

**ОХРАНА
ПОЧВ**

УДК 631.41

**ВЛИЯНИЕ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД
НА СОДЕРЖАНИЕ И ФРАКЦИОННЫЙ СОСТАВ ТЯЖЕЛЫХ
МЕТАЛЛОВ В СУПЕСЧАНЫХ ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТЫХ ПОЧВАХ**

© 2001 г. **И. О. Плеханова, О. В. Кленова, Ю. Д. Кутукова**

Факультет почвоведения МГУ им. М.В. Ломоносова

Поступила в редакцию 01.11.99 г.

В остаточной фракции супесчаных дерново-подзолистых почв с осадком сточных вод удерживается 73% от валового содержания Cr, 50-55% Si, Zn, Ni, Pb и 37% Cd. С аморфными и окристаллизованными соединениями железа связано 20-36% от валового содержания Si, Ni, Cr и Pb и 10-15% Zn и Cd. Значительная доля соединений Cd и Zn в почвах с осадками сточных вод (43 и 32% соответственно) удерживается менее прочно и переходит в ацетатно-аммонийную вытяжку. С органическим веществом связано 8; 5 и 4% Pb, Ni и Si, соответственно, и 3; 1.5; 0.9% Cd, Cr и Zn. Показано, что доля растворимых в воде и обменных фракций составляет десятые доли процента от валового содержания Cr и Si, около 1% Zn и от 1.7 до 5.6 - Ni, Cd и Pb. Внесение цеолита и торфа вызывает уменьшение содержания наиболее подвижных фракций на 10-30%.

Использование в сельском хозяйстве осадков городских сточных вод (**ОСВ**) в качестве органического удобрения зачастую приводит к загрязнению почв тяжелыми металлами (ТМ) [3, 5, 6, 8, 17, 21]. Отмечена высокая насыщенность тяжелыми металлами ОСВ таких крупных промышленных городов, как Москва, Санкт-Петербург, Новосибирск (табл. 1). При внесении в почву ОСВ меняется не только общее содержание, но и подвижность, фракционный состав соединений ТМ в почвах. Масштабы этого процесса зависят от дозы внесенного осадка, его состава и химических свойств почв. Имеются сведения о том, что ОСВ являются источником наиболее опасных форм ТМ в почвах - металло-органических соединений. Опасность этих соединений заключается не только в их высокой токсичности, но и в том, что они вовлекаются в биологический круговорот без предварительной трансформации [16]. В других работах показано, что в ОСВ тяжелые металлы находятся в разных формах, причем органическая не всегда преобладает. Например, на долю органической формы Ni приходится около 24%, а на долю карбонатов Ni - 32% [18]. Есть данные, что ТМ, входящие в состав ОСВ, на 90-95% представлены малорастворимыми соединениями - ок-

сидами, гидроксидами, фосфатами, карбонатами, органо-металлическими комплексами [5]. Попадая в почву, соединения ТМ подвергаются значительным изменениям: происходит растворение малорастворимых соединений в пределах их растворимости, адсорбция катионов металлов твердыми фазами почв, образование новых малорастворимых соединений. Некоторыми авторами отмечается увеличение подвижности ТМ при внесении в почву ОСВ [3, 6, 8, 17]. Отличительной особенностью ОСВ как источника загрязнения почв является высокое содержание органического вещества, которое, в зависимости от способа обработки ОСВ, может изменяться от 40 до 80%. Поэтому существенное значение при внесении в почву ОСВ имеет разложение органического вещества и освобождение связанных с ним ТМ, которые взаимодействуют с органическими и минеральными компонентами почв, образуя новые более прочные или, наоборот, более подвижные соединения.

Целью работы с связи с вышеизложенным являлось изучение состояния ТМ, поступающих в почву с ОСВ, и определение роли различных почвенных компонентов в процессах связывания ТМ, а также исследование влияния цеолита и торфа

Таблица 1. Валовое содержание тяжелых металлов в ОСВ крупных городов (мг/кг сухой массы)

Город	Cd	Zn	Cu	Pb	Ni	Cr	Co	источник
Москва	45	1300	200	80	110	600	80	[17]
Санкт-Петербург	17	1250	1350	480	380	740	50	[3]
Новосибирск	66	4800	1500	270	255	2590	-	[6]

Таблица 2. Химические показатели пахотного слоя супесчаных дерново-подзолистых почв с различными дозами ОСВ

Суммарная доза ОСВ, т/га	рН солевой	Гумус, %	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Гидролитическая кислотность	Степень насыщенности основаниями, %	Подвижные	
							P ₂ O ₅	K ⁺
			мг-экв/1001					мг/кг
Без ОСВ	5.5	2.2	4.2	1.0	2.3	66.3	155	90
ОСВ 100	5.8	2.8	4.7	0.6	1.4	75.8	112	75
200	6.0	4.0	6.8	1.0	1.3	86.0	283	102
300	6.4	4.2	6.2	1.1	1.7	80.0	286	100
400	6.4	4.5	6.7	1.3	0.8	90.0	395	140
600	6.9	5.5	8.3	0.7	0.8	90.0	395	140

на подвижность и фракционный состав соединений ТМ в почвах с ОСВ.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования служили супесчаные дерново-подзолистые почвы Балашихинского р-на Московской обл. Источником загрязнения этих почв были ОСВ Люберецкой станции аэрации, которые вносили в качестве органических удобрений в течение 5-10 лет. Почвы используются для выращивания овощных культур и кормовых трав, они отличаются высоким содержанием гумуса: 2.8-5.5%, нейтральной реакцией среды, рН 6.0-6.9, высоко обеспечены основными элементами питания растений (N, P, K). Сопряженно с дозой внесенных ОСВ изменяется содержание органического вещества (местами достигает 5.5-6%), как правило, повышается рН, увеличивается количество обменного Са (табл. 2).

Содержание органического вещества в образцах почв определяли по методу Тюрина со спектрофотометрическим окончанием. Определяли рН, гидролитическую кислотность, а также обменные формы соединений Са и Mg путем вытеснения их 1 Н раствором CH₃COONH₄, содержание подвижных форм фосфора и калия оценивали по методу Кирсанова [1].

Детальное изучение фракционного состава соединений ТМ в почвах с ОСВ, а также в почвах с ОСВ и мелиорантами проводили в условиях вегетационных опытов. Опыты проводили в вегетационных сосудах вместимостью 5 кг в 3-кратной повторности на супесчаной дерново-подзолистой почве, суммарная доза ОСВ в которой составляла 600 т/га (табл. 2). В почву вносили цеолит-клиноптилолит и торф по 250 г на сосуд, что соответствует дозам 100 т/га. Подготовленные к опытам почвы инкубировали в течение 30 дней в увлажненном состоянии, затем отбирали пробы почв для изучения фракционного состава соединений ТМ.

Валовое содержание ТМ в пробах почв определяли методом кислотного разложения смесью плавиковой, азотной и соляной кислот [13], фракционный состав соединений Cd, Zn, Cu, Pb, Cr, Ni - путем последовательного извлечения их фракций из одной навески почвы. Были определены следующие фракции соединений элементов:

1. Водорастворимая, в которой ТМ могут находиться в виде свободных ионов или растворимых комплексов с неорганическими анионами или органическими лигандами.

2. Обменная, представленная катионами ТМ, которые связаны электростатическими силами с различными почвенными компонентами: глинистыми минералами, органическим веществом, оксидами и гидроксидами Al, Fe, Mn, Si. Фракцию выделяли с помощью экстрагирования раствором нейтральной соли - 1 М Ca(NO₃)₂.

3. Специфически адсорбированная, содержащая ТМ, которые удерживаются с помощью ковалентных или координационных связей на глинистых минералах, на поверхностях аморфных осадений алюмосиликатов, кремнезема, оксидов Fe, Al, Mn, а также на поверхностях окристаллизованных осадений оксидов, карбонатов и фосфатов. Специфически адсорбированные ионы освобождаются и замещаются более медленно, чем обменные. Эту фракцию выделяли с помощью ацетатно-аммонийного буфера с рН 4.8. Десорбция происходит вследствие понижения рН равновесного раствора и образования ацетатных и аммиачных комплексов с ионами ТМ.

4. Связанная с органическим веществом. К этой фракции относятся ТМ, образующие комплексы с органическим веществом, которые могут освобождаться при минерализации органического вещества. Фракцию выделяли после разрушения органического вещества почв H₂O₂ при нагревании и последующем экстрагировании ТМ раствором ацетатно-аммонийного буфера с рН 4.8.

Таблица 3. Условия выделения фракций тяжелых металлов из почв

Фракция соединений ТМ	Экстрагент	Соотношение почва : раствор	Время (мин) центрифугирования при 6000 об./мин
Растворимая в воде*	H ₂ O	1 : 10	20
Обменная	1 н Ca(NO ₃) ₂	1 : 10	20
Специфически адсорбированная	CH ₃ COONH ₄ с pH 4.8	1 : 10	20
Связанная с органическим веществом	30% H ₂ O ₂ 2 ч при 85°C, затем CH ₃ COONH ₄ с pH 4.8	1 : 10	20
Связанная с аморфными оксидами и гидроксидами Fe	реактив Тамма	1 : 20	20
Связанная с окристаллизованными оксидами и гидроксидами Fe	реактив Тамма с облучением почвенной суспензии ультрафиолетом, 2 ч	1 : 20	20

* — определена после концентрирования упариванием в 50 раз.

5. Связанная с аморфными оксидами и гидроксидами Fe, к которой относятся металлы, образующие прочные комплексы на поверхности гидратированных оксидов Fe и Mn, частично в эту фракцию входят и соединения ТМ с органическими веществами. Фракцию выделяли с помощью оксалатного буферного раствора с pH 3.2 по методу Тамма, при этом растворяются аморфные и слабокристаллизованные оксиды и гидроксиды Fe, а также ТМ, которые образуют комплексы на их поверхности [4].

6. Связанная с окристаллизованными оксидами и гидроксидами Fe. В эту фракцию входят ТМ, окклюдируемые в их кристаллической структуре. Фракцию выделяли также с помощью оксалатного буферного раствора, но взаимодействие раствора с почвой происходило при облучении почвенной суспензии ультрафиолетом, что обеспечивало растворение не только аморфных и слабокристаллизованных оксидов и гидроксидов Fe, но и сильноокристаллизованных, а также связанных с ними ТМ [4].

7. Остаточная фракция включает металлы, входящие в кристаллические решетки первичных и вторичных минералов почвы. Содержание ТМ в остаточной фракции оценивали по разности между валовым содержанием и суммой выделенных фракций.

Для выделения фракции тяжелых металлов образцы почв встряхивались на ротаторе в течение 1 ч и затем центрифугировались; экстрагенты приведены в табл. 3. Конечное определение ТМ в почвах проводилось атомно-абсорбционным методом в воздушно-ацетиленовом пламени на спектрофотометре фирмы "Perkin Elmer" (модель 403). Для учета неселективного поглощения при определении Pb, Cd и Ni использовали дейтериевый корректор фона [13].

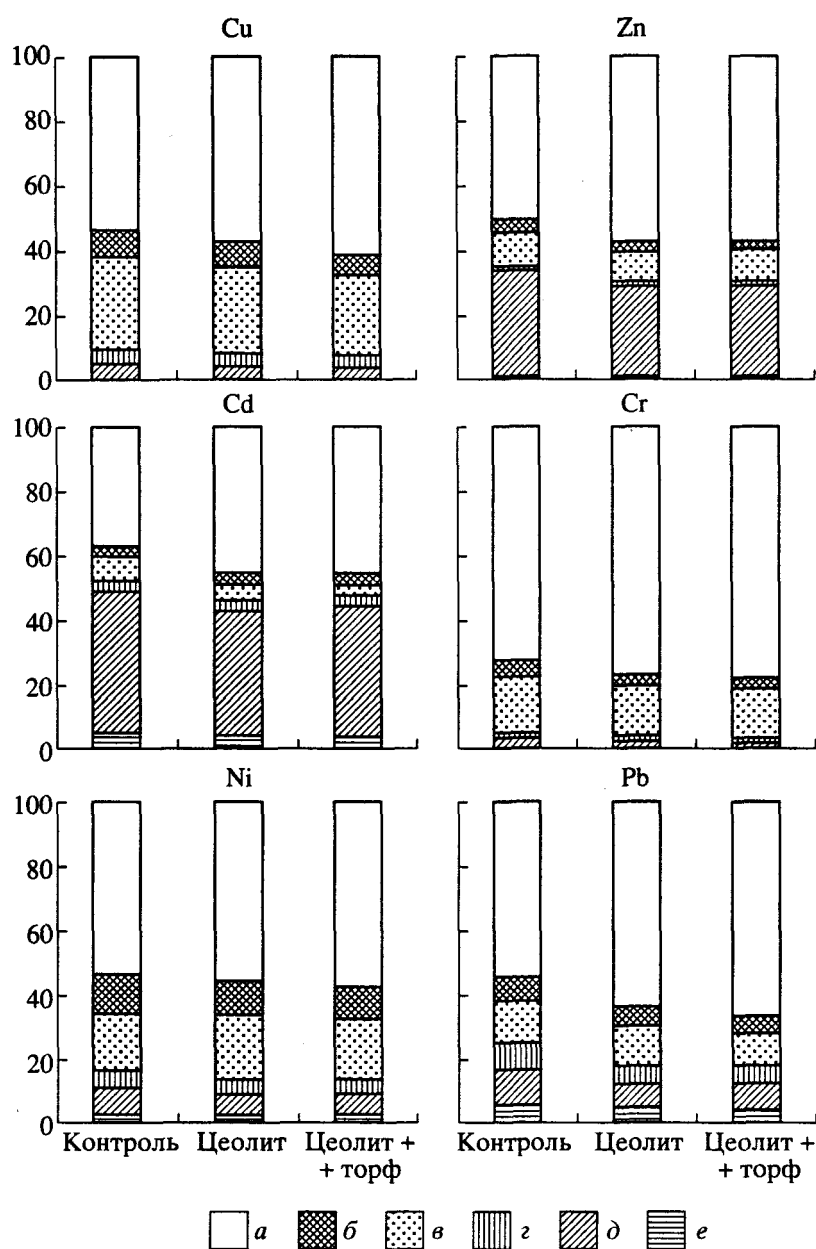
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Распределение ТМ по фракциям почв с ОСВ и мелиорантами показано в табл. 4 и на рисунке. Следует отметить, что значительная часть ТМ удерживается в остаточной фракции, содержание элементов здесь находится в пределах 37-73% для почв без мелиорантов. Это означает, что по способности прочно закрепляться в почве элементы различаются между собой почти в 2 раза. Максимальное содержание в остаточной фракции характерно для Cr, который, по-видимому, наименее подвижен в почвах с ОСВ, а минимальное содержание характерно для Cd, соединения которого характеризуются наибольшей подвижностью. Под действием мелиорантов в остаточной фракции дополнительно удерживается 2-10% от валового содержания элементов в почве. Доля элементов в остаточной фракции (в % от валового содержания) убывает в ряду: Cr > Pb > Cu > Ni > Zn > Cd (табл. 4).

Наименьшее содержание элементов характерно для фракции соединений ТМ, растворимых в воде, которая содержит от 0.02 до 0.5% от валового количества элементов, при этом элементы располагаются в следующий ряд по уменьшению относительного содержания в этой фракции: Ni > Cd > Pb > Zn > Si > Cr. По абсолютному содержанию элементов в этой фракции (табл. 4) выстраивается иной ряд, но он не отражает подвижности элементов в почвах, поскольку не учитывает их запасы (фактор емкости). Под действием мелиорантов содержание растворимых в воде соединений ТМ уменьшается на 25-40% по сравнению с контролем. Следует отметить, что несмотря на высокие уровни загрязнения почв ТМ, значительно превышающие предельно допустимые концентрации (ПДК) (для Cd, Cr, Si) ИЛИ практически равные ПДК (для Zn и Ni), содержание всех элементов в водной вытяжке остается в пределах допустимого для вод уровня. По-видимому,

Таблица 4. Фракционный состав соединений тяжелых металлов в почвах с ОСВ и мелиорантами (над чертой мкМ/кг, под чертой – % от валового содержания)

Вариант	Водорастворимая	Обменная	Специфически адсорбированная	Связанная с органическим веществом	Связанная с аморфным Fe	Связанная с окристаллизованным Fe	Остаточная	Валовое содержание
Фракции соединений меди								
Контроль	2.4	6.3	86.5	77.1	549.1	144.8	1022.0	1888.3
	0.13	0.3	4.6	4.1	29.1	7.7	54.1	100
Цеолит	1.6	4.7	72.4	70.8	544.5	144.8	1147.9	2014.2
	0.08	0.2	3.6	3.5	27	7.2	57	100
Цеолит + торф	1.6	4.7	67.7	61.4	503.5	110.1	1210.9	2077.1
	0.08	0.2	3.3	3	24.2	5.3	58.3	100
Фракции соединений цинка								
Контроль	6.1	39.8	1391.4	39.8	481.7	152.9	2169.7	4281.3
	0.14	0.9	32.5	0.9	11.3	3.6	50.7	100
Цеолит	4.6	35.2	1299.7	38.2	443.4	122.3	2643.7	4587.2
	0.1	0.8	28.3	0.8	9.7	2.7	57.6	100
Цеолит + торф	4.6	33.6	1315.0	52.0	483.2	107.0	2652.9	4648.3
	0.1	0.7	28.3	1.1	10.4	2.3	57.1	100
Фракции соединений кадмия								
Контроль	0.3	2.7	24.9	1.8	4.4	1.8	21.1	56.9
	0.5	4.7	43.8	3.1	7.8	3.1	37.0	100.0
Цеолит	0.2	1.8	21.4	1.8	2.7	1.8	24.7	54.3
	0.33	3.3	39.3	3.3	4.9	3.3	45.6	100
Цеолит + торф	0.2	1.8	22.2	1.8	1.8	1.8	24.9	54.3
	0.3	3.3	41.0	3.3	3.3	3.3	45.9	100.0
Фракции соединений хрома								
Контроль	1.0	3.8	76.9	44.2	519.3	132.7	2107.1	2885.2
	0.03	0.13	2.7	1.5	18	4.6	73	100
Цеолит	0.6	1.9	63.5	40.4	500.1	80.8	2390.3	3077.5
	0.02	0.06	2.1	1.3	16.3	2.6	77.7	100
Цеолит + торф	0.6	1.7	48.1	40.4	461.6	84.6	2305.6	2942.9
	0.02	0.1	1.6	1.4	15.7	2.9	78.3	100.0
Фракции соединений никеля								
Контроль	5.1	15.3	71.6	42.6	153.3	102.2	461.7	851.9
	0.6	1.8	8.4	5.0	18.0	12.0	54.2	100.0
Цеолит	3.4	13.6	54.5*	34.1	170.4	85.2	456.6	817.9
	0.4	1.7	6.7	4.2	20.8	10.4	55.8	100.0
Цеолит + торф	3.4	13.6	56.2	34.1	153.3	85.2	472.0	817.9
	0.4	1.7	6.9	4.2	18.8	10.4	57.7	100.0
Фракции соединений свинца								
Контроль	0.4	9.7	19.3	14.5	24.1	12.1	98.6	178.6
	0.22	5.4	10.8	8.1	13.5	6.8	55.2	100
Цеолит	0.4	7.2	14.5	9.7	24.1	9.7	117.9	183.4
	0.21	3.9	7.9	5.3	13.2	5.3	64.3	100
Цеолит + торф	0.3	7.2	14.5	9.7	19.3	9.7	122.8	183.4
	0.16	3.9	7.9	5.3	10.5	5.3	66.9	100



Распределение по фракциям соединений тяжелых металлов (% от валового) в почвах с осадками сточных вод и мелиорантами. Обозначение фракций: *a* - остаточная; *б* - связанная с окристаллизованными соединениями Fe; *в* - связанная с аморфными соединениями Fe; *г* - связанная с органическим веществом; *д* - специфически адсорбированная; *е* - обменная.

тому, миграция ТМ в почвенно-грунтовые воды в растворимой форме будет ограниченной, однако не исключен перенос загрязненных почвенных частиц по трещинам, ходам корней и почвенных животных, а также вынос в водоемы с поверхностным стоком.

Для исследованных почв характерно невысокое содержание обменно связанных ТМ, их доля составляет 0.1-5.6% от валовых запасов, включая металлы, обменно связанные и с минеральными, и с органическими компонентами почв. При этом наибольшая доля этой фракции отмечалась для

Pb и Cd, а наименьшая - для Cr и Si. В целом ряд элементов по убыванию их относительного содержания & обменной фракции выглядит следующим образом: $Pb > Cd > Ni > Zn > Si > Cr$. Этот ряд отличается от ряда растворимых в воде соединений, поскольку для реакций обмена наиболее важной величиной является, по-видимому, размер иона. Ионы металлов, как правило, могут замещаться на другие ионы той же или близкой величины. Обменные катионы в почвах представлены в основном такими элементами как Ca, Mg, K и Na, а для исследованных почв наибольшее значение в обменных ре-

Таблица 5. Некоторые электрохимические свойства металлов [2,7,11]

Элемент, заряд	Ионный радиус, А	Электроотрицательность, кДж/моль	Ионный потенциал, заряд/радиус	Диаметр гидратированного иона, А	Первая константа устойчивости гидроксокомплекса, lgK
Си ²⁺	0.8	8.4	2.5	6.0	7
Zn ²⁺	0.83-0.74	7.5	2.6	6.0	4.4
Cd ²⁺	1.03-0.99		Не опр.		4.17
Сг ^{3*}	0.64	6.7	4.3	9.0	10.1
Ni ²⁺	0.8-0.7	7.1	2.6	6.0	4.97
Pb ²⁺	1.3-1.2	7.5	1.9	4.5	6.9
Ca ²⁺	1.2-1.1	4.2	1.8	6.0	Не опр.
Mg ²⁺	0.8	5.0	2.5	8.0	»
Fe ³⁺	0.7-0.6	7.9	4.4	6.0	5.56
Fe ²⁺	0.9-0.7	7.5	2.6	9.0	11.87

акциях, по-видимому, имеют ионы Ca²⁺, поскольку ОСВ обрабатывают негашеной известью для обеззараживания, а в почвы неоднократно вносили известь в полевом севообороте. Ионы Pb²⁺ и Cd²⁺ наиболее близки по размеру с ионами Ca²⁺ (табл. 5), и их доля во фракции обменных соединений наиболее велика. Ионы хрома характеризуются меньшим ионным радиусом, они сильнее всего отличаются по размеру от основных обменных катионов, и доля хрома во фракции обменных соединений наименьшая. Возможно, что в обменных реакциях определяющее значение имеет размер ионов.

Под действием мелиорантов содержание ТМ, связанных в почве обменно, уменьшается на 10-30%, по-видимому за счет более прочного их закрепления в почве в результате дополнительного образования комплексных соединений с органическим веществом торфа или удерживания в микропористой структуре цеолита.

Несмотря на высокое содержание органического вещества (ОВ) в почвах с ОСВ лишь 0.8-8.3% ТМ от их валовых запасов связаны с ОВ почв. Причем большее сродство к ОВ характерно для Pb, Ni и Cu, а меньшее - для Zn и Сг. По способности образовывать соединения с органическим веществом исследованных почв катионы располагаются в ряд: Pb > Ni > Си > Cd > Сг > Zn. Вероятно, абсолютные значения содержания элементов будут сильно различаться в зависимости от способов и последовательности выделения данной фракции. Например, гораздо более высокие значения были получены при использовании пирофосфатной вытяжки [9] или при экстрагировании ТМ растворами сильных минеральных кислот после разложения ОВ пероксидом водорода [15]. Однако, несмотря на то, что положение катионов в ряду может изменяться в зависимости от общего содержания и химического состава ОВ, а также pH почв, различные авторы приводят сходные ряды

сродства переходных металлов к ОВ [10, 14, 19]. Последовательность элементов в этих рядах, по-видимому, определяется устойчивостью соединений металлов с ОВ и формой их связи.

Наиболее сложна по составу фракция соединений, выделяемых с помощью вытяжки ацетатно-аммонийным буфером, которую обычно используют для определения запаса подвижных соединений элементов и их доступности для растений. Доля ТМ, переходящих в эту вытяжку, сильно различается в зависимости от элемента от 2.7% для Сг до 43.8% для Cd. В почвах с ОСВ наибольшей подвижностью обладают соединения Cd и Zn, большая часть которых находится именно в этой фракции (32-43%), что делает загрязнение почв этими элементами особенно опасным. По уменьшению степени экстрагируемости этой вытяжкой металлы образуют следующий ряд: Cd > Zn > Pb > Ni > Cu > Сг. Следует отметить, что положение Сг в этом ряду не может служить характеристикой его подвижности или доступности для растений, поскольку его соединения почти не растворяются раствором ацетатно-аммонийного буфера с pH 4.8 и большая их часть остается в твердой фазе почв [2].

Внесение мелиорантов в почву с ОСВ уменьшает подвижность ТМ и их содержание в этой фракции на 5-40%, причем меньшая эффективность - 5 и 10% - характерна для наиболее подвижных и, следовательно, наиболее опасных токсикантов - соединений Zn и Cd. Содержание подвижных соединений Ni и Pb уменьшилось на 20-25, а Сг и Cu на 37-40%. Причем для всех металлов внесение цеолита и смеси цеолита с торфом оказывало почти одинаковое влияние, за исключением соединений Си, для снижения подвижности которых более эффективным было внесение цеолита с торфом.

Поведение металлов в почвах и характер их взаимодействия с различными почвенными компонен-

тами во многом определяются их электрохимическими свойствами, которые отражаются в основном их электроотрицательностью, размером ионов, ионным потенциалом и др. Некоторые из этих свойств приведены в табл. 5.

Значительная часть металлов связана с оксидами и гидроксидами железа, которые благодаря своему высокому содержанию в почвах и способности к образованию полимолекулярных пленок на поверхности высокодисперсных глинистых минералов обладают большой активной поверхностью, с которой взаимодействуют ионы металлов путем вытеснения ионов H^+ , входящих в ОН-группы либо путем замещения ионов Fe^{3+} или Fe^{2+} , что, по-видимому, и определяет состояние многих ТМ в почвах. Следует отметить, что большая часть металлов связана с аморфными и слабоокристаллизованными соединениями железа, наиболее велика доля соединений Cu, Ni и Cr в этой фракции (табл. 4, рисунок), в которую переходит 20-30% от валового содержания этих металлов, доля Pb, Zn и Cd значительно меньше, она составляет 5-10%. Ряд сродства ТМ к аморфным соединениям Fe выглядит следующим образом: $Cu > Ni > Cr > Pb > Zn > Cd$. Взаимодействие ТМ с оксидами и гидроксидами Fe зависит от многих факторов: рН почв, состава и строения оксидов, характера их связи с ТМ и химических свойств самих металлов. При образовании ковалентной связи между оксидами Fe и металлами большое значение имеет электроотрицательность элемента. Полученный ряд сродства ТМ к оксидам Fe в основном соответствует ряду электроотрицательности металлов (табл. 5). Возможно, это свидетельствует о значительной роли ковалентных связей во взаимодействии ТМ с аморфными оксидами и гидроксидами Fe.

Окристаллизованные оксиды Fe связывают меньшее количество металлов, доля которых в этой фракции составляет 3-12%. Из рассматриваемых металлов наибольшая доля характерна для Ni и Pb - 12 и 8.3% соответственно, а меньшая - для Zn и Cd (3.1 и 3.6%). Ряд по сродству металлов к окристаллизованным оксидам Fe соответствует: $Ni > Cu > Pb > Cr > Zn > Cd$. Этот ряд несколько отличается от предыдущего, хотя имеется определенное сходство: в начале ряда стоят Cu и Ni, а в конце Zn и Cd. Включение ТМ в состав окристаллизованных оксидов Fe происходит, по-видимому, по мере старения осадка и диффузии ионов металлов в глубь осадка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты опытов показывают, что металлы значительно различаются в распределении их по почвенным фракциям, а также по прочности их связи с различными почвенными компонентами. В остаточной фракции удерживается в среднем 50-55% от валового содержания Cu, Zn, Ni и Pb.

Наибольшая доля - 73% - характерна для Cr, а наименьшая - 37% - для Cd, так как большая часть соединений этого элемента в почвах с ОСВ имеет антропогенное происхождение. Следующая по представительности фракция для Cu, Ni, Cr и Pb - соединения, связанные с аморфными и окристаллизованными оксидами и гидроксидами железа, их доля составляет 36-20% от валового содержания элементов в почвах. Содержание Zn и Cd в этих фракциях - 15 и 10% соответственно. Соединения Cd и Zn в почвах с ОСВ связаны менее прочно, значительная часть их соединений - 43.8 и 32.5% соответственно - переходит в ацетатно-аммонийную вытяжку. Для фракции, связанной с органическим веществом, характерно наиболее высокое содержание Pb, Ni и Cu - 8; 5 и 4% соответственно, меньшее - для Cd, Cr и Zn - 3,1.5; 0.9% соответственно. Следует отметить, что оксиды и гидроксиды железа удерживают в 2-6 раз больше металлов, чем органическое вещество почв, что не противоречит данным литературы. Например, было показано, что максимальная сорбция Zn гидроксидами железа в 1.5 раза выше, чем гуминовой кислотой [20]. Для исследованных почв характерно невысокое содержание легкоподвижных (растворимых в воде и обменных) фракций ТМ, их доля составляет десятые доли процента от валового содержания Cr, Cu, Zn и от 1.7 до 5.6% для Ni, Cd и Pb. Внесение мелиорантов оказывает наибольшее влияние на содержание именно этих фракций ТМ и вызывает уменьшение их содержания на 10-30% в зависимости от элемента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агрохимические методы исследования почв / Под ред. А.В. Соколова. М., 1975. 656 с.
2. Алимарин И.П., Ушакова Н.Н. Справочное пособие по аналитической химии. Изд-во Моск. ун-та, 1977. 104 с.
3. Алексеев Ю.В. Тяжелые металлы в почвах и растениях. Л.: Агропромиздат. Ленинград, отд-ние, 1987. 142 с.
4. Водяницкий Ю.Н., Добровольский В.В. Железистые минералы и тяжелые металлы в почвах. М.: Почвенный ин-т им. В.В. Докучаева, 1998. 216 с.
5. Гармаш Г.А., Гармаш Н.Ю. Влияние ТМ, вносимых в почву с осадком сточных вод, на урожайность пшеницы и качество продукции // Агрохимия. 1989. № 7. С. 69-75.
6. Ильин В.Б. Тяжелые металлы в системе почва-растение. Новосибирск: Наука. 1991, 151 с.
7. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях М.: Мир. 1989, 439 с.
8. Касатиков В.А. Влияние осадков городских сточных вод на микроэлементный состав почв // Почвоведение. № 9. 1991. С. 41-49.
9. Ладонин Д.В. Влияние техногенного загрязнения на фракционный состав меди и цинка в почвах // Почвоведение. 1995. № 10. С. 1299-1305.

10. Ладонин Д.З., Марголиш С.Е. Взаимодействие гуминовых кислот с тяжелыми металлами // Почвоведение. 1997. № 7. С. 806-811.
11. Лазарев А.И., Харламов И.П., Яковлев П.Я., Яковлева Е.Ф. Справочник химика-аналитика. М.: Металлургия, 1976. 184 с.
12. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. 480 с.
13. Обухов А.И., Плеханова И.О. Атомно-абсорбционный анализ в почвенно-биологических исследованиях. М.: Изд-во МГУ, 1991. 184 с.
14. Орлов Д.С., Демин В.В., Заварзина А.Г. Взаимодействие гуминовых кислот с тяжелыми металлами // Доклады РАН. 1998. Т. 362. № 3. С. 402-403.
15. Пампура Т.В., Пинский Д.Л., Остроумов В.Т., Гершевич Д.В., Башкин В.Н. Экспериментальное изучение буферности чернозема при загрязнении медью и цинком // Почвоведение. 1993. № 2. С. 104-110.
16. Пинский Д.Л. Формы соединений цинка и кадмия в естественных и загрязненных почвах // Цинк и кадмий в окружающей среде. М.: Наука, 1992. С. 74-83.
17. Плеханова И.О., Кутукова Ю.Д., Обухов А.И. Накопление тяжелых металлов сельскохозяйственными растениями при внесении осадков сточных вод // Почвоведение. 1995. № 12. С. 1530-1535.
18. Adriano D.C. Trace elements in the terrestrial environment. N.Y.: Springer-Verlag, 1986. 533 p.
19. Brummer G., Herms U. Influence of soil reaction and organic matter on the solubility of heavy metals in soils / Eds. B. Ulrich, J. Pankrath. Effects of Accumulation of Air Pollutants in Forest Ecosystems. 1983. P. 233-243.
20. Brummer G.W., Tiller K.G., Herms U., Clayton P.M. Adsorption-desorption and/or precipitation-dissolution processes of zinc in soils // Geoderma. 1983. V. 31. № 4. P. 337-354.
21. Davis R.D., Carlton-Smith C.H., Stark J.H., Campbell J.A. Distribution of metals in grassland soils following surface applications of sewage sludge // Environ. Pollut. 1988. V. 49. № 2. P. 99-115.

The Effect of Sewage Sludge on the Content and Fractional Composition of Heavy Metals in Loamy-Sandy Soddy-Podzolic Soils

I. O. Plekhanova, O. V. Klenova, and Yu. D. Kutukova

The residual fraction of loamy-sandy soddy-podzolic soils polluted by sewage sludge contains 73% of total Cr, 50-55% of total Cu, Zn, Ni, and Pb; and 37% of total Cd. These metals are fixed in crystal lattices of primary and secondary soil minerals. Amorphous and crystalline iron compounds extracted by the oxalate buffer (pH 3.2) retain 20-36% of the total contents of Cu, Ni, Cr, and Pb and 10-15% of the total contents of Zn and Cd. A significant part of Cd and Zn (43 and 32%, respectively) is retained weaker and can be extracted by the ammonium-acetate buffer solution. The content of organic-bound heavy metals is much lower: 8% Pb, 5% Ni, 4% Cu, 3% Cd, 1.5% Cr, and 0.9% Zn. The share of water-soluble and exchangeable fractions is shown to constitute the decimals of percent of total Cr and Cu; approximately 1% of total Zn; and 1.7-5.6% of total Ni, Cd, and Pb contents. The addition of zeolites and peat results in a decrease in the content of the most mobile forms of heavy metals by 10-30%.