

УДК 631.416.8

В. С. АРЖАНОВА

МИГРАЦИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВАХ (По данным лизиметрических исследований)

На основе анализов лизиметрических вод рассматривается миграция меди, свинца, цинка, кадмия в профиле полноразвитых и эродированных бурых лесных почв при поступлении этих элементов с аэрозольными выпадениями. Установлено большое значение биологической составляющей почвы и коллоидных форм миграции при закреплении элементов в почвах: в верхних почвенных горизонтах накапливаются свинец и медь, выносятся цинк.

Интенсивное развитие промышленности повлекло за собой существенные изменения в химическом составе различных природных объектов: атмосферных осадков, речных вод, почв и т. д. Одним из мощных источников поступления избыточных по сравнению с природными процессами количеств микроэлементов являются предприятия горно-металлургической промышленности. При выпадении аэрозолей техногенного происхождения на земную поверхность они включаются в гипергенные циклы миграции.

Накопление тяжелых металлов в почвах территорий, прилегающих к заводам цветной металлургии, установлено многими исследователями [3, 10]. Высокие концентрации халькофильных элементов и сульфат-иона вызывают угнетение растительности вплоть до ее полного исчезновения, вследствие чего усиливаются процессы делювиального сноса и эрозии почв.

Изучение химического состава почвенных (лизиметрических) растворов следует рассматривать как необходимое звено в исследовании миграции техногенных продуктов в зоне гипергенеза. Оно позволяет оценить роль почвы как природного фильтра для элементов и их соединений, выпадающих на поверхность почвы в составе жидких и твердых атмосферных осадков, установить их влияние на состав грунтовых вод, формирующихся за счет почвенного стока.

Исследование химического состава лизиметрических вод в условиях активного техногенного воздействия на геосистемы становится злободневным, о чем свидетельствуют работы, проводимые в последнее время [7].

Исследования, некоторые результаты которых приводятся ниже, проведены на площади, прилегающей к предприятию цветной металлургии. Район расположен на восточном склоне Сихотэ-Алиня, рельеф участка среднегорный, сильно расчлененный. Муссонный климат определяет выпадение преобладающей части атмосферных осадков в летний период, главным образом в виде интенсивных ливней (60—80 мм за один дождь).

На участке заложено два почвенных разреза, характеризующих различные условия миграции микроэлементов. Первый (т. 31) расположен в 0,5 км от предприятия, в привершинной части сопки. Растительность

этого участка представлена кустарниковой формой дуба (*Quercus mongolica*) высотой 1,5—2 м с признаками угнетения (разреженность растительного покрова, суховершинность, поражения листьев и т. д.). Напочвенный покров практически отсутствует, наблюдаются только куртины зеленых мхов. Почва развита на продуктах выветривания кислых эффузивов, имеет малую мощность, но полный набор морфологически четко выраженных генетических горизонтов, за исключением подстилки. Почва развивается в условиях свободного дренажа и характеризуется основными свойствами, присущими бурым лесным: кислой реакцией, значениями рН, увеличивающимися вниз по профилю от 4,0 в гор. А1 до 4,7 в гор. С, аккумулятивным характером распределения органического вещества, оглинением иллювиально-метаморфического горизонта. Специфической особенностью почвы является наличие на поверхности рыхлой мелкопористой корочки (0—2 см) с растительными остатками и зелеными мхами, которая легко отделяется от нижележащего горизонта. По механическому составу верхние горизонты легкосуглинистые, в нижней части профиля — среднесуглинистые. По всему профилю, кроме самой верхней части, почва сильнокаменистая.

В почвенном разрезе были установлены лизиметры закрытого типа [9] на глубинах 2 и 16 см — под гор. А1 и 40 см — ниже гор. В. Рабочая площадь лизиметрических водосборников в указанном и описанном ниже разрезе на всех глубинах равна 0,06 м², лизиметры изготовлены из винипласта, а подводящие трубки и приемные емкости — из полиэтилена. Лизиметр на глубине 2 см устанавливали после того, как осторожно снимали верхнюю корочку почвы, скрепленную моховым покровом, и установленный водоприемник заполняли этим материалом.

Второй разрез (т. 30) заложен на таком же удалении от завода, на склоне, полностью лишенном растительности. Более интенсивное техногенное воздействие в этом пункте, приведшее к разрушению растительного покрова, обусловлено тем, что он располагается по направлению ветров наибольшей повторяемости на подветренной стороне от предприятия, в то время как предыдущий разрез находится под менее частым воздействием факела выбросов, хотя расстояние между точками не превышает 0,5 км. Поверхность почвы эродирована, гумусовый горизонт отсутствует, верхняя часть почвенного профиля представлена мелкопористой, легко отделяющейся коркой (0—2 см), состоящей из мелкого щебня, слабо сцементированного пылью. Как и в предыдущем случае, почва имеет кислую реакцию по всему профилю, значения рН увеличиваются от 4,1 сверху до 5,0 на глубине 75 см и почти не меняются ниже. Среднесуглинистая в верхней части, утяжеляющаяся вниз по профилю почва сформирована на сильнощебнистом делювиальном суглинке в условиях трансэлювиального ландшафта и свободного дренажа. Лизиметры установлены на глубине 8 и 88 см.

Таким образом, растворы, собранные в разрезе т. 30, характеризуют особенности формирования химического состава лизиметрических вод в условиях интенсивного делювиального сноса и почвенной эрозии, начавшейся после уничтожения растительного покрова, в результате чего влияние органического компонента почвы на формирование химического состава лизиметрических вод сведено к минимуму.

Состав лизиметрических вод, полученных в разрезе т. 31, сформировался в результате фильтрации атмосферных осадков через полноразвитый почвенный профиль, причем, очевидно, что органические вещества гумусового горизонта оказывают существенное влияние на миграцию микроэлементов, поступающих на поверхность почвы с атмосферными выпадениями.

В работе использованы средние данные, полученные за двухлетний срок наблюдений (1974—1975 гг.), растворы характеризуют теплый период года, так как откачки проводили поздней осенью.

Как отмечалось Сотниковой [8], прямая связь количества вод, мигрирующих в почве, с осадками отсутствует, так как на это влияет ряд факторов. Из них для Приморья первостепенное значение имеют, очевидно, интенсивность единовременного выпадения осадков и процессы приповерхностного почвенного стока в условиях расчлененного рельефа и большой защещенности почвенного профиля.

Химический анализ лизиметрических вод на макрокомпоненты проводили в основном в соответствии со схемой, изложенной Сотниковой [8].

Таблица 1

Концентрации микроэлементов, мкг/л и значения рН в дождевых и лизиметрических водах

Характер пробы и место отбора	рН	Элементы				
		Cu	Zn	Cd	Pb	Ag
Атмосферные осадки	4,56	46,0	262	10,6	6439	4,0
Лизиметрические воды						
т. 30, глуб. 8 см	4,34	45,9	5 500	230,0	8309	22,4
т. 30, глуб. 88 см	5,54	5,5	4 000	5,5	63	3,5
т. 31, глуб. 2 см	6,33	30,0	6 900	35,6	319	26,2
т. 31, глуб. 16 см	5,17	13,5	11 545	Не обн.	132	2,0
т. 31, глуб. 40 см	4,98	27,2	3 900	»	309	2,6

Таблица 2

Содержание растворенного органического вещества, мг/л и коллоидных форм миграции микроэлементов

Место отбора пробы	Сорг	Элементы			
		Cu	Zn	Pb	Ag
т. 30, глуб. 8 см	5,7	14,7	164,8	437,0	6,8
		32,0	3,0	5,3	30,3
т. 30, глуб. 88 см	4,0	2,0	4,0	10,9	1,9
		36,4	0,1	17,5	54,3
т. 31, глуб. 2 см	11,4	9,6	226,0	116,0	2,0
		32,0	3,1	36,4	7,6
т. 31, глуб. 16 см	5,4	6,2	878,5	18,9	0,4
		45,8	7,6	14,3	20,0
т. 31, глуб. 40 см	2,9	11,7	70,0	42,7	0,4
		43,3	1,8	13,8	16,5

Примечание. В числителе — абсолютное содержание элемента в коллоидной форме миграции, мкг/л; в знаменателе — относительное количество в % от суммарной концентрации элемента.

Определение микроэлементов проведено по спектро-химической методике [4], основанной на предварительном концентрировании тяжелых металлов методом групповой экстракции и последующем спектральном анализе.

Проведенное ранее [1] изучение форм миграции тяжелых металлов в составе атмосферных выпадений, оседающих на поверхности растительного покрова, показало, что активная воднорастворимая форма изученных элементов составляет 10 — 20% от их содержания в составе пыли.

Одновременно в течение двух летних сезонов проводили сбор дождевых вод, макро- и микроэлементный состав которых определяли по вышеназванным методикам.

Дождевые воды, за счет которых формируется почвенный сток, мало минерализованы (в среднем 22 мг/л), имеют кислую реакцию и сульфатно-кальциевый состав. Лизиметрические воды эродированного

участка (т. 30) сохраняют такой же состав и кислую реакцию, но в то же время существенно меняются вниз по профилю. Происходит подщелачивание растворов (табл. 1), возрастает общая минерализация, и уже на глубине 8 см она составляет 65 мг/л. При этом многократно увеличивается содержание сульфат-иона — от 8,4 мг/л в дождевых водах до 100 мг/л в лизиметрических растворах с глубины 88 см. Возрастание общей минерализации и подщелачивание растворов книзу связано, вероятно, с интенсивным внутрипочвенным выветриванием под действием кислых растворов.

Лизиметрические воды залесенного участка (т. 31) также являются сульфатно-кальциевыми, количество сульфат-иона гораздо меньше, чем в растворах разреза т. 30, но больше, чем в дождевых водах (32 мг/л на глубине 16 см и 18 мг/л на глубине 40 см). Вниз по профилю почвы происходит уменьшение содержания не только сульфат-иона, но и общей минерализации растворов. В изменении реакции почвенных растворов также наблюдается значительное отличие от лизиметрических вод эродированного участка; вниз по профилю происходит заметное подкисление растворов (табл. 1).

Сульфатный характер дождевых и лизиметрических вод, а также высокая кислотность всех растворов являются следствием поступления в атмосферу сернистых газов и тонкодисперсных сульфидов. Для района в целом в силу его приморского положения характерен хлоридно-натриевый состав всех природных растворов и меньшая степень их кислотности.

Необходимо отметить также разницу в количестве растворенного органического вещества. Для растворов полноразвитой почвы характерно уменьшение содержания $C_{орг}$ вниз по профилю (табл. 2). Лизиметрические воды эродированной почвы отличаются монотонным распределением $C_{орг}$ по профилю.

Таким образом, почвы залесенного участка являются более биологически активными, и формирование химического состава почвенного стока обусловлено сложным и многообразным взаимодействием органических и минеральных кислот с почвенной толщей. В то же время на эродированном участке, видимо, преобладает внутрипочвенное выветривание за счет минеральных кислот при подчиненной роли органических.

В условиях интенсивного техногенного воздействия атмосферные и лизиметрические воды содержат широкий круг микроэлементов, поступающих в окружающую среду с пыле-газовыми выбросами: свинец, цинк, медь, кадмий, серебро; в некоторых пробах присутствуют олово, висмут, сурьма, мышьяк. В табл. 1 приведены средние значения концентраций микроэлементов, присутствующих во всех пробах.

Распределение металлов в лизиметрических водах двух участков имеет существенные различия. В водах верхнего горизонта эродированной почвы резко возрастает количество всех микроэлементов по сравнению с дождевыми, почвенный раствор более кислый. Только концентрации меди одинаковы в дождевых и почвенных водах. Резкое увеличение содержания всех микроэлементов в лизиметрических водах верхнего горизонта связано с тем, что на поверхность почвы в течение всего года выпадает пыль, богатая металлами. Металлы, выпавшие в составе пыли, включаются в гипергенную миграцию, а содержание микроэлементов в дождевых водах является результатом разового «промывания» атмосферы. В водах нижнего горизонта почвенного профиля концентрации всех металлов уменьшаются, так как часть их задерживается почвенной толщей; почва выступает как фильтр, удерживающий часть микроэлементов. Концентрации меди, свинца, серебра, кадмия уменьшаются на 1—2 порядка. Цинк почти не задерживается почвенной толщей, и происходит транзитный вынос этого элемента за пределы почвенного профиля.

Распределение микроэлементов в лизиметрических водах разных горизонтов полноразвитой почвы имеет несколько иные особенности. В водах из слоя 0—2 см возрастают по сравнению с дождевыми концентрации кадмия, серебра, цинка, но уменьшаются величины меди и особенно свинца. В водах гумусового горизонта (на глубине 16 см) происходит дальнейшее уменьшение содержания всех микроэлементов, кроме цинка, кадмий не обнаруживается. Наблюдается частичное закрепление элементов уже в верхних горизонтах. Содержание свинца в твердой фазе почвы до глубин 10—15 см достигает 0,3%. В гор. В происходит некоторое подкисление лизиметрических растворов и некоторое увеличение концентраций микроэлементов, сопоставимое с содержанием их в водах верхнего горизонта. В полноразвитой почве, так же как и в эродированной, наблюдается интенсивный вынос цинка (табл. 1).

Таким образом, основное различие процессов формирования микрокомпонентного состава лизиметрических вод заключается в том, что в полноразвитой почве закрепление металлов происходит в верхних горизонтах, особенно в гумусовом; для эродированной почвы характерно промывание верхних горизонтов, транзитный перенос микроэлементов, поступающих из атмосферы, и лишь частичное закрепление их в нижних почвенных горизонтах. Интенсивный вынос цинка за пределы почвенного профиля происходит как на залесенном, так и на эродированном участке.

Важным фактором в процессах миграции и закрепления тяжелых металлов является возможность их связи с органическим веществом почвы, способность к образованию комплексных соединений и коллоидных форм, что может в сильной степени изменить миграционное состояние многих элементов.

Для изучения форм миграции микрокомпонентов в лизиметрических растворах проведен частично-фазовый анализ по методике Еременко [3]. При встряхивании воды с хлороформом образуется устойчивая эмульсия, которой флотируются коллоиды. Как указывает автор [3], при просмотре воды после такой обработки под ультрамикроскопом с разрешающей способностью 10 мкм в ней не обнаруживаются коллоидные частицы.

Таким путем возможно выделение из природных растворов минеральных, органических и органо-минеральных коллоидов и адсорбированных ими металлов.

Примененная методика фазового анализа хотя и обладает слабой селективностью, но позволяет разделить присутствующие в лизиметрических водах микроэлементы на две формы миграции, которые с определенной степенью условности можно назвать коллоидной и истинно растворенной.

Кроме коллоидных частиц, извлекаемых из раствора в результате флотации, хлороформ экстрагирует некоторую часть воднорастворимых органических веществ, а следовательно, и металлов, которые могут быть связаны с ними.

Определение металлов в эмульсии в остатке воды после обработки проводили по единой спектрохимической методике.

Из пяти рассматриваемых элементов в коллоидной форме не обнаружен только кадмий, возможно, в связи с низкой чувствительностью его определения спектральным методом. Концентрации коллоидной формы элементов в абсолютных количествах и процентах от суммарного содержания в лизиметрических водах приведены в табл. 2. В коллоидной форме мигрирует 32—45% меди от суммы металла. Вероятно, важное значение в группе коллоидов меди имеют органо-минеральные комплексы.

Доля коллоидных форм свинца гораздо меньше, чем доля меди, особенно в лизиметрических растворах из эродированной почвы. Корреля-

дия относительного количества коллоидов свинца с концентрацией растворенного органического вещества наблюдается только в лизиметрических водах залесенного участка. Для эродированной почвы такая корреляция отсутствует. Не исключено, что при флотации хлороформом в эмульсии концентрируется и тонкодисперсная пыль техногенного происхождения, мигрирующая с растворами в почвенном профиле в форме взвеси, а основную часть коллоидной формы миграции свинца в этом случае составляют неорганические формы.

Цинк почти не образует коллоидных форм и почти полностью мигрирует в составе истинных растворов, однако в профиле полноразвитой почвы доля коллоидов в общем количестве мигрирующего в лизиметрических растворах металла больше, чем в эродированной.

В противоположность свинцу доля коллоидных форм миграции серебра находится в обратной зависимости от концентрации воднорастворимых органических веществ.

Полученные результаты о формах миграции тяжелых металлов в воде согласуются с опубликованными данными. Еременко [3] нашел, что коллоидные формы меди в воде Волги и Дона составляют соответственно 27—30% от суммы, свинца в грунтовых водах — 12,3%. Незначительную способность цинка к комплексообразованию с органическими кислотами отмечают многие исследователи [5, 6, 11].

Основные результаты исследования особенностей миграции меди, свинца, цинка в составе лизиметрических вод бурых лесных почв в условиях интенсивного техногенного воздействия и поступления металлов на поверхность почвы с атмосферными выпадениями сводятся к следующему.

1. В техногенном ландшафте формируются кислые сульфатно-кальциевые воды, сохраняющие свою специфику на всех этапах миграции: в атмосфере, почвах, горных породах. Для них характерны высокие концентрации тяжелых металлов: свинца, меди, цинка, серебра; в отдельных пробах содержится мышьяк, сурьма, олово, висмут.

2. Взаимодействие кислых вод с почвенной толщей приводит к возрастанию их минерализации, особенно на участке с эродированной почвой.

3. По отношению к микроэлементам почва является природным фильтром, удерживающим часть из них в своей толще. Поглощительная способность этого фильтра зависит от многих факторов. Если выразить концентрацию каждого микроэлемента, определенного в лизиметрических водах, по отношению к средней концентрации этого элемента в чистых природных водах (кларк концентрации), то сумму кларков концентрации можно рассматривать как интегральный показатель степени влияния техногенного фактора на микрокомпонентный состав природных вод. Сравнение кларков концентрации в дождевых и лизиметрических водах показывает, что большую способность к закреплению металлов в верхних почвенных горизонтах обнаруживают почвы залесенного участка с полноразвитым профилем: сумма кларков концентрации в дождевых водах равна 1590, а в лизиметрических водах гор. В — 396. Особенно интенсивно происходит накопление свинца, затем меди, кадмия, серебра.

На участке с эродированными почвами происходит транзитный перенос всех перечисленных выше элементов через верхние горизонты, частичное их накопление в нижних и сброс из почвенного профиля в грунтовые воды. Распределение изучаемых элементов в почвенной толще монотонное.

4. Важную роль в процессе закрепления микроэлементов играет их способность к образованию коллоидных форм, она более значительна в полноразвитой почве, чем в эродированной, лишенной органического горизонта. Наблюдается накопление элементов с более высокой сте-

пению образования коллоидных форм и вынос цинка, почти не образующего коллоидных соединений, за пределы почвенного профиля.

5. В условиях поступления большого количества тяжелых металлов с дождями и пылью в активной воднорастворимой форме почвы не способны задержать всю сумму элементов. Сумма кларков концентрации исследованных элементов в лизиметрических водах нижних почвенных горизонтов в десятки раз больше, чем в чистых природных водах.

6. Происходит перестройка соотношений микроэлементов в дождевых и лизиметрических водах. Получены следующие ряды распределения элементов (в порядке убывания кларков концентрации): а) дождевые воды — свинец — цинк — медь — кадмий — серебро; б) лизиметрические воды нижних горизонтов: цинк — свинец — медь — серебро — кадмий.

7. Способность почвы задерживать поступающие на поверхность с дождевыми водами и пылью элементы в значительной степени определяется ее органической частью. Разрушение органической составляющей превращает почву в механический фильтр, поглотительная емкость которого значительно меньше.

Литература

1. Аржанова В. С. Индикация пыле-газовых выбросов методом отмывания листьев древесной растительности. В кн.: Геохимия зоны гипергенеза и техническая деятельность человека. Владивосток, 1976.
2. Будун А. С. Аномалия в содержании свинца и цинка в почвах под влиянием антропогенного фактора. Почвоведение, 1975, № 11.
3. Еременко В. Я. Формы нахождения тяжелых металлов в некоторых природных водах. Гидрохимические материалы, т. 34, 1964.
4. Еременко В. Я. Спектрографическое определение микроэлементов (тяжелых металлов) в природных водах. Л., Гидрометеиздат, 1969.
5. Жукова Р. И. Связь золота, свинца и цинка с органическими веществами, и воднорастворимые формы элементов во вторичных ореолах рассеяния. Ежегодник СибГЕО-ХИ-1973. Новосибирск, «Наука», 1974.
6. Нечипоренко Г. Н. К вопросу о роли органического вещества при определении микрокомпонентов в природных водах. Гидрохимические материалы, т. 28, 1959.
7. Ризц П. Использование лизиметрических данных при исследовании элементарных геосистем. В кн.: Моделирование элементарных геосистем. Иркутск, 1975.
8. Сотникова Н. С. Сезонная динамика состава лизиметрических и ручьевых вод в подзолистых почвах под хвойными лесами. Почвоведение, 1970, № 10.
9. Шилова Е. И. Метод получения почвенного раствора в природных условиях. Почвоведение, 1955, № 11.
10. Vichauer M. Contamination of Soil and Vegetation near a Zinc Smelter by Zinc, Cadmium, Copper and Lead. Environmental Science and Technology. V. 7, № 2, 1973.
11. Desai M. V., Matew E., Gahguli A. K. Interaction of some metal ions with fulvic acid isolated from marine environment. Mar. Biol. Assoc. India, v. 14, № 1. РЖ, География, 1975, 4В152.

Тихоокеанский институт
географии ДВНЦ АН СССР

Дата поступления
6.XII.1976 г.

V. S. ARZHANOVA

MIGRATION OF MINOR ELEMENTS IN SOILS (ACCORDING TO LYSIMETRIC INVESTIGATIONS)

On the basis of lysimetric water analyses migration of copper, lead, zinc and cadmium during their entry with aerosol precipitations into profiles of intact and eroded brown forest soils is considered. It has been found that the biological component of the soil and the colloidal forms of migration are of great importance in fixation of elements in soils. In the upper soil horizons plumbum and copper accumulate, while zinc is removed.