

## Екологічна геохімія

УДК 550.42 + 577.4

### Поведение свинца и меди в системе почва-растение по экспериментальным данным

Белевцев Р. Я.<sup>1</sup>, Кузенко С. В.<sup>1</sup>, Самчук А. И.<sup>2</sup>,  
Спивак С. Д.<sup>1</sup>, Высотенко О. А.<sup>1</sup>, Горбунова С. Ф.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт геохимии окружающей среды НАН и МЧС Украины, Киев

<sup>2</sup> Институт геохимии, минералогии и рудообразования НАН Украины, Киев

Изложены результаты экспериментов по заражению пшеницы водными растворами свинца и меди в зависимости от условий загрязнения (количества внесенных тяжелых металлов, продолжительности произрастания растений) и типа почв (черноземной или лесной подзолистой). Отмечено влияние реакций карбонатазации на содержание мобильных форм тяжелых металлов в разных почвах и на включение их в растения. Корни пшеницы содержат в 4–10 раз больше свинца и меди, чем ее стебли.

Проведена серия экспериментов для выяснения степени зараженности пшеницы в зависимости от условий загрязнения (количества внесенных тяжелых металлов (ТМ), продолжительности роста растений) и от типа почв. Каждая проба почвы (сухой вес 200 г), была помещена в пластмассовую коробку с отверстиями снизу, куда посажены по 100 зерен пшеницы, с суммарным сухим весом 3–4 г. Водные растворы свинца  $Pb(NO_3)_2$  и меди  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  одновременно и единовременно были внесены в черноземную и лесную подзолистую почву после того, как пшеница выросла за 10 дней на высоту примерно 10 см. Растворы соединений ТМ были внесены из расчета на 1 кг почвы: в черноземную почву – 1, 5, 20 и 40 мг свинца и 0,15; 0,6; 3 и 6 мг меди, а в подзолистую – 6, 20 и 60 мг свинца и 1, 3 и 9 мг меди. Предельно допустимые концентрации (ПДК) ТМ для почв не одинаковы по данным разных авторов. Э. Я. Жовинский и др. [6, 7] на основании обобщения большого фактического материала пришли к выводу о том, что для свинца ПДК составляет 20 мг/кг, а для меди – 3 мг/кг.

Черноземная почва состоит в основном из окатанных алевро-песчаных зерен кварца, содержит первые проценты полевых шпатов, гидрослюда, магнетита, а также 2,7–3,3 % органического вещества в виде бурого гумуса. Химический состав чернозема следующий, %:  $SiO_2$  89,7;  $TiO_2$  – 0,18;  $Al_2O_3$  – 1,78;  $FeO$  – 0,49;  $CaO$  – 0,88;  $Na_2O$  – 0,29;  $K_2O$  – 0,42;  $P_2O_5$  – 0,07;  $C_{орг}$  – 2,7;  $H_2O$  – 0,80; п.п.п. – 3,06;  $S_{орг}$  – 0,04. Фоновое природное содержание металлов в черноземе по данным атомно-абсорбционного анализа, мг/кг: Fe – 4160, Mn – 75, Al – 6090, Ca – 2850, Mg – 780, Cu – 20, Ni – 15, Co – 3, Pb – 5, Zn – 120, Sr – 28. pH почвенного раствора – 6,3, Eh – +160 мВ.

Подзолистая лесная почва также преимущественно состоит из кварца, содержит первые проценты полевых шпатов, гидрослюда, магнетита, а также черное органическое вещество, скорее всего, древесный уголь. Химический состав подзолистой почвы, %:  $SiO_2$  – 93,0;  $TiO_2$  – 0,18;  $Al_2O_3$  – 0,32;  $FeO$  – 0,57;  $MgO$  – 0,47;  $CaO$  – 0,47;  $Na_2O$  – 0,48;  $K_2O$  – 0,30;  $P_2O_5$  – 0,14;  $C_{орг}$  – 1,52;  $CO_2$  – 0,06;  $H_2O$  – 0,41; п.п.п. – 3,68. Содержание металлов по данным атомно-абсорбционного анализа, мг/кг: Fe – 1330, Mn – 25, Al – 3210, Ca – 200, Mg – 280, Cu – 4, Ni – 14, Co – 2, Pb – 5, Zn – 20, Sr – 25. pH почвенного раствора – 4,7; Eh – +300 мВ.

Пшеница росла на загрязненной черноземной почве 20 дней, после чего была извлечена из нее и просушена. С целью выяснения влияния продолжительности опыта из проб подзолистой почвы были выделены три партии, в каждую из которых входили почвы с указанным выше загрязнением ТМ и контрольная проба. Пшеница первой партии росла на загрязненной почве 14 дней, второй – 26 дней, а третьей – 43 дня.

После ликвидации пробы почв и растений были просушены для определения валового содержания Pb и Cu в почве и пшенице, а также их форм нахождения в почве. Использованы спектральный и атомно-абсорбционный методы анализа. Анализировались стебли вместе с листьями – верхки. Известно, что корневая часть пшеницы обычно содержит примерно в два раза больше ТМ, чем стебли [10].

После опытов почвенный раствор чернозема имеет pH 6,8–6,9 и Eh + 85–100 мВ, а лесной подзолистой почвы – 5,3 и + 230–245 соответственно, практически независимо от количества вносимых ТМ.

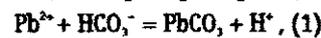
По данным анализа, валовое содержание ТМ в почве определяется вносимым его количеством, поскольку растения могут усвоить не более 5 % последнего (рис. 1, 2). Доля водорастворимой формы ТМ в почве невелика – менее 5 % от валового содержания: около 0,5 мг/кг свинца независимо от типа почвы и меди в подзолистой почве, но 2–4 мг/кг меди в черноземе. Обменная форма Pb и Cu составляет 5–40 % от валового содержания, причем максимальное содержание (18–21 мг/кг) характерно для свинца в подзолистой почве, а минимальное (0,5–1,5 мг/кг) – для меди во всех почвах и для свинца в черноземе. Содержание труднорастворимой формы ТМ в почве – 20–60 %, минимальные значения зафиксированы в подзолистой почве, а максимальные – в черноземе, особенно для свинца. Содержание нерастворимой формы ТМ в почве составляет 30–60 %, причем меньшее количество установлено в черноземе (особенно свинца), а большее – в подзолистой почве. В целом, доля мобильных форм нахождения ТМ в черноземе не превышает 3–4 %, в то время как в подзолистой почве она составляет ~ 40 %. Фиксированные формы нахождения ТМ, напротив, резко преобладают в черноземе, а в подзолистой почве составляют немногим более 50 %. Это свидетельствует о значительно большей сорбционной способности чернозема по сравнению с подзолистой почвой. Сказанное четко проявлено для свинца, несколько хуже для меди, поскольку ее вносилось мало, а чернозем оказался изначально обогащен медью (рис. 1, 2).

Содержание ТМ в пшенице изменяется пропорционально количеству, вносимому в почву, причем концентрация ТМ в почве и растениях примерно одинаковы. Следовательно, коэффициент биологического накопления ТМ в пшенице ( $K_{\text{б}} = \text{ТМ в растении} / \text{ТМ в почве}$ ) для свинца близок к единице, а для меди он около 2, т. е. растения по сравнению с почвой обогащаются медью (рис. 1, 2). На рис. 2 отчетливо видно, что обогащение пшеницы медью происходит за счет внесения в почву ее водорастворимой формы, а повышенное валовое содержание меди в черноземе (рис. 2, а) не влияет на этот процесс.

Достаточно показательна зависимость содержания форм нахождения ТМ в почве и переход их в пшеницу от вносимого в виде водных растворов количества ТМ, которые можно рассматривать как водорастворимые формы. Вносимые таким образом ТМ быстро переходили в фиксированные формы в почвах, а также в растения (рис. 3). В черноземе практически полностью фиксируется свинец, а доля мобильных форм нахождения меди остается в черноземе значительной. В подзолистой почве доля фиксированных форм нахо-

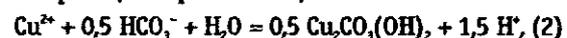
ждения свинца лишь незначительно превышает содержание устойчивой для этой почвы его обменной формы. Содержание последней в подзолистой почве составляет около 20 мг/кг (рис. 1, б; 3, а), т. е. в 200 г почвы находится 5 мг Pb, в то время как свинца в пшенице, выросшей на этом количестве почвы, всего 0,15 – 0,3 мг. Это свидетельствует о большом запасе мобильных форм свинца в подзолистой почве, который может быть усвоен растениями при увеличении дозы загрязнения. В черноземе больше мобильных форм нахождения меди (10 % от валового содержания), чем в подзолистой почве, (рис. 2, а; 3, б), поэтому можно прогнозировать обогащение медью растений на черноземе, и, напротив, обогащение растений свинцом на подзолах в случае значительного загрязнения почв мобильными формами этих металлов. Время произрастания растений мало отразилось на содержании в них ТМ, хотя небольшое обогащение, на 20–40 %, наблюдается у зрелых растений по сравнению с молодыми (рис. 3).

Поскольку используемые в опытах почвы практически не содержат глинистых минералов, можно проследить влияние карбонатных и органических форм фиксации ТМ. Свинец быстро и практически полностью фиксируется черноземом, что может быть связано с органическими формами нахождения Pb [6, 7], однако довольно высокое значение pH (близкое к нейтральному) почвенного раствора чернозема способствует осаждению карбонатных форм нахождения как свинца, так и меди. Например, по реакции карбонатазации:



$$G_{298} = -17,6 \text{ кДж/моль}, \lg K_{p(1)} = 3,06.$$

С учетом данных [5], в почвенном растворе чернозема при pH = 6,9,  $\lg[\text{CO}_3^{2-}] = -7,74$ ;  $\lg[\text{HCO}_3^-] = -4,32$ ;  $\lg[\text{Pb}^{2+}] = -5,64$  что соответствует концентрации 2 мг/л Pb в растворе и может быть обусловлено выпадением карбонатов свинца, хотя не исключена и фиксация части свинца органическим веществом. В подзолистой почве при pH = 5,3,  $\lg[\text{CO}_3^{2-}] = -10,94$ ,  $\lg[\text{HCO}_3^-] = -5,92$ , а  $\lg[\text{Pb}^{2+}] = -2,44$ . Эти расчеты свидетельствуют о весьма высокой равновесной концентрации катионов свинца (до 3,6 г/л), что исключает фиксацию этого металла в карбонатах подзолистых почв. Для меди возможна такая реакция карбонатазации:



$$G_{298} = -14,8 \text{ кДж/моль}, \lg K_{p(2)} = 2,57.$$

В черноземе при pH = 6,9;  $\lg[\text{Cu}^{2+}] = -10,76$ , а в подзолистой почве при pH = 5,3;  $\lg[\text{Cu}^{2+}] = -7,58$ . Эти расчеты свидетельствуют о вполне вероятной фиксации меди в карбонатах. Однако при анализе форм меди в почвах возникает противоречие: медь образует

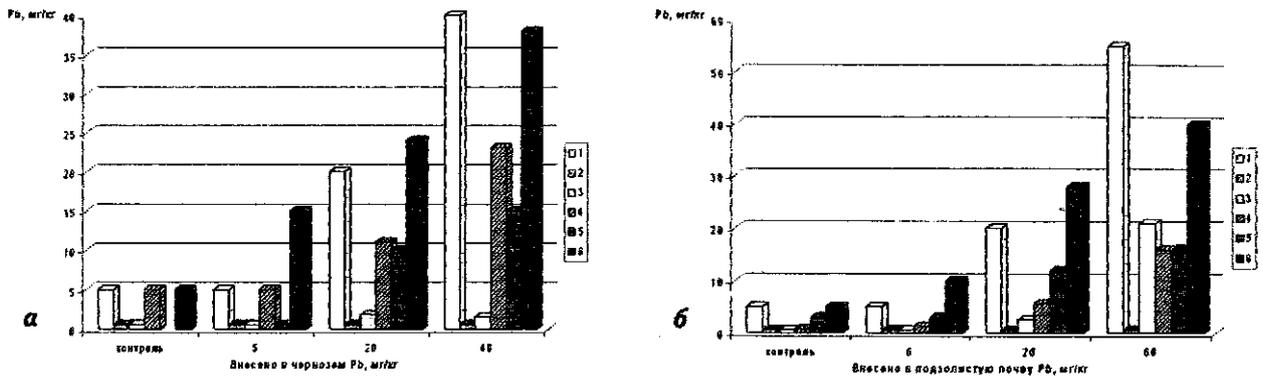


Рис. 1. Содержание свинца в почве и пшенице в зависимости от количества внесенного Pb в чернозем (а) и лесную подзолистую почву (б): 1 – валовое содержание в почвах; формы нахождения в почвах: 2 – водорастворимая, 3 – обменная, 4 – труднорастворимая, 5 – нерастворимая; б – содержание в стеблях пшеницы

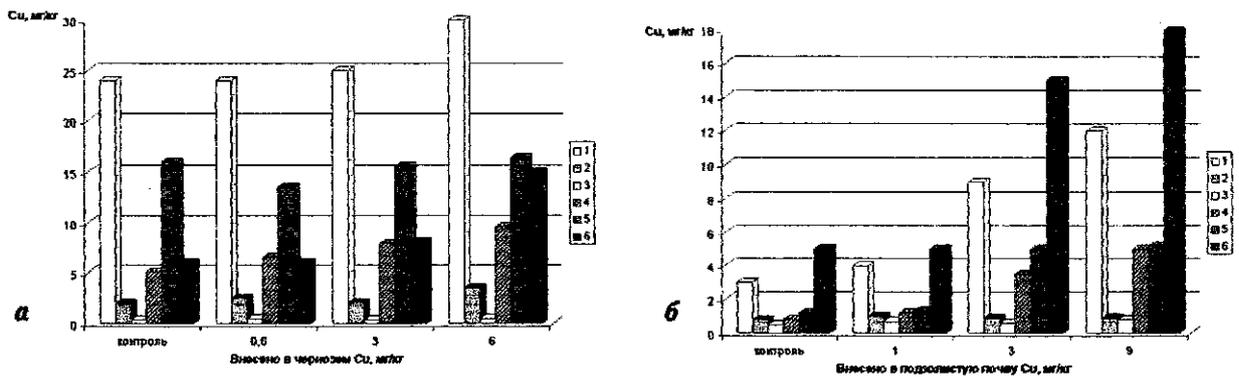


Рис. 2. Содержание меди в почве и пшенице в зависимости от количества внесенного Cu в чернозем (а) и лесную подзолистую почву (б): 1 – валовое содержание в почвах; формы нахождения в почвах: 2 – водорастворимая, 3 – обменная, 4 – труднорастворимая, 5 – нерастворима; б – содержание в стеблях пшеницы

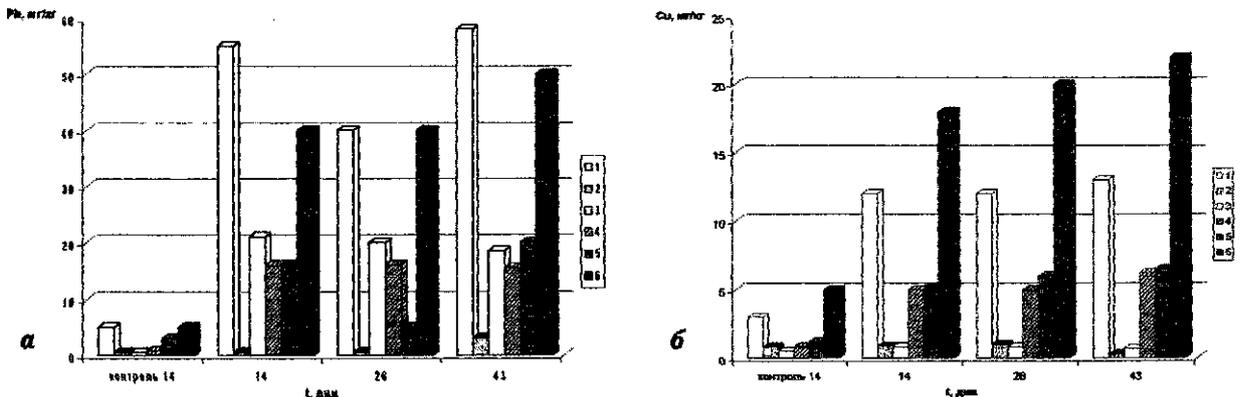


Рис. 3. Содержание свинца (а – внесено 60 мг/кг) и меди (б – внесено 9 мг/кг) в лесной подзолистой почве и пшенице в зависимости от продолжительности произрастания растений (t, дни): 1 – валовое содержание ТМ в почвах; формы нахождения ТМ в почвах: 2 – водорастворимая, 3 – обменная, 4 – труднорастворимая, 5 – нерастворимая; б – содержание ТМ в стеблях пшеницы

больше мобильных форм в черноземе по сравнению с подзолистой почвой, хотя при реализации реакций карбонатизации должно быть наоборот. В черноземе вероятны реакции меди с органическим веществом и с восстановленными соединениями серы, а также наличие растворимых нитратов меди. Видимо, в почвах могут происходить многие химические реакции с участием ТМ, как с поглощением, так и выделением мобиль-

ной формы, однако реализация этих реакций зависит не столько от термодинамики, сколько от их химической кинетики. Последняя, как показали исследования геохимиков и микробиологов [4, 9, 10], определяется участием в этих реакциях живых организмов – прежде всего растений и бактерий [2, 7, 10].

Кроме верхушек были проанализированы отдельно листья и корни пшеницы. Через две недели

роста пшеницы в условиях загрязнения срезаны ее листья. Оказалось, что листья пшеницы практически не поглощают ТМ: выросшие на черноземной почве листья содержат свинца и меди по 5–10 мг/кг, а на подзолистой – 20 мг/кг свинца и 14 мг/кг меди. В то же время корни пшеницы третьей партии содержат 530 мг/кг свинца (в 10 раз больше, чем стебли) и 70 мг/кг меди (в 5 раз больше).

Данные количественного спектрального анализа золы растений (аналитик С. А. Козак) в целом хорошо сопоставляются с результатами атомно-абсорбционного анализа.

Предварительные выводы из проведенных исследований таковы.

1. Тип почвы мало отражается на заражении пшеницы тяжелыми металлами. Содержание свинца в почве и растениях примерно одинаково и увеличивается прямо пропорционально загрязнению:  $K_{ра} Pb \sim 1$ ; медь предпочтительно входит в растение:  $K_{ра} Cu \sim 2$ .

2. Растения усваивают лишь вносимые водорастворимые формы нахождения ТМ в почве, а процесс ремобилизации ТМ не проявлен. Наименьшим содержанием мобильных форм нахождения ТМ (10%) характеризуется чернозем, что объясняется фиксацией ТМ при реакциях карбонатизации и сорбции органичес-

ким веществом, а наибольшим (40 %) – подзолистая почва из-за низкого уровня pH.

3. Водорастворимые формы нахождения ТМ полностью фиксируются черноземом (особенно свинец), вероятно в значительной степени за счет реакций карбонатизации. В подзолистой почве остается большой резерв обменных форм свинца, а в черноземе – мобильных форм меди, очевидно вследствие восстановительных реакций с участием органического вещества.

4. Вносимые в почву ТМ в составе водных растворов быстро (меньше, чем за две недели) фиксируются почвой и накапливаются в растениях. При произрастании пшеницы на подзолистой почве в течение двух-трех недель она со временем лишь немного обогащается ТМ (не более, чем в полтора раза), параллельно происходит такое же уменьшение содержания мобильных форм ТМ в почвах.

5. Отдельные части растений усваивают ТМ по-разному: в наименьшей степени листья –  $K_{ра} = 0,2-0,5$ , редко до 1,0; для стеблей  $K_{ра} = 1-2$ , а наиболее обогащены ТМ корни: для них  $K_{ра} Pb$  достигает 10, а  $K_{ра} Cu$  – 5.

6. Необходимо исследование термодинамики и кинетики конкретных биогеохимических реакций мобилизации и фиксации ТМ в почвах, в которых активное участие принимают как растения, так и микроорганизмы.

1. Бастрыгина Т. М., Маничев В. И., Суцник Ю. Я. Формы нахождения тяжелых металлов в черноземной почве в зоне влияния промышленного источника загрязнения // 36. науч. праць, ДНЦ РНС НАН та МНС України. – 2000. – вып. 1. – с. 142–151.

2. Белевцев Р. Я., Ковалюх Н. Н., Спивак С. Д. Термодинамический анализ биогеохимических реакций при глубинном гипергенезе гранитных массивов // Минерал. журн. – 2004. – 26, № 2. – с. 25–38.

3. Бондаренко Г. Н., Кононенко Л. В. Кинетика трансформационных форм нахождения стронция-90 и цезия-137 в почвах // Минерал. журн. – 1996. – 18, № 3. – с. 48–57.

4. Вернадский В. И. Химический состав живого вещества в связи с химией земной коры // Избр. соч., т. V. М.: Изд-во АН СССР, 1960. – с. 143–159.

5. Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968. – 368 с.

6. Жовинский Э. Я., Маничев В. И., Кураева И. В. и др. Эколого-геохимическое исследование природных сред в условиях городской агломерации. – К., 1991. – 57 с.

7. Жовинский Э. Я., Кураева И. В. Геохимия тяжелых металлов в почвах Украины. – Киев: Наук. думка, 2002. – 213 с.

8. Кононенко Л. В., Высотенко О. А. Кинетические параметры трансформации техногенного свинца в дерново-подзолистых почвах // 36. науч. праць ДНЦ РНС НАН та МНС України. – 2000. – вып. 1. – с. 152–163.

9. Полинг Л. Общая химия. – М.: Мир, 1974. – 846 с.

10. Сагг Ю. Е., Ревич Б. А., Янин Е. П. и др. Геохимия окружающей среды. – М.: Недра, 1990. – 335 с.

Викладено результати експериментів по зараженню пшениці водними розчинами свинцю і міді в залежності від умов забруднення (кількості внесених важких металів, хтивалості росту рослини) і типу ґрунту (чорнозему або лісового підзолу). Відзначено вплив реакцій карбонатизації на вміст мобільних форм важких металів у різних ґрунтах і на надходження їх до рослини. Корінь пшениці містить у 4–10 разів більше Pb і Cu, ніж її стеблики.

In the article results of the experiments by infection of wheat aqua solution of Pb and Cu on dependence of conditions of soiling and composition of soil have been stated. Influence of carbonate reactions on contents of mobile forms of heavy metals in different soils and to plants are noted. Root of wheat contain heavy metals in 4–10 one than its stem.