

УДК 631.811.94

ОЦЕНКА ПОВЕДЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ШЛАКИ – ПОЧВА – РАСТЕНИЕ

Б. А. ЯГОДИН, Н. В. РЕШЕТНИКОВА, АЛИ МОХАМЕД АЛЬ–МОСАВА,
С. М. САБЛИНА

(Кафедра агрономической и биологической химии)

Представлены результаты исследований поведения тяжелых металлов при длительном взаимодействии отходов металлургической промышленности с дерново–подзолистой почвой.

Научные исследования и практика подтверждают высокую эффективность применения металлургических шлаков (МШ) для химической мелиорации и удобрения полей. При этом земледелие получает дешевые удобрения, а в промышленности благодаря их реализации снижается себестоимость основной продукции, расширяется ассортимент удобрений, предотвращается захламление территории отвалами, уменьшается загрязнение окружающей среды [4–6, 7].

Вместе с тем при систематическом применении шлаков в земледелии возможно избыточное накопление в почве ряда элементов, в том числе тяжелых металлов (ТМ), входящих в их состав. Это определяет необходимость строгого контроля за содержанием последних в почве [1, 7].

Американский ученый L. D. King [8] считает, что металлы, присутствующие в бытовых и агропромышленных отходах, используемых в качестве удобрений, могут накапливаться в растениях до концентраций, опасных для здоровья домашнего скота, а также людей. Установ-

лено также [7], что сталеплавильные шлаки не вызывают увеличения содержания в почве Fe, Cu, Zn и Cd. Содержание подвижного Mn в почве и потребление его растениями зависят от вида шлака, его нейтрализующей способности ($r = 0,74–0,93$) и нормы физиологически кислых удобрений. Рост количества Cr в почве отмечен при действии и последствии мартеновских шлаков, разовом и повторном их внесении, а Co – в процессе взаимодействия шлаков с почвой, но оно незначительно для растений [2].

В задачу наших исследований входила оценка поведения тяжелых металлов в цепочке металлургические шлаки–почва–растения при длительном применении отходов металлургической промышленности (ОМП) на дерново–подзолистой почве.

Методика

Опыт был заложен в вегетационном домике Прянишникова Тимирязевской академии в 1988 г. на дерново–подзолистой среднесуглинистой почве. Ее агрохимическая

характеристика следующая: рН H_2O - 4,8, KCl - 4,1; N_T - 6,0; S - 3,7, T - 9,7 мэкв на 100 г; V - 38,1 %; P_2O_5 - 1,3, K_2O - 4,8 мг на 100 г по Кирсанову; содержание гумуса по Тюрину - 1,2 %. Элементный химический состав почвы до закладки опыта (1988 г.): CaO - 0,79, MnO - 0,11, Fe_2O_3 - 2,48 %; TiO_2 - 0,98, $Cr < 22$, $Ni < 33$, $Cu < 10$, $Zn < 60$; $Pb < 33$, $Rb < 64$, $Sr < 120$ мг%.

Почву брали из гумусового горизонта (A_1) на Лесной опытной даче.

Опыт проводился в сосудах Митчерлиха, емкостью 7 кг почвы, повторность 3-кратная. Чередование культур следующее: 1988 г. - кукуруза, 1989 г. - кукуруза, 1990 г. - кукуруза, 1991 г. - ячмень. Действие высокофосфатного шлака (ВФШ) изучали в сравнении с лабораторными модифицированными шлаками (МШ). Варианты опыта следующие: 1 - $1,0N + 1,0K$ - фон; 2 - фон + Pc ($0,8 P_2O_5$); 5 -

фон + МШ ($0,8 P_2O_5$); 6 - фон + ВФШ ($0,8 P_2O_5$); 7 - фон + Pc ($0,8$) + $CaCO_3$ по 1 г. к.; 10 - фон + МШ ($0,8$) + $CaCO_3$ по 1 г. к.; 11 - фон + ВФШ ($0,8$) + $CaCO_3$ по 1 г. к.; 14 - фон + МШ по 1 г. к.; 15 - фон + ВФШ по 1 г. к.; 18 - $НРК$ + МШ по 1 г. к.; 19 - $НРК$ + ВФШ по 1 г. к.

Варианты 3, 4, 8, 9, 12, 13, 16, 17 не приводятся, поскольку в данной работе рассматриваются только ВФШ.

При закладке опыта азотные и калийные удобрения (фон) применяли ежегодно в виде мочевины Co (NH_2)₂ - 46,7 % (по 1,0 г на сосуд) и K_2O в виде KCl - 52,4 % (по 1,0 г). В вариантах 2, 7, 18, 19 в качестве фосфорного удобрения использовали суперфосфат (Pc) 20 % P_2O_5 (в норме $0,8 P_2O_5$ на сосуд). Калийные и азотные удобрения вносили в виде раствора по 25 мл на сосуд, а фосфорные -

Т а б л и ц а 1

Химический состав ВФШ

Вытяжка	P_2O_5	K_2O	Ca	Mg	Fe	Mn	Zn	Cu	Pb	Cd	Co	Cr	Ni
	%						мг/кг						
Валовой состав	18,19	0,03	36,35	4,73	15,13	7,92	21,3	28,7	151,3	10,1	57,4	319	97,4
Вытяжка 1,0 н.													
НСI 1:10	2,26	122	13,22	3,28	2,42	3,95	19,8	2,6	30,6	4,0	49,2	37	21,2
Вытяжка 1,0 н.													
НСI 1:10	286*	40	2,78	0,29	613*	2,17	15,7	0,6	9,4	1,6	10,8	2,1	9,4
Данные заводских лабораторий	11,0	-	28,3	6,1	15,9	9,3	-	-	-	-	-	-	-

* мг/кг.

в виде сухой навески. Удобрения равномерно перемешивали с почвой при набивке сосудов.

Посев проводили пророщенными семенами из расчета для кукурузы 10 семян и ячменя — 50 семян на сосуд. Заделывали семена кукурузы на глубину 4–5, ячменя — 2–3 см. В опытных растениях и в почве определяли содержание Са, Mg и тяжелых металлов на атомно-абсорбционном спектрофотометре (РС-5100 фирмы Перкин-Элмер) по ГОСТ.

У металлургических шлаков содержание и соотношение химических элементов различны и зависят они от способа приготовления, завода-изготовителя, модуля основности, тонины помола, количества химических элементов в основной продукции и других показателей. Все это обуславливает необходимость проведения анализа химического состава металлургических шлаков при использовании их в сельском хозяйстве.

В наших опытах изучались ВФШ и МШ. В лаборатории МШ получали синтезом из простых химических соединений. Химический состав МШ и ВФШ эквивалентны. Результаты анализа ВФШ представлены в табл. 1.

Обсуждение результатов

Из табл. 2 видно, что шлаки в значительной степени способствовали повышению урожая культур. Причем их влияние на урожай кукурузы (3-й год последствия) не больше, чем Рс (вариант 2), вносимого ежегодно. Из этого можно сделать вывод, что P_2O_5 шлака находится в менее подвижной и доступной форме, чем суперфосфата. Однако эффективность суперфосфата в большей степени проявлялась на фоне извести, в то время как шлак обеспечивал растения P_2O_5 без известкования.

Т а б л и ц а 2
Урожайность культур (г/сосуд) на 3-й и 4-й год после закладки опыта при использовании шлаков

Вариант	Кукуруза, 1990 г.	Ячмень, 1991 г.
1 (контроль)	6,29±0,17	4,20±1,92
2	130±4,76	32,0±4,5
5	14,0±0,3	8,50±0,29
6	17,2±2,8	8,00±0,31
7	169±1,36	82,8±2,5
10	47,4±3,0	24,9±2,9
11	43,4±3,8	20,2±1,1
14	23,3±1,5	11,7±0,1
15	76,6±6,2	42,1±2,1
18	141±34,03	82,8±0,8
19	196±0,04	86,1±0,3

Данные об урожае ячменя (4-й год последствия) также свидетельствуют о положительном влиянии шлаков на урожайность опытных культур в зависимости от фона и о длительном положительном действии ВФШ как фосфорного и известкового удобрения.

По данным многих исследователей [3–5], металлургические шлаки являются источником фосфора для растений, улучшают азотно-калийный режим почвы, повышают буферную способность почвы, что, в свою очередь, влияет на поведение и содержание тяжелых металлов в почве и растениях. Поэтому при использовании отходов металлургической промышленности в качестве удобрения необходимо иметь информацию об их валовом содержании в почве и количестве подвижных форм, которые могут повлиять на миграционную способность этих металлов в неорганической форме, распределение их по профилю почвы, а также и на поступление в растения. Кроме этого, для предотвращения накопления тяжелых металлов в растениях вы-

Т а б л и ц а 3

Содержание тяжелых металлов (растворенных в 1,0 н. HCl)
в дерново-подзолистой почве на 3-й и 4-й год после
одноразового внесения шлаков (мг/кг почвы).
(Числитель - 1990 г., знаменатель - 1991 г.)

Вариант	Fe	Mn	Cr	Pb	Co
1	735	159	1,1	15,2	0,7
	563	90,2	Не обнаруж.	8,5	2,2
2	825	260	1,1	16,3	1,4
	609	119	Не обнаруж.	9,5	2,3
5	849	311	3,1	26,7	2,3
	631	135	0,2	9,7	2,2
6	797	272	1,1	15,1	2,4
	592	102	Не обнаруж.	9,8	1,7
7	767	262	0,9	15,4	2,9
	634	150	Не обнаруж.	10	2,4
10	780	285	2,2	20,0	2,3
	539	137	Не обнаруж.	8,9	2,4
11	803	314	1,4	17,5	2,7
	603	156	Не обнаруж.	7,9	3,3
14	810	312	3,0	16,2	2,6
	692	198	0,9	10,3	3,0
15	851	393	1,9	17,4	2,5
	593	169	Не обнаруж.	6,6	2,3
18	724	243	1,9	12,7	2,0
	-	174	0,4	8,5	2,6
19	862	428	2,2	18,4	3,2
	-	252	0,1	12,0	3,0
ПДК	-	1500**	100* 8,6***	100* 30**	50* 5***

* ПДК по Клоке А., 1980 г.; ** - ПДК на 1.01.91 г. (валовое содержание); *** - ПДК (подвижные формы).

ше ПДК необходимо учитывать их поступление в растение из почвы. Все это позволит через научно обоснованные приемы регулировать содержание, формы нахождения и поведение тяжелых металлов в системе шлаки-почва-растение.

Нами было проведено определение содержания Ca, Mg, Cu, Fe, Zn, Mn, Pb, Co, Cd, Cr и Ni в почве и растениях. В табл. 3, 4, 5 представлены некоторые результаты исследований.

Как видно из табл. 3, содержание Fe в почве в 1991 г. по сравнению с

1990 г. уменьшилось во всех вариантах. Количество Mn во всех вариантах со шлаком увеличилось по сравнению с контролем, следовательно, использование шлаков нужно контролировать, поскольку дополнительное внесение Mn со шлаком может привести к загрязнению почвы этим элементом. В наших исследованиях содержание Mn не превышало ПДК и во всех вариантах опыта уменьшалось при длительном взаимодействии шлака с почвой.

Содержание Cr не превышало

ПДК в 1990 г. (3-й год последствия), а на 4-й год после внесения шлаков во многих вариантах Cr не был обнаружен в 1 н. НС1 при соотношении почва:раствор 1:10. Повидимому, концентрация Cr в высокофосфатных шлаках не представляет для почвы явной опасности.

Свинец присутствовал во всех вариантах в концентрации, не превышающей ПДК, что согласуется с

данными многих авторов [1, 2]. На 4-й год после внесения шлаков содержание Pb составило 1/3 ПДК, т. е. в 1991 г. оно было в 3 раза меньше ПДК по состоянию загрязнения почвы в 1.01.1991 г. и в 12 раз меньше ПДК по Клоке.

Кобальт содержался в почвах во всех вариантах опыта в пределах ниже ПДК. В данном случае ВФШ является источником элемента, ко-

Т а б л и ц а 4
Содержание тяжелых металлов в листьях кукурузы (числитель)
и стеблях (знаменатель), 1991 г. (фаза уборки, мг/кг сухой массы)

Вариант	Fe	Mn	Cr	Pb	Co	Cd
1	<u>660,6</u> —	<u>610,9</u> —	<u>103,6</u> —	<u>14,6</u> —	<u>4,9</u> —	<u>1,6</u> —
2	<u>155,3</u> 55,1	<u>186,1</u> 29,6	<u>1,6</u> 2,0	<u>6,1</u> 3,2	<u>1,2</u> 1,3	<u>0,6</u> 0,08
5	<u>355,4</u> —	<u>374,0</u> —	<u>35,9</u> —	<u>6,5</u> —	<u>2,5</u> —	<u>1,6</u> —
6	<u>203,7</u> —	<u>386,8</u> —	<u>2,9</u> —	<u>6,3</u> —	<u>1,8</u> —	<u>1,4</u> —
7	<u>148,8</u> 42,3	<u>97,9</u> 51,3	<u>0,9</u> 0,08	<u>5,5</u> 2,5	<u>1,5</u> 0,9	<u>0,2</u> —
10	<u>191,8</u> 72,9	<u>88,1</u> 38,6	<u>1,0</u> 3,1	<u>7,0</u> 2,7	<u>1,9</u> 1,3	<u>0,2</u> 0,2
11	<u>167,0</u> 47,8	<u>131,2</u> 47,6	<u>0,8</u> 1,5	<u>6,5</u> 2,8	<u>1,8</u> 1,2	<u>0,4</u> 0,09
14	<u>240,3</u> —	<u>271,8</u> —	<u>2,1</u> —	<u>11,1</u> —	<u>1,7</u> —	<u>0,6</u> —
15	<u>188,0</u> 67,2	<u>276,6</u> 169,9	<u>1,3</u> 2,9	<u>7,6</u> 2,1	<u>1,8</u> 0,9	<u>0,4</u> 0,11
18	<u>140,0</u> 44,8	<u>241,4</u> 90,8	<u>1,3</u> 0,08	<u>5,7</u> 2,7	<u>1,2</u> 0,9	<u>0,2</u> 4,0
19	<u>147,0</u> 111,1	<u>229,0</u> 114,9	<u>1,2</u> 0,04	<u>5,0</u> 2,2	<u>1,4</u> 1,0	<u>0,2</u> —
ПДК	—	1) 300	2) 15	3) 5	4) 0,05— 0,085	7) 1,5
					5) 3	
					6) 3	

Примечание. В вариантах 1, 5, 6 и 14 содержание тяжелых металлов в целом растении. ПДК в табл. 4 и 5 по: 1) Yolbaak и A. Yclmer-Olsen, 1981; 2) H. A. Нарке и E. E. Prigg; 3) Chesnin и Ylon, 1975; 4) A. Клоке; 5) D. E. Baker; 6) Chesnin; 7) M. Г. Коломейцевой, P. Я. Габавич, 1970.

торый принимает активное участие во многих биохимических процессах.

Кадмий не был обнаружен (в 1 н. НС1) ни в одном из вариантов. Это значит, что шлаки не загрязняли почву этим токсичным элементом.

Содержание тяжелых металлов в кукурузе на 3-й год последствий шлаков во всех вариантах было ниже ПДК, причем в листьях их содержалось больше, чем в стеблях (табл. 4). Контроль (фон НК) по данному показателю превосходил все варианты со шлаками, а наилучшими из последних являются

те, где шлаки вносили на фоне НРК. Исключением является Сг, наименьшее его содержание отмечено на фоне извести (варианты 10, 11). Вероятно, Сг в значительной степени поступает со шлаками.

У ячменя на 4-й год последствий шлаков тяжелые металлы в большей степени накапливались в вегетативных органах (табл. 5). Так, в соломе их содержание во всех вариантах было больше, чем в зерне; Сг и Сd в зерне не обнаружены. Наименьшее содержание тяжелых металлов в зерне установлено в вариантах, где вносили Рс и

Т а б л и ц а 5

Содержание тяжелых металлов в соломе (числитель)
и зерне (знаменатель) ячменя, 1991 г. (фаза уборки,
мг на 1 кг сухой массы)

Вариант	Fe	Mn	Сг	Pb	Co	Cd
1	<u>457,0</u>	<u>521,0</u>	<u>10,9</u>	<u>10,84</u>	<u>7,12</u>	Не обнаруж.
2	<u>124,7</u>	<u>267,0</u>	<u>0,28</u>	<u>3,97</u>	<u>2,07</u>	<u>0,41</u>
5	<u>599,2</u>	<u>329,6</u>	<u>0,43</u>	<u>9,13</u>	<u>3,57</u>	<u>0,43</u>
6	<u>438,5</u>	<u>437,8</u>	Не обнаруж.	<u>9,49</u>	<u>4,10</u>	<u>0,65</u>
7	<u>96,0</u> <u>54,7</u>	<u>188,8</u> <u>77,3</u>	<u>0,04</u> Не обнаруж.	<u>4,95</u> <u>3,15</u>	<u>1,60</u> <u>1,06</u>	<u>0,22</u> Не обнаруж.
10	<u>186,0</u>	<u>100,5</u>	Не обнаруж.	<u>3,74</u>	<u>1,41</u>	<u>0,18</u>
11	<u>121,8</u>	<u>131,9</u>	Не обнаруж.	<u>4,29</u>	<u>1,31</u>	<u>0,13</u>
14	<u>267,8</u>	<u>264,4</u>	Не обнаруж.	<u>2,66</u>	<u>3,30</u>	<u>0,11</u>
15	<u>121,1</u> <u>69,9</u>	<u>266,4</u> <u>55,0</u>	Не обнаруж.	<u>5,15</u> <u>7,87</u>	<u>1,96</u> <u>2,11</u>	<u>0,23</u> Не обнаруж.
18	<u>102,0</u> <u>55,6</u>	<u>219,3</u> <u>76,6</u>	—	<u>4,49</u> <u>3,55</u>	<u>1,67</u> <u>1,26</u>	<u>0,32</u> Не обнаруж.
19	<u>107,6</u> <u>76,5</u>	<u>231,2</u> <u>55,3</u>	—	<u>5,50</u> <u>7,62</u>	<u>1,98</u> <u>2,91</u>	<u>0,15</u> Не обнаруж.
ПДК	—	1) 250— 600	2) 15	3) 5	4) 0,05— 0,085 5) 3 6) 3	7) 1,5

CaCO₃ на фоне НК.

Содержание тяжелых металлов в ячмене не превышало ПДК. Наибольшее их количество обнаружено в вариантах, где шлаки вносили как фосфорные удобрения (5, 6), а самое низкое — в вариантах, где вносили шлаки как известковое удобрение (14, 15). В варианте 5 Fe содержалось больше, чем в контроле, а Cd в последнем не обнаружен. Содержание Cr в большинстве вариантов не установлено. По-видимому, для обнаружения всех форм хрома в почве необходимо использовать различные вытяжки.

На основании литературных данных и наших исследований установлена тесная корреляционная зависимость между содержанием тяжелых металлов в растениях и реакцией среды, в частности, между содержанием марганца и реакцией почвенного раствора (рН KCl).

Следует отметить также, что количество Mn зависит от биологических особенностей культуры. Так, в большинстве случаев в кукурузе Mn было больше, чем в ячмене. Наименьшее содержание Mn наблюдалось в вариантах, где вносили шлак как известковое удобрение. В контроле (фон НК) Mn содержалось больше, чем в остальных вариантах. А в вариантах лучшие результаты получены при внесении модифицированных шлаков на фоне извести, хуже всего — в случае применения высокофосфатных шлаков как фосфорное удобрение и как нейтрализатор почвенной кислотности на фоне НК (вариант с кукурузой).

В ячмене наименьшее содержание Mn отмечено в варианте с МШ на фоне извести и больше всего, где применяли ВФШ как фосфорное удобрение.

Таким образом, внесенный со шлаками марганец на 3-й и 4-й год их последствия в значительной степени поступал в растения и

его содержание необходимо было контролировать при использовании ОМП в качестве как фосфорных, так и известковых удобрений.

Выводы

1. Установлена высокая эффективность ВФШ по сравнению с фонном и МШ как фосфорного и известкового удобрения. Прибавка урожая культур от ВФШ (на 3-й год его последствия) была выше, чем в контроле, но в 2,5 раза меньше, чем в варианте, где вносили Pс на фоне CaCO₃ (ежегодно).

На 4-й год последствия ВФШ отмечены достоверные прибавки урожая; его эффективность зависела от фона, свойств почвы и биологических особенностей культуры. Металлургические шлаки являются перспективными известковыми, а также фосфорсодержащими удобрениями с длительным периодом последствия.

2. Накопление тяжелых металлов при использовании шлаков как в почве, так и в растениях зависело, во-первых, от свойств и состава самих шлаков, во-вторых, от особенностей поведения каждого элемента.

3. С 1988 по 1991 г. наблюдалась тенденция к уменьшению содержания тяжелых металлов в почве и растениях при применении МШ, особенно на фоне НРК. Их содержание во всех вариантах опыта зависело не только от фона, но и от реакции почвенного раствора, где соотношение и содержание тяжелых металлов, а также все виды почвенной кислотности были обратно пропорциональными.

4. Содержание Fe и Mn в почве на 4-й год последствия МШ было высоким (но не выше ПДК), Cd в почве не обнаружен. В растениях отмечено большое (но не выше

ПДК) количество Fe и Mn и малое – Co и Cd (особенно в варианте, где вносили ВФШ как известковое удобрение).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Алексеев Ю. В.* Тяжелые металлы в почвах и растениях. Л.: Агропромиздат, 1987. – 2. *Бабинская Е. Б.* Эффективность магнезисталеплавильных шлаков при известковании ДПП. – Канд. дис. М.: ТСХА, 1985. – 3. *Довгопал В. И., Соболев Л. Д.* Шлаки на службе урожая. М.: Советская Россия, 1986. – 4. *Култышев В. П.* Применение металлургических шлаков в качестве известковых удобрений на почвах Удмуртской

АССР. – Канд. дис. Ижевск, 1972. – 5. *Лебедев Б. А., Караваев В. И.* Влияние основных мартеновских шлаков на урожай с.-х. культур. – Тр. Уральского НИИ с/х. 1963, т. 4, с. 115–131. – 6. *Решетникова Н. В., Юдин Ф. А.* Мартеновские шлаки – дополнительный источник фосфорных удобрений. – Докл. ТСХА, 1968, вып. 133, с. 301–307. – 7. *Ятодин Б. А., Решетникова Н. В., Бабинская Е. Б.* Содержание в почве и растениях тяжелых металлов при использовании сталеплавильных шлаков в качестве известкового удобрения. – Изв. ТСХА, 1988, вып. 1, с. 60–68. – 8. *King L. D.* – J. Environm. Qual. 1988, vol. 17, N 2, p. 239–246.

Статья поступила 11 января 1993 г.