



## ИЗСЛЕДВАНЕ СЪСТАВА НА ПОЧВЕН РАЗТВОР ПРИ МЕЛИОРАЦИЯ НА ЗАМЪРСЕНА С ТЕЖКИ МЕТАЛИ КИСЕЛА ПОЧВА В МОДЕЛЕН ЕКСПЕРИМЕНТ

МАЯ БЕНКОВА, ЛЮБА ДИМОВА, ЦЕЦКА СИМЕОНОВА

## STUDY OF COMPOSITION OF THE SOIL SOLUTION AFTER AMELIORATION OF HEAVY METAL CONTAMINATED ACID SOIL IN MODEL EXPERIMENT

MAYA BENKOVA, LYUBA DIMOVA, TSETSKA SIMEONOVA

### Abstract

The soil solution is the most important constituent influencing chemical and biological activities in the soil. Apart from the elements in the solid phase of soil little is known about their concentration and speciation in the soil solution. The purpose of this paper is to study the chemical composition of soil solution after amelioration of heavy metal contaminated acid soil in model experiment with a grass mixture. Five kinds of ameliorative mixtures – CaO, peat, coal powder, iron hydroxide and zeolite in 11 treatments have been tested. The soil solution samples were obtained by vacuum application on the RHIZON soil moisture samplers from two soil depth (0-15 and 0-30 cm). The concentrations of the following inorganic components:  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $N-HN_4^+$ ,  $N-NO_3^-$ ,  $HCO_3^-$  and  $Cl^-$  in the soil solution were analyzed. The main soil factories controlled the solution composition: pH and Eh were measured. The results have shown that amendments have effects in changing the solubility and concentration of the elements in soil solution. Application of ameliorants raised solution pH increased Cu and Zn adsorption in soil and resulting in decreased leachability of the soil trace element. Copper and zinc concentrations in the soil solution, where the values of pH are 4.6, are the highest in the control and the zeolite treatment.

**Key words:** soil solution, amendments, heavy metal, contaminated soils

### ВЪВЕДЕНИЕ

Познанието за концентрацията на почвения разтвор и разтворимостта на елементите е от голяма важност при изучаване на техните био-геохимични цикли и достъпността им за растенията. Растенията извличат тежките метали от почвата основно от почвения разтвор. От друга страна тежките метали от почвения разтвор могат да бъдат просмукани в подпочвените води и да

причинят тяхното замърсяване [Vries et al., 2003]. Почвеният разтвор е извънредно динамичен и чувствителен почвен компонент, което го определя като важен критерий за чувствителността на системата по отношение на тежкометалното замърсяване и контрола на извличания замърсител от отглежданите растения. Промените в химичния му състав е добър индикатор за влиянието на замърсителите много преди други последствия да се проявят [Стойчева, 2006]. Поради трудности от методичен характер получената досега информация за промените в неговия състав при оценка на мелиоративния ефект при почви, замърсени с тежки метали, е едностранчива и недостатъчна. Във връзка с това целта на настоящата работа е да се изследва състава на почвения разтвор в моделни съдове, при различни варианти на мелиорирани на замърсена с тежки метали почва.

## МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

Експериментът е изведен върху замърсена с тежки метали, кисела почва (Dystric Fluvisols) от района на гр. Златица. Почвата е със следните физико-химични характеристики ( $\text{cmol.kg}^{-1}$ ):  $T_{8,2} - 22.8$ ; обм. $\text{H}_{8,2} - 15.5$ ; обм. $\text{Al} - 3.7$ ; обм. $\text{Ca} - 12.3$ ; обм. $\text{Mg} - 2.1$  и  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} 4.0$ . Замърсяването на почвата е основно с  $\text{Cu}$  ( $845 \text{ mg/kg}$ ), както и с някои други елементи, като  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$  и  $\text{Cr}$ , чиито количества в почвата не превишават фоновото им съдържание. Използвани са органично-минерални смеси, съдържащи  $\text{CaO}$ , железен хидрооксид, зеолит, въглищен прах и торф. Внесените мелиоранти са изчислени по оптимизираната норма за внасяне на органично-минерална смес [Raychev et al., 2002; Бенкова, 2005]. Моделните съдове са засети със смес от житни треви, характерни за изследвания район. За извличане на почвен разтвор във всеки съд на две различни дълбочини (15 и 30 cm) са монтирани "Rhizon soil moisture sampler" т. нар. "изкуствени корени" (пластмасови капиларни тръбички с филтриращи керамични устройства в единия им край). Почвеният разтвор се извлича посредством прилагането на вакуум върху устройствата за събиране на почвен разтвор.

Течната фаза на почвата е анализирана като са определени стойностите:  $\text{pH}$  и електропроводимост - потенциометрично; съдържанието на азот - пряка дестилация, чрез редуциране на нитратите и нитритите до амоняк с редуценти  $10\% \text{ Fe}_2\text{SO}_4$  и  $0.5\% \text{ Ag}_2\text{SO}_4$  [Mettondenbuch, 1955]; съдържанието на калий и натрий са определени на пламъчен фотометър, а на калций и магнезий с тежките метали мед и цинк - атомно - абсорбционно. Хидрокарбонатите се определят чрез титруване с  $0.02 \text{ n H}_2\text{SO}_4$  до  $\text{pH} = 4.4$ , а хлорът по метода на Мор [Аринушкина, 1970]. При статистическата обработка на данните е използвана програмата STATGRAPHICS Centurion XV, методите One-way Anova - еднофакторен дисперсионен анализ и Multiple-variable Analysis (Correlations).

## РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Вземането на почвения разтвор през двете години на провеждане на експеримента не оказва доказано влияние върху химичния състав и  $\text{pH}$ ,

затова при последващите разсъждения ще се разглеждат средните стойности на компонентите на почвения разтвор от двете години. Концентрацията на неорганичните компоненти на почвения разтвор се контролира от рН, електропроводимостта и съставът на твърдата фаза.

### I. Промени в реакцията на почвения разтвор и електропроводимост

Статистически обработените данни за рН на почвения разтвор, показват, че по този показател се формират 6 групи (табл.1). Вижда се, че мелиорацията със зеолит, внесен самостоятелно не води до статистическо повишаване на стойностите на рН на почвения разтвор. Контролният вариант и вариантът с внесен зеолит формират самостоятелна хомогенна група и са статистически доказано различни от всички други варианти. Внасянето на останалите мелиоранти и техните комбинации е довело до значимо повишаване на стойностите на рН на почвения разтвор до неутрални и алкални стойности, които се движат от 7.08 до 8,37.

Таблица 1.

**Средни стойности, стандартно отклонение (SD) и коефициенти на вариация (CV%) на рН и електропроводимост на почвения разтвор от двете години**

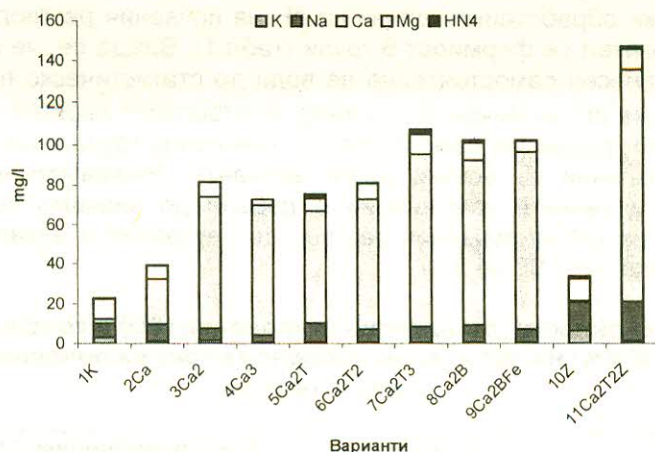
Вариант	рН (H <sub>2</sub> O)		Електропроводимост, mS/sm	
	mean±SD	CV%	mean±SD	CV%
1.K	4.66 ±0.29 a	6.26	0.262±0.073 a	27.87
2.Ca1	7.08 ±0.41 b	5.79	0.274±0.030 a	11.12
3.Ca2	7.59±0.41 c	5.45	0.421±0.117 b	27.70
4.Ca3	8.37±0.10 d	1.25	0.426±0.106 b	24.87
5.Ca2T1	7.96±0.38 e	4.83	0.501±0.148 c-b	29.60
6.Ca2T2	8.30±0.16 d	1.91	0.397±0.072 b-a	18.03
7.Ca2T3	8.15±0.20 d	2.51	0.628±0.273 d	43.42
8.Ca2B	8.10±0.23 d-e	2.87	0.375±0.100 b-a	26.53
9.Ca2BFe	7.72±0.41 c	5.31	0.512±0.189 c	36.91
10.зеолит	4.66±0.22 a	4.71	0.308±0.092 a	29.74
11.Ca2T3Z	8.21±0.17 d	2.07	0.650±0.172 d	26.42
LSD 5%	0.24		0.112	

a,b, c - хомогенни групи обединяващи стойностите на изследвания показател, между които няма статистически доказани различия при  $p \leq 0.05$ .

### II. Основни катиони и аниони в почвения разтвор

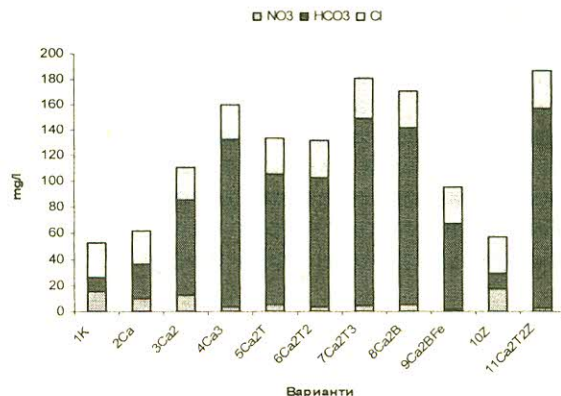
Основните компоненти в състава на почвения разтвор са  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^{+}$ ,  $\text{Na}^{+}$ ,  $\text{HCO}_3^{-}$ ,  $\text{NO}_3^{-}$ ,  $\text{Cl}^{-}$  йони, които имат важно значение за храненето на растенията. Второстепенни са катионите на микроелементите  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и др. В почвения разтвор влизат и разтворими органични субстанции, които отразяват съставът на органичното вещество в твърдата фаза на почвата. Тенденциите в състава на почвения разтвор са сходни, но естествените и антропогенните фактори могат силно да му повлияят.

Разтворимостта на основните йони в почвения разтвор значително влияе на количеството на разтворимите тежки метали. Съдържанието на  $\text{Ca}^{2+}$ , който е най-важния катион в управляването на нивото на разтворимост на тежките метали в почвата, се движи в границите от 0,92 mg/l до 114 mg/l (фигура 1).



**Фиг. 1. Съдържание на основни катиони (mg/l) в почвения разтвор по варианти на мелиориране**

Най-ниска е концентрацията на калциевите йони във варианта, мелиориран със зеолит (10 Z) и в контролния вариант, което е логично, тъй като при тези два варианта няма допълнително внасяне на варов материал в почвата. При мелиорираните варианти 9Ca2BFe и 11Ca2T2Z съдържанието на Ca е 100 пъти по-голямо в сравнение с контролата. Концентрацията на едновалентните йони  $\text{K}^+$  в почвения разтвор намалява при мелиорираните варианти, с изключение на варианта със зеолит (фиг. 1). При него се наблюдава дори увеличение спрямо контролния вариант. Причина за това е високото естествено съдържание на калий в природните зеолити, използвани в извеждането на експеримента. Намаляването на съдържанието на K във варуваните варианти може да се обясни с внасените с мелиорантите катиони ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ), способни да изместват  $\text{K}^+$  в почвения разтвор както и увеличаването на обменните му взаимодействия с почвените колоиди. Количеството на гидрокарбонатния йон силно варира в зависимост от внесените подобрители. От групата на варуваните варианти се увеличава количеството му с увеличаване на дозата на Ca, благодарение на разтворимостта на образуваните  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ . Съдържанието на хлора в води се характеризира с много слаби колебания, което се обяснява, както е известно, с отсъствието на механизми в почвата, които да попречат на неговото придвижване с водния отток. На фигура 2 е отразена концентрацията на основните аниони в състава на почвения разтвор, средно за двете години на пробонабиране.



**Фиг. 2. Съдържание на основни аниони в почвения разтвор по варианти на мелиорирани**

Внесените мелиоранти водят до промени в разтворимостта и концентрацията на елементите в почвения разтвор. С най-високи стойности на рН се характеризират вариантите на мелиорирани с максимална доза варов материал, комбинацията от калциев окис и трите нива на торф и съчетанието на калций, торф и зеолит.

### III. Концентрация на мед и цинк в почвения разтвор

В проведения експеримент се определя съдържанието на мед и цинк в почвения разтвор. Съдържанието на Cu в контролният вариант и вариантът с внесен зеолит формират самостоятелна група и са статистически доказано различни от всички други варианти. При Zn вариантът с внесен зеолит се различава и от контролата.

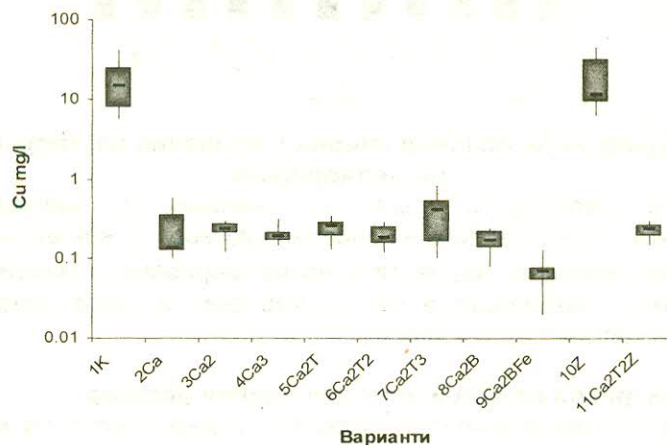
**Таблица 2**

#### **Дисперсионен анализ на средните стойности на концентрацията на мед и цинк в почвения разтвор за двете години**

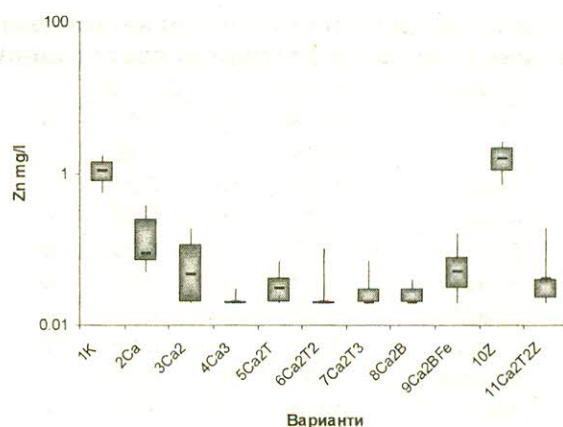
Варианти	Cu, mg/l	Zn, mg/l
1K	18.19	1.11
2Ca	0.25	0.15
3Ca2	0.23	0.07
4Ca3	0.20	0.02
5Ca2T	0.25	0.03
6Ca2T2	0.20	0.03
7Ca2T3	0.39	0.03
8Ca2B	0.17	0.03
9Ca2BFe	0.07	0.06
10Z	18.85	1.60
11Ca2T2Z	0.23	0.05
LSD5%	4.83	0.19

\*а и б хомогенни групи обединяващи стойностите на изследвания показател, между които няма статистически доказани различия при  $p \leq 0.05$ .

Концентрацията на двата елемента в почвения разтвор се повлиява по сходен начин, данните следват една и съща тенденция (Фигури 3 и 4). Получените резултати показват, че в почвения разтвор съдържанието на мед и цинк е най-високо в контролата и във варианта със зеолит, където реакцията на средата е съответно 4,66. Във всички останали мелиорирани варианти, където рН се движи в границите на 7,08 - 8,37, се наблюдава статистически значимо намаляване на концентрацията на медта и цинка в почвения разтвор. При вариантите с органичен мелиорант въглищен прах се наблюдава най-ниско съдържание на медни йони (0,07 и 0,18 mg/l).



**Фиг. 3. Концентрация на мед (mg/l) в почвен разтвор по варианти** (всяко стълбче включва пет основни статистически показателя - медиана, минимална, максимална стойност и първи и трети кватили на елемента за всеки вариант)



**Фиг. 4. Концентрация на цинк (mg/l) в почвен разтвор по варианти** (всяко стълбче включва пет основни статистически показателя – медиана, минимална, максимална стойност и първи и втори кватили на елемента за всеки вариант)

Може да се каже, че при варианта с оптималната доза Са и въглища, както и с оптималната доза Са, въглища и добавка на железен хидроксид, се отдава най-малко количество мед в капилярните пространства на почвата. Концентрацията на разтворима Си в тези варианти е под границата на приетия стандарт за води (2 mg/l). Според McBride [1994] увеличаването на рН и органичното вещество води до адсорбция на повечето токсични елементи и намаляване на концентрацията им в развора. Редуцира се йонната активност в развора поради комплексобразуване особено при метали като Си, имащи афинитет да формират стабилни метало –органични комплекси [Stevenson, 1994].

Резултатите от многочислената корелация, показват, че статистически при  $p \leq 0.05$  са доказани коефициенти между рН и следните елементите в развора: Си, Zn, К, Са, Mg,  $\text{HCO}_3$  and Cl. От стойностите на корелационните коефициенти на тежките метали Си и Zn с рН, съответно  $r = -0,77$  и  $r = -0,88$ , се вижда силното взаимодействие между тези параметри. Отрицателните стойности на  $r$  показват, че с увеличаване на стойностите на рН се намалява концентрацията на изследваните тежки метали в развора. Подобна ситуация се наблюдава и при  $\text{K}^+$ , където  $r = -0,85$ . Някои автори посочват, че съществува строга корелация между стойностите на рН и съдържанието на  $\text{HCO}_3^-$  в развора, като с намаление на количеството на  $\text{HCO}_3^-$  почвените разтвори се подкиселяват и обратно [Дюзин, 1971]. Подобна корелация се наблюдава и в нашите изследвания ( $r = 0,76$ ). Концентрацията на Си в почвения разтвор корелира с Zn ( $r = 0,89$ ), К ( $r = -0,71$ ) и Mg ( $r = 0,43$ ). От друга страна Си концентрации корелират негативно с  $\text{HCO}_3^-$  ( $r = -0,51$ ) и Са ( $r = -0,45$ ), което свидетелства за намаляване на неговата концентрация в развора с увеличаване на Са и  $\text{HCO}_3$ .

## ИЗВОДИ

Проведеното изследване показва, че състава на почвения разтвор се влия от вида на внесените мелиоранти. С увеличаване на рН се увеличава адсорбцията на Си и Zn в почвата и се предполага по –ниско измиване на третираните варианти. При варианта с оптималната доза Са и въглища, както и с оптималната доза Са, въглища и добавка на железен хидроксид, се отдава най-малко количество мед в капилярните пространства на почвата. При контролата и при вариантите със зеолит, където реакцията на средата е в рамките на рН = 4,6 съдържанието на мед и цинк в почвения разтвор е най-високо. Растенията също могат да променят химичния състав на развора в кореновата зона, променяйки почвените свойства като рН и редокс потнциала. За да се получат по-достоверни оценки е необходимо да се получат повече данни за разтворимостта и подвижността на металите.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Аринушкина, Е.В., 1970. Руководство по химическому анализу почв, Изд. МГУ, с.487.
2. Бенкова М., 2005. Колоидхимични взаимодействия при орвано-минерална мелиорация на замърсени с тежки метали почви. Дисертация за присъждане на образователна и научната степен "Доктор", ИП "Н. Пушкиров", София, стр.140.
3. Дюзин Г. П., 1971. Почвенные раствор, дерново-подзолистых и дерново-карбонатных почв Удмуртской БЪЪР. Автореферат канд. диссерт., М.
4. Стойчева Д., 2006. Състав на почвенния разтвор – агрономически и екологични аспекти. Хабилитационен труд, София, стр.198.
5. Mettendenbuch, 1955. Band 2. Die Untersuchung for Bond, Aufange, Neuman. Verlag, Berlin.
6. McBride, M.B., 1994. Environmental Chemistry of Soils. Oxford University Press, 406 p
7. Raychev, T., A. Arsova and M. Benkova, 2002. Estimation of quantitative rates for organo - mineral liming heavy metal polluted acid soils. *Bulg. J. Agric. Sci.*, 8:539-550.
8. Stevenson, F.J., 1994. Humus Chemistry, 2nd Edition, Wiley, New York.
9. W. de Vries, J. E. Groenenberg, A.Muranyi, J.Curlic, P.Sefcic, P. Römken, G. Reinds, A. Mudin, H. Sverdrup, B.J. Alloway, 2003. Long tern risks inadequate management practices of sustainability of agriculture soils. Wageningen, Alltera, Alltera report no. 816, p 230.