизации ТМ почвой. Темпы самоочищения растительного покрова снижаются с увеличением степени загрязненности почвы ТМ.

Выводы.

1. Иммобилизация, или снижение доли мобильных форм ТМ в черноземной почве со временем, происходит тем эффективней, чем меньше степень загрязненности почвы.

2. Степень загрязнения черноземной почвы цинком оказывает более существенное влияние на скорость его иммобилизации и вертикальной миграции, чем степень загрязнения ее свинцом.

3. Снижение загрязненности растительности ТМ со временем, т.е. самоочищение растительного покрова, происходит в соответствии с динамикой мобильных форм ТМ в почве: загрязненность растений свинцом уменьшилась в течение года практически до фоновых величин, снижение загрязненности цинком происходит значительно медленнее, чем в случае свинца.

4. Темпы самоочищения растительного покрова снижаются с увеличением степени загрязненности почвы ТМ.

1. Жовинский Э.Я., Кураева И.В. Геохимия тяжелых металлов в почвах Украины. К.: Наукова думка, 2002. — 213 с.
2. Висотенко О.О. Вертикальний розподіл важких металів техногенного походження та їх мобільних форм в зоні впливу Костянтинівського свинцево-цинкового комбінату // II Міжнародна науково-практична конференція «Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення». 11–15 вересня 2006 р., м. Алушта, АР Крим — Збірник наукових статей — Том 2. — Харків. — 2006. — С.127–130.
3. Висотенко О.А., Кадошников В.М., Маничев В.И., Бондаренко Г.Н. Тяжелые металлы в почвенном профиле юга Украины // Труды Междунар. конфер. «Современные проблемы загрязнения почв». — Москва: МГУ. — 2004. — С. 35–36.
4. Кураева И.В. Формы нахождения тяжелых металлов в почвах техногенно-загрязненных территорий // Минерал. журн. — 1997. — 19, № 6. — С. 53–57.
5. Ильин В.Б. Тяжелые металлы в системе почва-растения. — Новосибирск: Наука, Сиб.отд-ние — 1994. — 151 с.
6. Свинец в окружающей среде / Отв. ред. Добровольский В.В. — М.: Наука, 1987. — 179 с.

Висотенко О.О., Кононенко Л.В., Кузенко С.В. ФОРМОУТВОРЕННЯ СВИНЦЮ І ЦИНКУ В ЧОРНОЗЕМНОМУ ҐРУНТІ ТА ЇХ ПЕРЕХІД У РОСЛИННІСТЬ

Наведено результати дослідження іммобілізації штучно внесених свинцю і цинку в чорноземному ґрунті. Показано вплив динаміки мобільних форм Zn і Pb на вертикальну міграцію та їх поглинення рослинністю. Швидкість вертикальної міграції Zn і Pb, так само як і темпи самоочищення щорічної рослинності від них, залежать від ступеня забрудненості чорноземного ґрунту цими металами.

Vysotenko O.A., Kononenko L.V., Kuzenko S.V. LEAD AND ZINC SPECIATION IN THE CHERNOZEM SOIL AND THEIR TRANSFER TO VEGETATION

The results of the study of immobilization of lead and zinc artificially contributed to the chernozem soil are presented. The influence of the dynamics of mobile forms of Zn and Pb on the vertical migration and their assimilation by vegetation is shown. The rate of vertical migration of Zn and Pb, as well as the rate of self-purification of the annual vegetation from them depend on the degree of contamination of the chernozem soil.