

Глава 5

ТЕХНОГЕННЫЕ ОКСИДЫ ЖЕЛЕЗА И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ПОЧВАМИ

ИСТОЧНИКИ И СВОЙСТВА ТЕХНОГЕННЫХ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА

Широков использование полезных ископаемых вызвало к жизни совокупность геохимических процессов, которые получили название "техногенез". Одним из главных проявлений техногенеза считается ожелезнение поверхности планеты [41].

А.Е.Ферсман, анализируя рост добычи металлов в XIX в., отметил особый рост металлургии железа. Позже М.А.Глазовская изучала соотношения металлов в природе и в добыче и получила, в частности, такой результат: в природе отношение Fe к Al составляет 0,55; а в добыче 460.

Основные источники загрязнения почв техногенным железом следующие [31]: отходы металлургии; промышленные выбросы; продукты сгорания твердого топлива; средства химизации сельского хозяйства.

Техногенное загрязнение почв железом, как и другими тяжелыми металлами, неравномерно. Эта контрастность обусловлена в первую очередь тем, что железосодержащие отходы металлургии, промышленные выбросы и продукты сгорания твердого топлива выпадают из атмосферы. Частицы с большим удельным весом попадают в почву в основном вблизи источника загрязнения.

При интенсивном земледелии приобретает значение поступление железа с минеральными удобрениями, особенно с фосфорными. Некоторые удобрения, например фосфоритная мука, содержат много железа. Внесение этих удобрений приводит к загрязнению почв на больших площадях. Так, в лизиметрических опытах в Гессене (ФРГ) установлено, что главным источником загрязнения почв тяжелыми металлами являются фосфорные удобрения и атмосферные выпадения [95]. Баланс тяжелых металлов: поступление с минеральными удобрениями и из атмосферы - потери с фильтрационными водами и вынос растениями, оказался положительным для железа, марганца, ванадия, хрома. Максимальный прирост отмечен для железа: 62-83 кг/га в год. Для других металлов он гораздо ниже: прирост содержания марганца 12-16 кг/га в год, ванадия и хрома - не более 1 кг/га в год.

Обогащение техногенным железом, как правило, не приводит к улучшению агрономических свойств почв, как это бывает при нормированном внесении элемента в почву, страдающую от дефицита железа. Ухудшение продуктивности объясняется тем, что распределение техногенного железа по поверхности земли определяется главным образом расстоянием от

источника загрязнения и не связано с потребностью почв в этом элементе. Вблизи источника выброса концентрация железа превышает кларк в несколько раз и почва в ряде случаев полностью теряет плодородие. Падению продуктивности почвы способствует также ассоциация оксидов железа с такими вредными элементами, как ртуть, мышьяк, хром и др.

Одно из первоочередных экологических задач является картирование площадей, загрязненных техногенным железом. При этом необходимо выявить участки, различающиеся по степени загрязнения, а также установить границу между загрязненной и незагрязненной территорией. Метод анализа должен дать возможность количественно различать степень загрязнения, отделять техногенное железо от естественного, а также быть достаточно производительным.

Какой из методов анализа наиболее пригоден для решения этих целей? Методы химического экстрагирования не позволяют различать техногенные и природные соединения железа. Гораздо более селективным являются магнитные методы. Их применение основано на особых свойствах техногенного железа.

Выпадающие из атмосферы железосодержащие отходы металлургии и другие промышленные выбросы характеризуются высокой магнитностью, а сами частицы — относительно крупными размерами. На этих свойствах и может быть основано магнитное картирование загрязненных территорий. С помощью измерителя магнитной восприимчивости удобно прямо в поле определять степень загрязнения почвы техногенным железом, так как существует прямая пропорциональность между магнитной восприимчивостью и содержанием сильномагнитных частиц железа. Таким образом, можно исследуемую территорию разграничить, выделив участки разной степени загрязненности.

Однако по мере удаления от источника загрязнения магнитная восприимчивость снижается и становится сопоставимой с восприимчивостью исходной почвы. Чтобы выявить границу загрязнения, данных по одной восприимчивости недостаточно. Необходимо использовать другое свойство техногенного загрязнения — крупнозернистость частиц.

Опишем кратко два простых магнитных метода оценки дисперсности кристаллов магнетита. Оздемир и Бенержи [119] проводили оценку дисперсности кристаллов по величине идеальной намагниченности. Исследования вели на образцах хорошо дренированной слабожелезистой почвы из центральной части штата Миннесота (США). На почву воздействовали постоянным полем напряженностью 0,5 Э совместно с переменным полем с максимальной напряженностью 1000 Э. Предварительно на синтетических и природных образцах магнетита была установлена обратная зависимость между размером кристаллов и величиной идеальной намагниченности (рис.51). Затем были построены профильные кривые начальной магнитной восприимчивости $\mathcal{K}$ и идеальной намагниченности.

Как видно на рис.51, профиль по восприимчивости монотонный, пахотный горизонт не выделяется. Иную форму имеет профиль идеальной намаг-

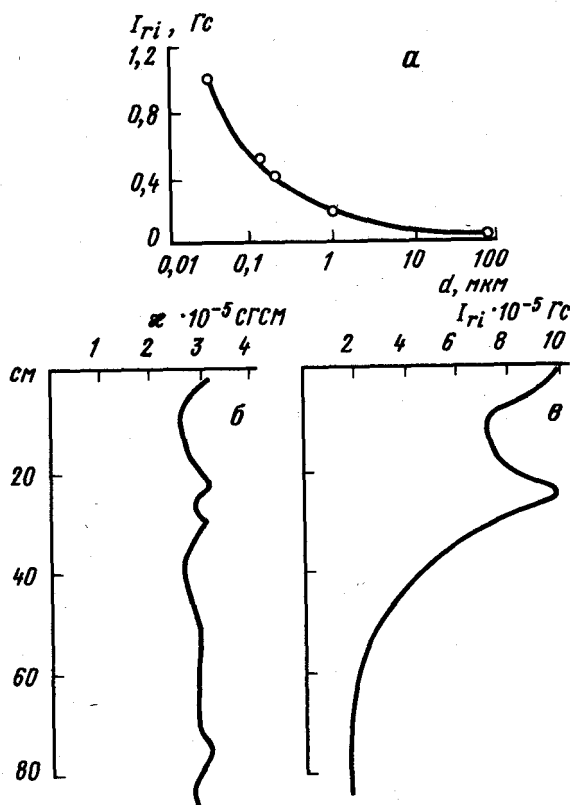


Рис.51. Связь между размерами кристаллов и идеальной остаточной намагниченностью магнетита (а). Распределение по профилю почвы (штат Миннесота, США) магнитной восприимчивости (б) и идеальной остаточной намагниченности (в) [119]

ниченности, где отмечены максимумы в слое 0–10 см и на глубине 25 см – у плужной подошвы. Эти результаты соответствуют известным данным о формировании естественных дисперсных кристаллов магнетита-маггемита в поверхностных горизонтах хорошо аэрируемых почв.

Другой способ оценки дисперсности кристаллов магнетита основан на определении частотнозависимой компоненты восприимчивости. Магер [115] использовал формулу

$$\kappa_{\text{част}} = 100(\kappa_{\text{нч}} - \kappa_{\text{вч}})/\kappa_{\text{нч}},$$

где $\kappa_{\text{нч}}$ и $\kappa_{\text{вч}}$ – восприимчивость, измеренная при низкой (1 кГц) и высокой (10 кГц) частоте.

Параметр $\Sigma_{\text{част}}$ характеризует количество кристаллов на границе между суперпарамагнетиком и стабильным однодоменным ферримагнетиком. При высокочастотном измерении эти пограничные кристаллы участвуют в восприимчивости не как суперпарамагнетики, а как однодоменные частицы, обеспечивая снижение $\Sigma_{\text{вч}}$.

Частотнозависимая компонента восприимчивости может быть использована для выявления почв, загрязненных техногенным железом. Техногенное загрязнение обычно представляет собой шарики, содержащие гематит и магнетит. Размеры кристаллов техногенного магнетита существенно крупнее педогенных. Поэтому техногенные шарики отличаются низкими значениями $\Sigma_{\text{част}}$.

Распределение Σ и $\Sigma_{\text{част}}$ по профилю двух почв Великобритании показано на рис.52. В кислой бурой почве на долерите из Западной Шотландии в верхнем слое ферримагнетики отличаются высокой дисперсностью: здесь высокое значение $\Sigma_{\text{част}}$ [115]. Напротив, на поверхности бурой песчаной почвы из Чешира при высокой начальной восприимчивости наблюдаются низкие значения частотнозависимой восприимчивости. Такое сочетание магнитных характеристик типично для техногенного магнетита. Таким образом, по частотнозависимой восприимчивости удобно выявлять границу между загрязненными и чистыми участками почвы.

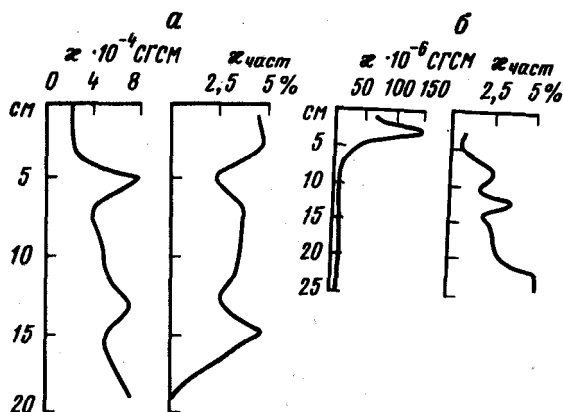


Рис.52. Распределение по профилю почв магнитной восприимчивости (Σ) и величины частотнозависимой компоненты восприимчивости ($\Sigma_{\text{част}}$) [115]

а - кислая бурая почва на долерите; б - бурая легкая почва, поверхность загрязнена техногенным железом

Существенные проблемы создает внесение техногенного железа с золой тепловых электростанций. В земледелии практикуют внесение кальцийсодержащей золы, в первую очередь сланцевой, для снижения избыточной кислотности почв подзолистого ряда. В настоящее время рассматривается вопрос об использовании для известкования также буроугольных

зол, богатых кальцием и магнием. В угольных золах содержание Fe часто бывает выше, чем в сланцевых, что делает более актуальным вопрос о влиянии соединений железа на агрономические свойства почв.

Рассмотрим свойства оксидов железа в составе золы твердых топлив. Содержание Fe_2O_3 в золе твердых топлив (торфа, угля, сланца) колеблется в широком диапазоне — от I до 20 %. Было установлено, что, в отличие от отрицательно заряженных коллоидов почв, частицы золы несут обычно положительный заряд. Определение знака заряда частиц золы выполнялось на основе суспензионного эффекта, основанного на том, что pH суспензий обычно отличается от pH раствора. Величины pH суспензии и раствора замеряются после установления ионного равновесия между твердой и жидкой фазами (равновесие Доннана). Знак электрокинетического потенциала частиц, выпавших в осадок — соответствует $\Delta\text{pH} = \text{pH осадка} - \text{pH раствора}$. Оказалось, что у всех восьми исследованных образцов угольной золы частицы имеют положительный электрокинетический потенциал. Частицы торфяной золы Шатурской ГРЭС имеют отрицательный потенциал.

Оказалось, что величина положительного заряда частиц золы, оцениваемая по значению ΔpH , не зависит от валового содержания Fe_2O_3 , но прямо зависит от содержания Al_2O_3 . Этот результат соответствует представлениям У.Швертмана о различной способности оксидов алюминия и железа к гидролизу. Оксиды алюминия благодаря их слабой склонности к гидролизу в растворе несут положительный заряд в кислом диапазоне среды. Напротив, оксиды железа сильно гидролизуются, что препятствует формированию положительного заряда на их поверхности при подкислении.

Такое различие в поведении оксидов алюминия и железа, видимо, связано с различной степенью их окристаллизованности. У хорошо окристаллизованных полуторокислов положительный заряд снижен по сравнению с плохо окристаллизованными. Как известно, на основе железа формируются в целом более упорядоченные оксиды, чем на основе алюминия. У оксидов Fe слабее выражена амфотерность, которой в достаточной мере обладают оксиды алюминия, что позволяет последним легко менять заряд с отрицательного на положительный при подкислении среды.

Видно, положительный заряд частиц золы обусловлен вкладом оксидов алюминия, а не железа.

При внесении в почву золы с положительным потенциалом частиц можно ожидать активного взаимодействия с почвенными коллоидами, несущими отрицательный заряд.

Нами были исследованы магнитные свойства 17 образцов золы, отобранных из золоуловителей и золоотвалов электростанций, сжигающих различные виды топлива. Между валовым содержанием оксидов железа и магнитной восприимчивостью золы существует прямая зависимость. Эта зависимость имеет вид степенной функции:

$$\chi \cdot 10^{-5} = 2(\text{Fe}_2\text{O}_3)^2,$$

где χ – магнитная восприимчивость золы в единицах СГСМ.

Коэффициент детерминации между этими параметрами высокий: $R^2 = 0,92$.

Приведем некоторые магнитные характеристики ферромагнетиков, выделенных из золы методом магнитной сепарации (табл. 21).

Таблица 21

Магнитные характеристики ферромагнетиков

Зола	Магнитная восприимчивость, 10^{-4} СГСМ	Намагниченность насыщения, 10^{-2} Гс	Содержание магнетита, %
Торфяная зола Шатурской ТЭС	50	114	1,23
Угольная зола Московской ТЭЦ-22	160	540	5,6

Рассмотрим данные терромагнитного анализа ферромагнетиков золы (рис. 53). Кривая первичного нагрева показывает наличие двух фаз: первая имеет точку Кюри 125 °С, вторая – 550 °С. Можно предположить, что перегиб кривой первичного нагрева при температуре 125 °С соответствует точке Кюри гетита, который при нагревании до температуры выше 300 °С переходит в гематит и поэтому на вторичной кривой терромагнитного анализа его точка Кюри не фиксируется. Термовесовой анализ не противоречит этому предположению, так как при нагревании до 350 °С происходит потеря массы ферромагнетиков. Точка Кюри 550 °С принадлежит нестехиометрическому магнетиту. Магнетит с примесями имеет, как правило, более низкую точку Кюри по сравнению со стехиометрическим. Следовательно, ферромагнетики золы представлены нестехиометрическим магнетитом и гетитом. Главное отличие оксидов железа золы от педогенных оксидов состоит в высоком содержании магнетита: 1,2–5,6 %.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЕХНОГЕННЫХ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА С ПОЧВОЙ (НА ПРИМЕРЕ ЗОЛЫ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ)

Для известкования почв широко применяется сланцевая зола. Но сланец составляет незначительную долю в твердом топливе страны. Основным видом топлива – уголь. Некоторые виды угольной золы, особенно буровугольной, богаты кальцием и магнием и могли бы служить дешевым известковым материалом. Широкому внедрению угольной золы препятствуют два фактора. Во-первых, на тепловых станциях страны преобладает гидравлический транспорт золы, в процессе которого происходит частичный отмыл Са и Mg. Чтобы расширить утилизацию известьсодержащей золы в земледелии, необходимо наладить сухое удаление золы, как это делается на ТЭЦ, сжигающих эстонский сланец. Во-вторых, в отличие от слан-

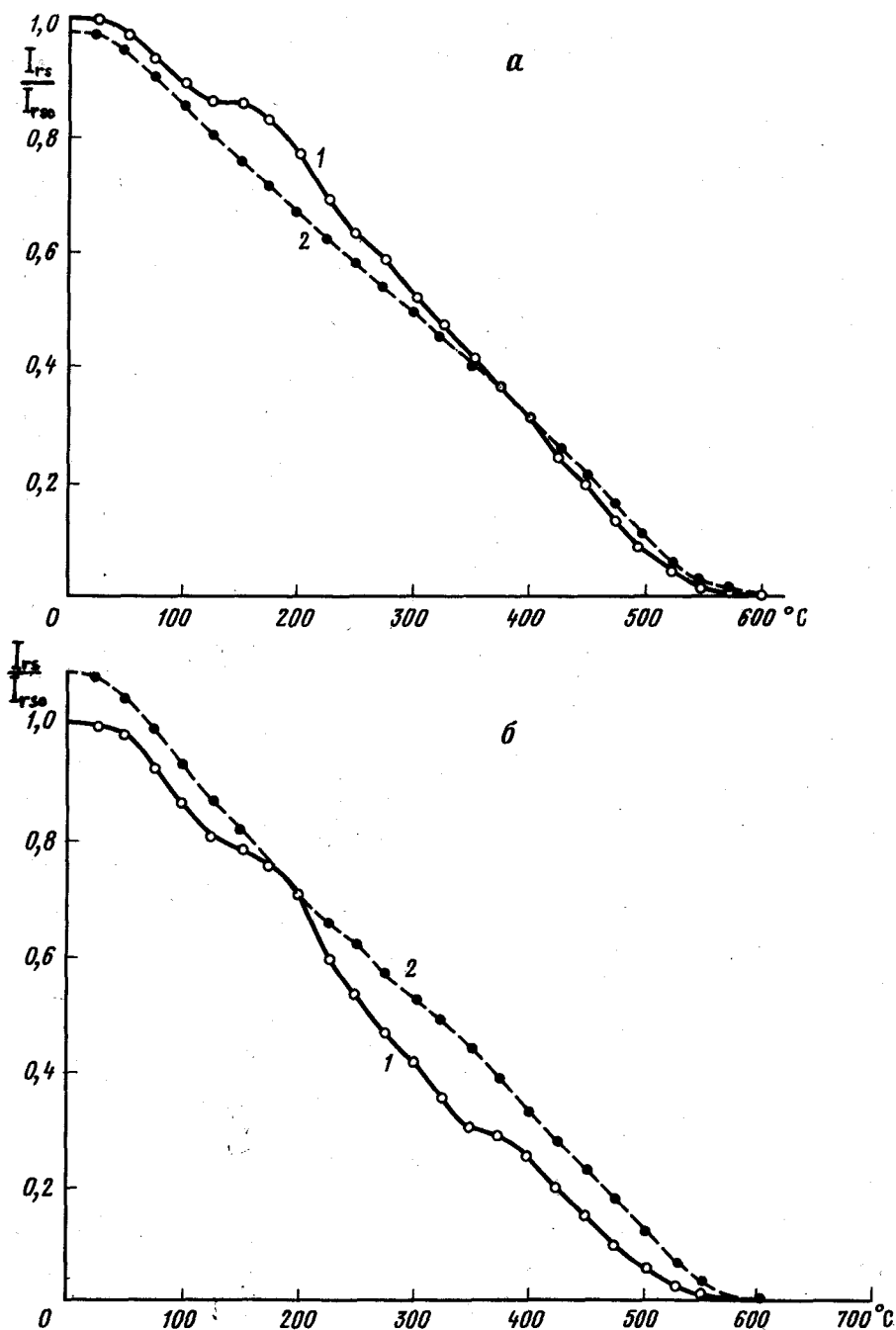


Рис. 53. Термомагнитные кривые ожелезненных концентратов золы.

а - торфяная зола Шатурской ГРЭС, б - угольная зола Московской ТЭЦ-22; 1 - нагрев, 2 - охлаждение

цевой воды, некоторые виды угольной и торфяной золы содержат больше тяжелых металлов (железа, марганца, меди, ртути, сурьмы, ванадия, хрома и др.), токсичных для растений, животных и человека.

Широкое использование в земледелии угольной и торфяной золы невозможно «без предварительного изучения физико-химического и биологического действия ее на почву.

Среди тяжелых металлов по массе в золе абсолютно доминирует железо. Воздействие железа на биоту считается слабым. Такое представление обусловлено слабым воздействием пещогэнного железа на биологические процессы в почве, где оно инактивировано глинистыми минералами и органическим веществом. Внесение в почву свежего активного железа может оказать различное воздействие на свойства почвы, особенно в начальный период.

Мы изучали действие оксидов железа в составе торфяной золы (Шатурская ГРЭС) и угольной золы (Московская ТЭЦ-22) на микроагрегатный состав, содержание гумуса, доступных фосфатов и микробиологическую активность дерново-подзолистых почв Подмосквья. Исследовалось также превращение зольных оксидов железа в почве.

Химический состав золы очень разнообразен и выделить действие одного из ее многочисленных компонентов сложно. Но для уяснения вклада оксидов железа удобно использовать их уникальное свойство - ферри-магнетизм. Использование в опытах варианта с намагниченной золой позволяет отчасти уяснить роль оксидов железа в изменении свойств почвы.

Изменение агрегатного состава почвы

Как было показано выше, оксиды железа способствуют агрегации почвенной массы. В составе золы агрегирующим свойством помимо железа обладают и другие компоненты - в особенности стеклофаза. Чехословацкие исследователи обнаружили мощное структурообразующее действие высоких доз угольной золы на тяжелых бесструктурных почвах [16]. В одном из опытов в первый год объемный вес почвы уменьшился с 1,48 (в контроле) до 1,35 (доза золы 8 т/га) и 1,04 г/см³ (доза 20 т/га). Через три года структурообразующее действие золы даже несколько возросло. В результате возделываемые культуры дали наивысшие урожаи при обеих дозах по сравнению с исходной почвой.

М.Шкопкова (цит. по [16]) исследовала средне- и тяжелосуглинистые почвы, удобренные угольной золой в дозах 7-35 т/га. При максимальной дозе пористость почвы увеличилась с 64 до 69 %, аэрация - с 13 до 30 %, а влажность уменьшилась с 50 до 39 %. Наибольшая прибавка урожая пшеницы (71 %), кукурузы (53 %) и горчицы (27 %) получена при высоких дозах золы.

С повышением доз золы до 60-150 т/га структура почв улучшалась и сохранялась на протяжении четырех лет: объемный вес почвы при макси-

мальной дозе составлял $0,93 \text{ г/см}^3$ (в контроле — $1,41 \text{ г/см}^3$), пористость возросла до 62 %. В результате получена значительная прибавка урожая возделываемых культур.

В СССР изучались возможности мелиорации тяжелых почв еще более высокими дозами угольной золы — 100–500 т/га. При максимальной дозе объемный вес почвы снизился на $0,17 \text{ г/см}^3$, пористость повысилась на 5,5 % и аэрация — на 7,5 %. Испытание сельскохозяйственной техники на мелиорированных землях показало, что при вспашке сопротивление почвы уменьшилось на 40–73 %, рабочая скорость тракторов повысилась в 1,5–3 раза. Аналогичные данные по оструктуриванию тяжелых почв угольной золой получены американскими учеными.

Первые опыты по взаимодействию оксидов железа с почвами провел В.Ф.Бабанин [3]. Он исследовал смеси щелочных, нейтральных и кислых почв с 1–2 %-ным грубо- и тонкодисперсным магнетитом (Fe_3O_4) и маггнетитом ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$). Стабильность внесенных оксидов оценивалась по изменению магнитной восприимчивости смеси. Оказалось, что в кислых почвах данные ферримангетики окисляются быстрее, чем в щелочных. Наличие органического вещества ускоряет распад ферримангнетиков. С ростом дисперсности ферримангнетиков их устойчивость падает. Следовательно, можно предполагать, что в подзолистых кислых почвах ферримангетики перейдут в подвижные формы и начнут играть агрегирующую роль в тяжелых разнородностях.

Мы изучали действие оксидов железа на агрегацию образца из пахотного горизонта дерново-слабоподзолистой почвы Ленинского района Московской области. Почва содержит 44 % физической глины и относится к тяжелому суглинку; pH (солевой) 6,0; содержание гумуса 3,1 %.

Оксиды железа извлекали из золы Московской ТЭЦ-22 с помощью магнитного сепаратора ИБТ-СЭМ. По механическому составу магнитный концентрат оказался сравнительно грубодисперсным: 55 % частиц фракции 0,25–0,05 мм.

В опыте использовали как обычные, так и намагниченные ферримангетики в дозах 0,1; 0,25; 0,4 и 0,5 % Fe_2O_3 от массы почвы. Через 3 месяца определили водопрочность почвенных агрегатов. Количество водопрочных агрегатов крупнее 0,5 мм увеличилось при высоких дозах обычного ферримангнетика с 16,5 до 20 %. Намагниченный ферримангнетик в дозе 0,5 % повысил содержание агрегатов до 25%.

Число водопрочных агрегатов > 0,25 мм при внесении обычного ферримангнетика увеличилось слабо: с 47,5 до 50 %. Намагниченный ферримангнетик повысил количество данных агрегатов до 55,5 %.

О взаимодействии ферримангнетика с твердой фазой почвы свидетельствует изменение ее гигроскопической влажности в опытах в фитотроне с разной температурой инкубации. Для смеси супесчаной дерново-подзолистой почвы с магнитным концентратом торфяной золы Шатурской ГРЭС получены результаты, приведенные в табл.22.

Изменение гигроскопической влажности почвы, %, при
взаимодействии с ферримagnetиком

Температура опыта, °С	Почва (контроль)	Почва + 0,1 % ферри- магнетика		Почва + 0,3 % ферри- магнетика	
		намагничен- ного	обычного	намагничен- ного	обычного
10	1,1	1,9	1,8	1,7	1,0
30	0,8	1,4	1,0	1,7	1,3

Возрастание гигроскопической влажности почвы после внесения ферри-магнетиков можно объяснить растворением оксидов железа и взаимодействием с минеральными частицами, с образованием железистых гигроскопичных пленок на поверхности минералов. В случае применения намагниченного ферримagnetика гигроскопичность почвы во всех случаях была выше, чем при внесении обычного ферримagnetика, что свидетельствует о высокой реакционной способности ферримagnetика после намагничивания.

Изменение содержания гумуса в почве

Вопрос о влиянии золы на гумус представляется весьма сложным. Л. Коларж (цит. по [16]) допускает возможность быстрого окисления гумуса вследствие активизации ферментативных процессов золой. Этот процесс обуславливает повышение урожайности культур на первом году опытов, хотя в угольной золе нет питательных макроэлементов, а микроэлементы вначале недоступны.

Дж. Дворник (цит. по [16]) получил несколько иные результаты. Изучая влияние 1 %-ной угольной золы на фракционный состав гумусовых кислот, он установил, что через 8 месяцев в почвах возросло количество гуминовых кислот и снизилось количество фульвокислот. В черноземе отложение гуминовых кислот к фульвокислотам увеличилось с 1,45 (контроль) до 1,53-1,95; в бурой почве с 0,46 до 0,50 - 0,88. Автор объясняет это ускорением распада органических остатков под действием золы и последующим синтезом гуминовых кислот. Пока не ясна доля ответственности за активизацию ферментативных процессов различных минеральных компонентов: стеклофазы, которая является легкой частью золы, и частиц ферринишеля, представляющих собой тяжелую часть золы.

В вегетационном опыте мы изучали действие оксидов железа, извлеченных из торфяной золы Шатурской ГРЭС и из угольной золы Московской ТЭЦ-22, на содержание гумуса в дерново-подзолистой супесчаной почве, взятой из пахотного горизонта (Шатурский район Московской области).

Золу сепарировали в магнитном поле напряженностью 200 Э. В результате сепарации в концентрате торфяной золы содержание Fe_2O_3 возросло с 14 до 27 %, а в концентрате угольной золы с 16 до 50 %. Одну половину

каждого из ожелезненных концентратов намагнитили в поле 800 Э (вариант - намагнитченный концентрат), другую половину разматитили перемешанным полем, чтобы снять намагнитченность, наведенную в магнитном поле сеператора (вариант - обычный концентрат). Ожелезненные концентраты вносили в дозе 0,3 %. Через год после окончания вегетационного опыта определили содержание гумуса (табл.23).

Таблица 23

Действие оксидов железа на содержание гумуса в почве, %

Вариант опыта	Гумус
Контроль	3,1
Концентрат золы Шатурской ГРЭС:	
Намагнитченный	3,0
Обычный	3,1
Концентрат золы Московской ТЭЦ-22:	
Намагнитченный	2,6
Обычный	2,9

Как следует из данных табл.21, ожелезненный концентрат торфяной золы не повлиял на содержание гумуса. Концентрат угольной золы, в котором было вдвое больше оксидов железа, понизил гумусированность почвы, особенно в варианте с намагнитченным концентратом.

В полевом опыте оксиды железа, полученные из золы Шатурской ГРЭС, вносили под картофель. Содержание гумуса в почве снизилось (рис. 54). Намагнитченные ферримагнетики разлагали гумус сильнее обычных в дозах 0,5 и 2,0 т/га.

Таким образом, количество гумуса в почве уменьшается с увеличением дозы оксидов железа. Намагнитченные ферримагнетики снижают количество гумуса в почве сильнее, чем обычные.

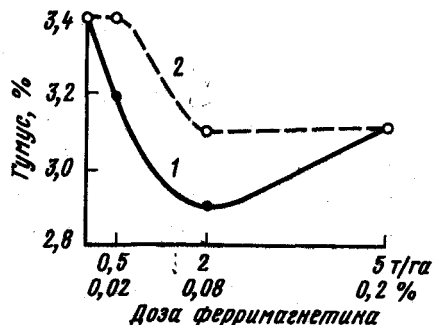


Рис.54. Содержание гумуса в почве после окончания полевого опыта под картофелем

1 - намагнитченные ферримагнетики; 2 - обычные ферримагнетики

Изменение содержания доступных фосфатов в почве

В ряде опытов, проведенных разными авторами, было установлено, что количество доступного фосфора в почве после загрязнения золой уменьшается. Снижение заметно в начальный период, что связывают с усилением сорбции фосфатов активными, положительно заряженными компонентами золы, пока не произошла их инактивация почвой.

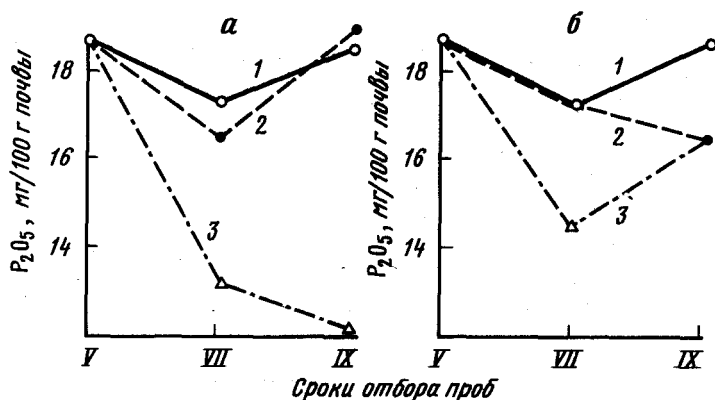


Рис.55. Динамика содержания подвижного фосфора в полевом опыте под картофелем

Доза ожезненного концентрата, т/га: а - 5, б - 2;
1 - контроль, 2 - обычный ферромагнетик, 3 - намагниченный ферромагнетик

На рис. 55 показана динамика содержания P_2O_5 (по Кирсанову) в дерново-подзолистой почве. Как видно, намагниченные ферромагнетики заметно снижают содержание доступного фосфора, особенно при повышенной дозе внесения оксидов железа. С течением времени, по мере инактивации поверхности оксидов почвенными компонентами, эффект сорбции фосфатов снижается. Количество фосфора в доступной форме приближается к контрольным значениям.

Изменение микробиологической активности почвы

Микробиологическая активность является важным критерием, свидетельствующим о благополучии почвы. Поэтому были проведены микробиологические анализы почвы, загрязненной оксидами железа, извлеченными из торфяной золы Шатурской ГРЭС и из угольной золы Московской ТЭЦ-22 [22]. Доза ожезненных концентратов составляла 0,3 % от массы почвы. Концентраты вносили в образец почвы, взятый из пахотного горизонта дерново-подзолистой почвы (Шатурский район Московской области). В качестве источника органики во все варианты лабораторного опыта добавляли 1% торфа.

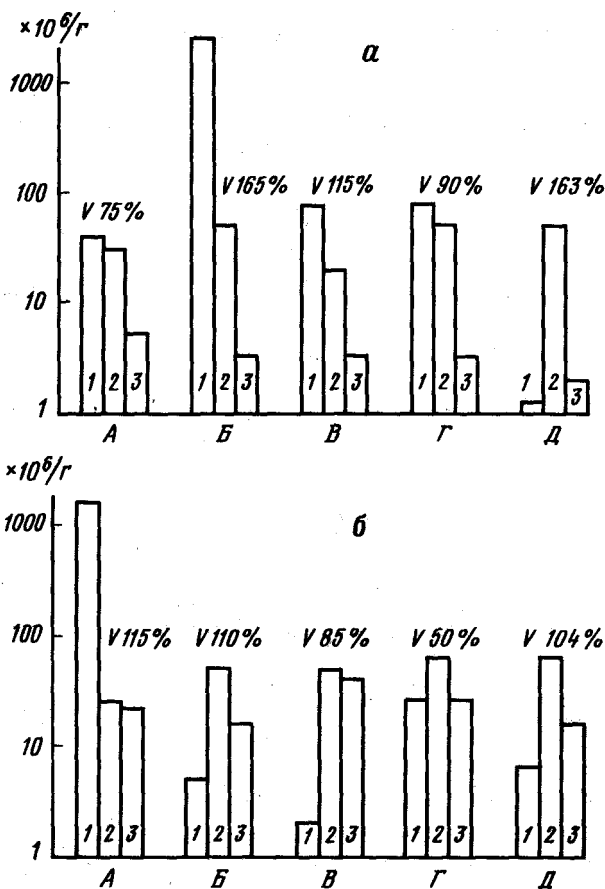


Рис. 56. Общая численность микроорганизмов на мясо-пептонном агаре (а) и на крахмало-аммиачном агаре (б)

Сроки отбора проб: 1 - август; 2 - октябрь; 3 - май следующего года. А - контроль, Б - торфяная зола намагниченная; В - то же, обычная; Г - угольная зола намагниченная; Д - то же, обычная; v - коэффициент вариации численности микробов

Наибольшие изменения общей численности бактерий были отмечены через месяц после внесения ожелезненных концентратов. Число организмов, потребляющих органический азот (на мясо-пептонном агаре), возросло по сравнению с контролем во всех опытах, кроме вариантов с обычным концентратом угольной золы.

Изменение числа микробов в почве с техногенными ферромагнетиками характеризуется неустойчивостью, нестабильность находит отражение в высо-

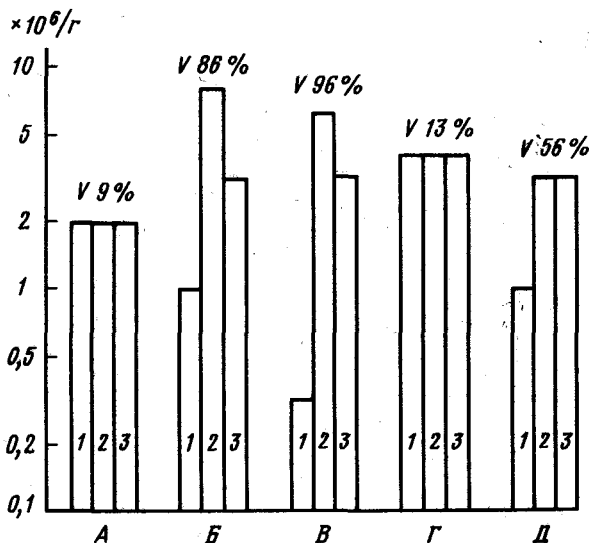


Рис. 57. Численность споровых микроорганизмов в почве.

Сроки отбора проб: 1 - август; 2 - октябрь, 3 - май следующего года. А - контроль; Б - торфяная зола намагниченная; В - то же, обычная; Г - угольная зола намагниченная; Д - то же, обычная; v - коэффициент вариации численности микробов

ких коэффициентах вариации по срокам отбора: в контроле 75 %, в вариантах с ферримagnetитами 89-165 % (рис. 56).

Численность актиномицет практически не изменилась, но варьирование их содержания по срокам резко возросло: до 13-96 %, против 9 % в контроле (рис. 57).

К концу наблюдений произошло уменьшение числа анаэробных азотфиксирующих микроорганизмов, что можно связать с улучшением аэрации почвы (рис. 58).

Заметен рост числа железоредуцирующих микроорганизмов в почве с техногенными ферримagnetитами, особенно в начальный период наблюдения. Биологическая редукция железа идет сильнее на намагниченных ферримagnetитах, чем на обычных: в августе число железоредуцирующих микроорганизмов было выше в почве с намагниченным концентратом торфяной золы, а в октябре - в почве с намагниченным концентратом угольной золы (см. рис. 58).

Отметим также снижение каталазной активности почвы в большинстве опытных вариантов. Катализа в почве ответственна за разложение ядовитой для клеток перекиси водорода, образующейся в качестве первичного продукта гидрирования молекулярного водорода. Снижение каталазной активности наблюдал также Л. Коларж (цит. по [16]). Он объяснил это явление каталитическим действием минералов золы на биохимические процес-

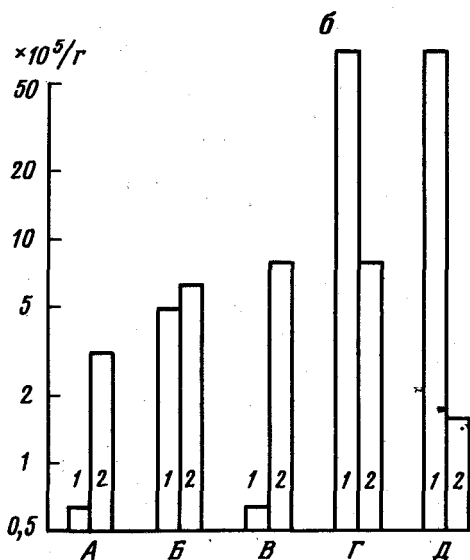
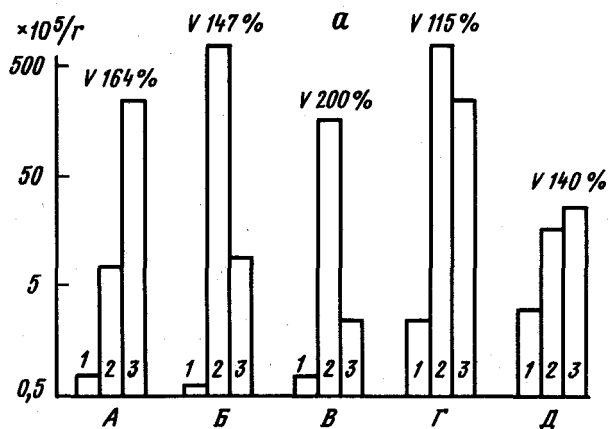


Рис.58. Численность анаэробных азотфиксаторов (а) и железоредуцирующих микроорганизмов (б).

Сроки отбора проб: 1 - август; 2 - октябрь; 3 май следующего года. А - контроль, Б - торфяная зола намагниченная, В - то же, обычная; Г - угольная зола намагниченная; Д - то же, обычная; V - коэффициент вариации численности микробов

ся в почве. Со снижением каталитической активности коррелируют данные по увеличению числа аэробных микроорганизмов (см. рис.56), при дыхании которых, как известно, перекиси водорода не образуется.

Таким образом, можно считать, что оксиды железа в золе улучшают микроструктуру тяжелой почвы, способствуют снижению содержания гумуса, в

начальный период опыта сорбируют фосфаты, угнетают некоторые виды микробиологической деятельности и усиливают активность железоредуцирующих микроорганизмов.

Превращение зольных оксидов железа в почве

Как показано выше, оксиды железа активно изменяют свойства почвы, причем происходит взаимодействие: почва в свою очередь преобразует техногенные оксиды железа.

Превращение в почве зольных оксидов железа мы исследовали магнитными методами. Фиксируя изменения магнитной восприимчивости и намагниченности насыщения, можно судить о превращениях ферриманитных минералов.

Опыт по взаимодействию зольных оксидов железа с почвой проводили в фитотроне при разных температурах: 10, 23 и 30 °C. Почва дерново-подзолистая супесчаная, образец из пахотного горизонта (Шатурский район Московской области). Содержание гумуса 2,3 %, величина pH солевого равна 6,0.

После двухмесячного опыта в фитотроне определили магнитную восприимчивость почвы (рис. 59). С повышением температуры опыта восприимчивость исходной почвы снизилась с $30 \cdot 10^{-6}$ до $23 \cdot 10^{-6}$ СГСМ. При дозе ферриманитов 0,3 % магнитная восприимчивость почвы с ростом температуры также снижалась, причем снижение восприимчивости намагниченных ферриманитов шло сильнее, чем обычных ферриманитов. Разница в χ между почвой с намагниченным и обычным ферриманитом составляла 18–20 %. Пересчет магнитной восприимчивости на техногенный ферриманит (исключая восприимчивость почвы) увеличивает эту разницу до 32–35 %.

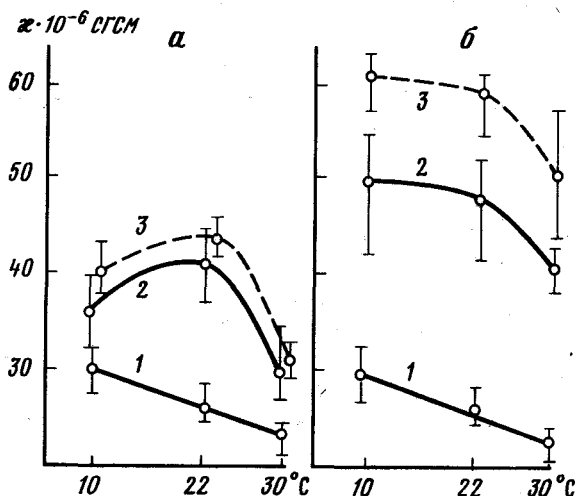


Рис. 59. Изменение магнитной восприимчивости от температуры среды (опыт в фитотроне). Доза ожелезненного концентрата торфяной золы, % : а - 0,1, б - 0,3. 1 - контроль; 2 - почва с намагниченным ферриманитом, 3 - почва с обычным ферриманитом

Исследования в фитотроне ставились по плану полного факторного эксперимента. Изучали изменение магнитной восприимчивости в зависимости от трех факторов, каждый из которых рассматривали на двух уровнях. Ненамагниченность или намагниченность ферромагнетиков зола, температура опыта 10 или 23 °C; отсутствие или наличие растительности (салат). Обработку результатов проводили путем расчета коэффициентов регрессии, которые определяют меру влияния каждого фактора на магнитную восприимчивость почвы. Результаты представлены в табл. 24.

Таблица 24

Коэффициенты регрессии факторов, влияющих на магнитную восприимчивость почвы

Фактор	Коэффициент регрессии при дозе ферромагнетиков	
	0,05 %	0,3 %
Намагниченность ферромагнетиков	-190	-180
Температура опыта	-190	-280
Наличие растительности	-130	-300

Как следует из данных табл. 24, все факторы отрицательны по знаку для обеих доз ферромагнетиков. В отношении состояния намагниченности это означает, что переход ферромагнетика в намагниченное состояние отрицательно влияет на магнитную восприимчивость. Этот результат подтверждает предыдущие опыты, в которых было обнаружено, что восприимчивость почвы с намагниченным ферромагнетиком ниже, чем с ненамагниченным.

Отрицательные знаки у коэффициентов регрессии по отношению к температуре опыта показывают, что привнесённый ферромагнетик при 22 °C окисляется быстрее, чем при 10 °C.

Изнедаемость растений снижает магнитную восприимчивость, особенно при большой дозе технического ферромагнетика. Видимо, корневые выделения способствуют их окислению.

Аналогичные данные были получены в двухлетнем полевом опыте в совхозе "Шатурский". В почву было внесено 3,6 и 9,0 ц/га (0,012 и 0,03 %) магнитного концентрата, полученного из золы Шатурской ГРЭС. Усредненные по повторностям результаты намагниченности почвы с внесённым магнитным концентратом приведены в табл. 25.

В первый год I_s почвы с намагниченным ферромагнетиком была ниже, чем с обычным, на 21 % при дозе 9 ц/га и на 10 % при дозе 3,6 ц/га. На второй год отмечено увеличение намагниченности насыщения в контроле и в опытных вариантах.

Важной характеристикой является изменение остаточной намагниченности насыщения после нагрева I_{rst}/I_{rs} . В верхних горизонтах почв

это отношение обычно выше I. Возрастание намагниченности после нагрева связано с переходом слабомагнитных соединений железа в сильномагнитные в восстановительных условиях, обусловленных сгорением органического вещества. Для образцов с одинаковым содержанием гумуса возрастание намагниченности после нагрева связано с увеличением количества слабомагнитных соединений железа, способных превращаться в сильномагнитные формы.

В первом году относительная остаточная намагниченность насыщения после нагрева почвы с намагниченным магнетиком была выше, чем у почвы с обычным магнетиком, на 14-23 %. Во втором году разница $I_{\text{rst}}/I_{\text{rs}}$ для почвы с обычным и намагниченным ферримagnetиком в дозе 9 п/га составила 27 %.

Снижение магнитной восприимчивости и намагниченности насыщения и рост намагниченности после нагрева в образцах почвы с внесенными намагниченными ферримagnetиками говорит об одном и том же эффекте: что намагниченные магнетики при контакте с почвой быстрее, чем ненамагниченные переходят из сильномагнитных форм в слабомагнитные.

Таблица 25

Усредненные значения намагниченности насыщения I_s и приращения остаточной намагниченности насыщения после нагрева $I_{\text{rst}}/I_{\text{rs}}$ почвы с ферримagnetиком в полевом опыте

Объект исследования	Доза Fe_2O_3 , п/га	1974 г.		1975 г.	
		$I_s \cdot 10^{-3}$ $\text{Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$	$I_{\text{rst}}/I_{\text{rs}}$	$I_s \cdot 10^{-3}$ $\text{Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$	$I_{\text{rst}}/I_{\text{rs}}$
Почва	-	5,4	1,2	7,7	1,3
Намагниченный ферримagnetик	9,0	7,2	2,2	9,6	2,5
Обычный ферримagnetик	9,0	8,7	1,8	10,2	1,9
Намагниченный ферримagnetик	3,6	6,7	2,1	-	-
Обычный ферримagnetик	3,6	7,4	1,8	-	-

Возможно, что энергия, полученная при намагничивании, дестабилизирует состояние ферримagnetиков и способствует ускорению их гидратации и растворения, что активизирует ассимиляцию почвой намагниченных привнесенных соединений железа.

Магнитная сепарация золи

Как отмечалось, техногенные оксиды железа ассоциированы со многими металлами, в том числе с высокотоксичными. Поэтому удаление оксидов железа может способствовать снижению общего уровня токсичности золи.

Эффективным методом извлечения оксидов железа из золы является магнитная сепарация.

Рассмотрим результаты однократной магнитной сепарации четырех видов золы: торфяной Шатурской ГРЭС и Калининской ТЭЦ-4 и угольной Московской ТЭЦ-22 и Каширской ГРЭС (рис.60).

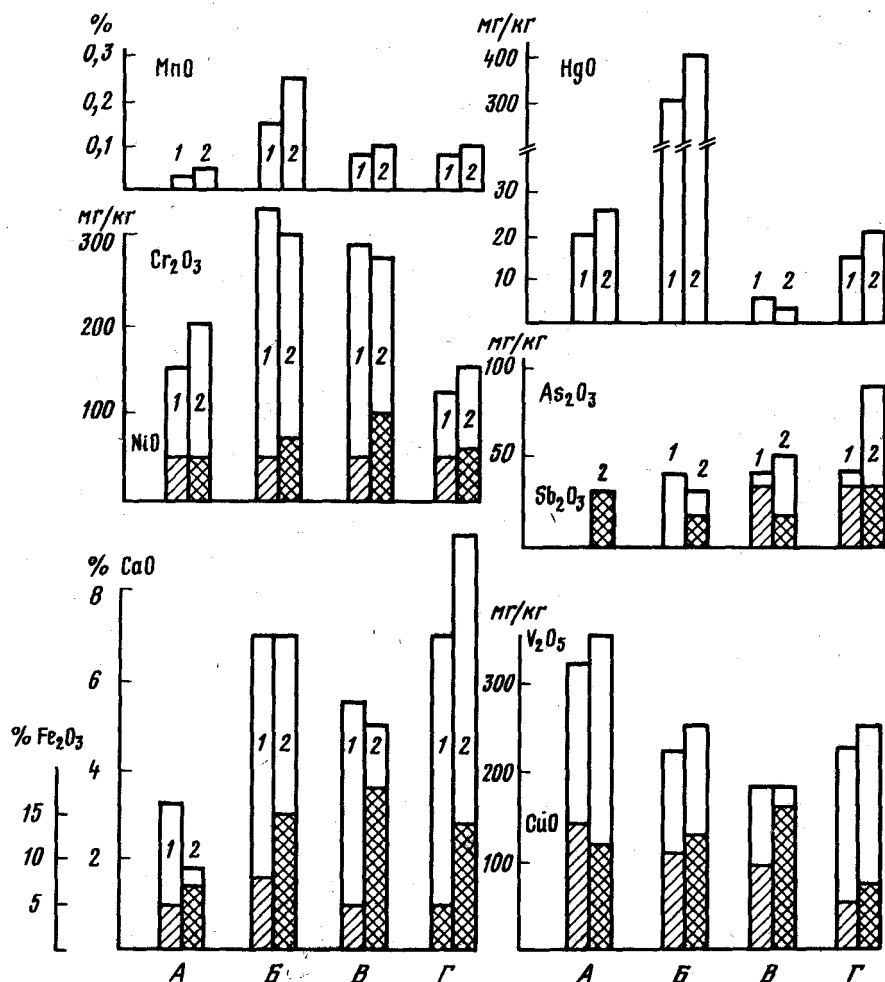


Рис.60. Содержание оксидов в обезжелезненной фракции (1) и в исходной золе (2).

А - зола Каширской ГРЭС; Б - зола Московской ТЭЦ-22;
В - зола Калининской ТЭЦ-4; Г - зола Шатурской ГРЭС

Опыты показали, что в результате магнитной сепарации возросло содержание Са в обезжелезненной фракции золы Каширской ГРЭС и Калининской ТЭЦ-4, содержание Са сохранилось после сепарации золы Московской ТЭЦ-22 и снизилось после сепарации золы Шатурской ГРЭС.

Значительная часть железа в золе представлена ферришпинелями, которые являются типичными соединениями переменного состава. Их состав выражается формулой $A_x B_{y...} Fe_n O_m$, где А, В... – ферритообразующие элементы: Mg, Mn, Ni, Co, Cu, Zn, Ca, Li. Поэтому в первую очередь можно ожидать снижения содержания этих элементов в обезжелезненной фракции золы. Фактически одновременно со снижением содержания железа произошло снижение количества магния, марганца, никеля, ванадия.

Отметим различное поведение в процессе сепарации Са и Mg. Магний следует за железом, тогда как кальций попадает в обезжелезненную фракцию. Результаты магнитной сепарации отражают различную минеральную форму, в которой связаны эти элементы; видимо, кальций находится в виде окиси, сульфата, тогда как значительное количество магния находится в составе ферришпинели.

Такие тяжелые металлы, как хром, медь, сурьма, мышьяк, ртуть ассоциированы с ферримангнитными оксидами в одних золах и не ассоциированы в других. Поэтому прогнозировать их разделение в магнитном поле пока не представляется возможным: в каждом случае нужна опытная магнитная сепарация.

В обезжелезненной фракции золы рост содержания Са компенсирует снижение содержания Mg. Одновременно с извлечением железа в золе снижается количество тяжелых металлов: марганца, никеля, ванадия, а в ряде случаев хрома, меди, мышьяка, ртути, сурьмы. Такая очистка необходима для голы с токсичным уровнем тяжелых металлов.

Учитывая, что сланцевая зола также содержит оксиды железа (в среднем 7 50 и сопутствующие им тяжелые металлы, следует в будущем рассмотреть возможность магнитной сепарации и это! золы.

Выводы

1. Одно из проявлений техногенеза состоит в ожелезнении поверхности планеты. Обогащение техногенным железом, как правило, не приводит к улучшению агрономических свойств почв, как это бывает при нормированном внесении железа в почву, страдающую от его дефицита. Ухудшение продуктивности объясняется тем, что распределение техногенного железа по поверхности земли определяется расстоянием от источника загрязнения и не связано с потребностью почвы в этом элементе. Падению продуктивности способствует также тесная ассоциация техногенных оксидов железа с такими вредными элементами, как ртуть, мышьяк, хром и др.

2. Для картирования загрязненных железом участков целесообразно применять магнитные методы, позволяющие дифференцировать степень загрязнения

нения, а также отличать техногенные соединения железа от естественных.

3. В настоящее время предпринимаются попытки расширить ассортимент известковых материалов в земледелии за счет угольной золы. Некоторые виды угольной золы, особенно буроугольной, богаты кальцием и магнием и могли бы служить дешевым известковым материалом. Но, в отличие от сланцевой золы, угольная зола содержит больше тяжелых металлов (железа, марганца, меди, ртути, сурьмы, мышьяка и др.), токсичных для растений, животных и человека. Среди тяжелых элементов абсолютно доминирует железо. Содержание Fe_2O_3 в золе колеблется от 3 до 27 %. Главное отличие оксидов железа зол от педогенных оксидов состоит в высоком содержании магнетита.

4. Изучение действия оксидов железа, находящихся в составе торфяной волн Шатурской ГРЭС и угольной волн Московской ТЭД-22, на свойства дерново-подзолистых почв Подмосковья показало следующее. Происходит некоторое укрупнение микроагрегатного состава тяжелосуглинистой почвы. С ростом дозы техногенного железа снижается содержание гумуса. Техногенные оксиды железа заметно снижают содержание доступных фосфатов, особенно в начальный период, пока не произошла инактивация оксидов почвенными коллоидами. Техногенные оксиды железа угнетают некоторые виды микробиологической деятельности и усиливают активность железоредуцирующих микроорганизмов.

5. В то время как оксиды железа воздействуют на свойства почвы, почва в свою очередь преобразует техногенные оксиды железа. Способствуют окислению и разрушению техногенных оксидов железа их намагничивание, а также такие условия среды, как повышенная температура и жизнедеятельность растений.

6. Эффективным методом извлечения из золы оксидов железа и ассоциированных с ними токсичных элементов является магнитная сепарация. В обезжелезненной фракции золы происходит рост содержания Ca и снижение содержания Mg. Одновременно в обезжелезненной фракции золы снижается количество тяжелых металлов: марганца, никеля, ванадия и в ряде случаев хрома, меди, мышьяка, ртути, сурьмы. Магнитная сепарация эффективна для золы с высоким уровнем токсичных металлов.