

Результаты исследования миграционной подвижности микроэлементов в почвенных горизонтах под действием гумусовых и карбоновых кислот

О. Ю. Дроздова, Ю. В. Алехин, С. М. Ильина, С. А. Лапицкий, М. Н. Соколова
alekhin@geol.msu.ru, факс: 8 (495) 939 48 08, тел.: 8 (495) 939 49 62

Ключевые слова: почва, гумусовые и карбоновые кислоты

Ссылка: Дроздова, О. Ю., Ю. В. Алехин, С. М. Ильина, С. А. Лапицкий, М. Н. Соколова (2011), Результаты исследования миграционной подвижности микроэлементов в почвенных горизонтах под действием гумусовых и карбоновых кислот, *Вестник ОНЗ РАН*, 3, NZ6026, doi:10.2205/2011NZ000156.

Формирование закономерных почвенных разрезов подзолов бореальной зоны определяется экстрагирующими функциями гумусовых и карбоновых кислот, образующихся при биodeградации растительного опада. Особенности структуры почвенных разрезов связаны с переменными, но высокими темпами нисходящей фильтрации этих агрессивных кислот в ландшафтах с сезонной избыточной влажностью. Нами экспериментально моделировались эти условия для изучения подвижности широкого круга микроэлементов в почвенных горизонтах: гумусовом, элювиальном, иллювиальном и оглееном подпочвенном субстрате, для которых построены ряды миграционной подвижности в вариантах десорбции и адсорбции [Алехин и Костюкова, 2002].

Для изучения процессов, происходящих при медленной фильтрации растворов с высокими содержаниями карбоновых кислот и микроэлементов через различные горизонты почв, проводилась серия динамических экспериментов по фильтрации. Экспериментальные приемы при проведении этих опытов были аналогичны тем, которые используются при хроматографическом разделении на колонках с обработкой результатов методом выходных концентрационных кривых [Алехин и Лакистанов, 2008; Лакистанов и Алехин, 2005].

Объекты и методы исследования. В эксперименте использовались четыре горизонта (гумусовый (A), элювиальный (E), иллювиально-железистый (Bf) и оглееный переходный от иллювиального к материнской породе – флювиогляциальным отложениям (BCg)) подзолистого почв, отобранной в Мещерской низменности (Владимирская область), приуроченная к первой надпойменной террасе реки Клязьма. В качестве фильтранта использовалась почвенная вода, отобранная там же, пропущенная через фильтр с размерностью пор 0,2 микрона. Из отобранного материала были составлены четыре колонки, которые герметично закрывались: 1 колонка – гумусовый горизонт; 2 – элювиальный горизонт; 3 – иллювиально-железистый горизонт; 4 – оглееный переходный горизонт.

На первом этапе эксперимента через каждую колонку пропускалась дистиллированная вода, в связи с поставленной задачей исследовать миграцию микроэлементов при её инфильтрации как аналога пресных метеорных осадков через почву. Затем через колонки пропускалась дистиллированная вода с добавлением азида натрия (для подавления жизнедеятельности биоты почв).

Второй этап эксперимента заключался в пропускании через колонки раствора, близкого по свойствам поровому, с исходно высоким содержанием гуминовых и фульвокислот (с добавленным в него азидом натрия).

На третьем этапе в этот раствор, родственному почвенному, были добавлены карбоновые кислоты: уксусная (CH_3COOH), лимонная ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) и щавелевая ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) в пропорции 1:0,05:0,003. Такое соотношение концентраций кислот было выбрано по нескольким критериям: оно близко к природному соотношению в водных вытяжках из почв [Hees et al., 1996], кислотность полученного раствора ($\text{pH} = 4,2$) сопоставима с природной величиной. Введение этих кислот в фильтрант позволило активизировать процесс миграции элементов из почвенных слоёв, оставаясь в рамках приближения эксперимента к природному процессу.

На четвертом этапе эксперимента к раствору с гумусовыми и карбоновыми кислотами был добавлен полиэлементный стандарт ICP-MS-68B Solution A (High-Purity Standards). Раствор стандарта содержит элементы (Al, As, Ba, Be, Bi, B, Cd, Ca, Ce, Cs, Cr, Co, Cu, Dy, Er, Eu, Gd, Ga, Ho, In, Fe, La, Pb, Li, Lu, Mg, Mn, Nd, Ni, P, K, Pr, Re, Rb, Sm, Sc, Se, Na, Sr, Tb, Tl,

Th, Tm, U, V, Yb, Y, Zn) с концентрацией $100,0 \pm 0,5$ мг/л, основа 4% HNO_3 . Стандарт был разведен таким образом, чтобы исходная концентрация всех элементов в растворе составила 1 мг/л, pH полученного раствора составила 3,5. Добавление микроэлементов дало возможность изучить методом выходных кривых адсорбцию элементов колоночным материалом (почвой), а также сравнить концентрации микроэлементов в фильтратах до и после добавления.

Фильтраты отбирались раз в сутки в течение всего эксперимента. Параллельно с отбором проб была проведена их потенциометрия (pH, pNa, pCa) для контроля изменения показателей фильтратов по отношению к исходным растворам. Наблюдение за концентрациями макроэлементов в фильтрате проводилось с целью выявления общих закономерностей миграции элементов в процессе фильтрации. Каждый следующий этап начинался после установления в системе стабильных показателей (выхода системы на условия стационарной фильтрации). Для определения концентраций микроэлементов в пробах был применен масс-спектрометр высокого разрешения с индуктивно-связанной плазмой ELEMENT 2 фирмы Thermo Finnigan.

Результаты исследования десорбции элементов при различных режимах фильтрования. Активность десорбции микроэлементов определялась коэффициентом задержки, рассчитанным по уравнению: $R_1 = 1 - C_{\text{пробы}}/C_{\text{исх.раствора}}$, где $C_{\text{пробы}}$ – концентрация элемента в пробе, $C_{\text{исх.раствора}}$ – концентрация элемента в фильтрате.

Для первой колонки (гумусовый горизонт) ряды микроэлементов по увеличению миграционной активности имеют следующие последовательности: при фильтрации дистиллированной воды: $\text{Eu} < \text{Er} < \text{Dy} < \text{Sm} < \text{Gd} < \text{Pr} < \text{Cd} < \text{La} < \text{Nd} < \text{Ce} < \text{Pb} < \text{Ti} < \text{Cu} < \text{Sr} < \text{Ba} < \text{Zn} < \text{Fe} < \text{K}$, что представляется достаточно естественным с учетом различий в распространенности элементов. При фильтрации природных растворов (дренажных вод): $\text{Sr}(0,94) < \text{Ba}(0,27) < \text{Eu}(-5,32) < \text{Ti}(-5,66) < \text{Cd}(-6,72) < \text{Er}(-8,15) < \text{Dy}(-11,71) < \text{Gd}(-18,37) < \text{Nd}(-29,51) < \text{Pb}(-37,59) < \text{La}(-40,33) < \text{Pr}(-41,13) < \text{Ce}(-59,98) < \text{Sm}(-69,75) < \text{Fe}(-107,40) < \text{Cu}(-244,08) < \text{K}(-1,8 \cdot 10^4) < \text{Zn}(-2,7 \cdot 10^{12})$ и группа Fe, Cu, K, Zn остается в начале ряда миграционной подвижности. Эта последовательность более правильно отражает дифференциальную подвижность микроэлементов. При фильтрации природных растворов с карбоновыми кислотами: $\text{Sr}(-0,2) < \text{Ba}(-1,22) < \text{Cd}(-10,31) < \text{Eu}(-12,54) < \text{Ti}(-26,21) < \text{Er}(-36,06) < \text{La}(-37,94) < \text{Nd}(-41,36) < \text{Gd}(-46,10) < \text{Pr}(-49,09) < \text{Dy}(-49,23) < \text{Sm}(-53,37) < \text{Ce}(-55,83) < \text{Cu}(-255,66) < \text{Pb}(-258,51) < \text{Fe}(-656,10) < \text{Zn}(-4 \cdot 10^4) < \text{K}(-3 \cdot 10^7)$, т.е. ряд подвижности наследуется, и увеличенные концентрации карбоновых кислот интенсифицируют перенос микроэлементов (кроме Zn), но ряды подвижности принципиально не отличаются от рядов переноса с помощью фульвокислот дренажных вод.

Материал второй колонки (элювиальный горизонт) отличается от первой значительно меньшим содержанием гумуса, поэтому ряды миграционной подвижности несколько другие, но все основные закономерности остаются прежними. При фильтрации дистиллированной воды: $\text{Eu} < \text{Er} < \text{Dy} < \text{Gd} < \text{Sm} < \text{Pr} < \text{La} < \text{Nd} < \text{Cd} < \text{Ce} < \text{Pb} < \text{Ti} < \text{Cu} < \text{Sr} < \text{Ba} < \text{K} < \text{Fe} < \text{Zn}$. При фильтрации природных растворов: $\text{Sr}(0,37) < \text{Ba}(-0,58) < \text{Ti}(-2,10) < \text{Er}(-3,29) < \text{Dy}(-4,31) < \text{Eu}(-4,46) < \text{Gd}(-6,36) < \text{Cd}(-9,3) < \text{Nd}(-11,47) < \text{Pr}(-14,10) < \text{Pb}(-16,7) < \text{La}(-16,85) < \text{Sm}(-22,23) < \text{Ce}(-22,23) < \text{Fe}(-42,51) < \text{Cu}(-5683,58) < \text{K}(-18279,29) < \text{Zn}(-9,9 \cdot 10^{11})$. При фильтрации природных растворов с добавлением карбоновых кислот: $\text{Sr}(-0,15) < \text{Ba}(-0,68) < \text{Cd}(-3,49) < \text{Er}(-3,76) < \text{Eu}(-3,96) < \text{Dy}(-9,18) < \text{Gd}(-14,69) < \text{Ti}(-15,28) < \text{Nd}(-18,30) < \text{Sm}(-18,44) < \text{Pr}(-27,34) < \text{La}(-29,17) < \text{Ce}(-37,34) < \text{Cu}(-104,25) < \text{Pb}(-109,93) < \text{Fe}(-186,93) < \text{Zn}(-52242,14) < \text{K}(-4,1 \cdot 10^6)$.

Для третьей колонки (материалом которой являлся иллювиально-железистый горизонт) были получены следующие ряды миграционной подвижности: При фильтрации дистиллированной воды: $\text{Pr} < \text{La} < \text{Ce} < \text{Nd} < \text{Sm} < \text{Gd} < \text{Eu} < \text{Dy} < \text{Er} < \text{Ti} < \text{Cd} < \text{Pb} < \text{Sr} < \text{Ba} < \text{Cu} < \text{Fe} < \text{K} < \text{Zn}$. При фильтрации дренажных вод: $\text{Sr}(-0,02) < \text{Er}(-1,37) < \text{Ti}(-1,91) < \text{Ba}(-2,30) < \text{Nd}(-9,45) < \text{La}(-10,27) < \text{Fe}(-10,45) < \text{Ce}(-11,39) < \text{Pr}(-15,44) < \text{Gd}(-58,16) < \text{Eu}(-81,62) < \text{Cd}(-91,12) < \text{Pb}(-96,28) < \text{Dy}(-131,96) < \text{Sm}(-162,03) < \text{Cu}(-1195,10) < \text{K}(-15249,37) < \text{Zn}(-4,3 \cdot 10^{11})$. Сравнивая с предыдущими колонками, можно отметить, что значения коэффициентов задержки Gd, Eu, Cd, Dy и Sm уменьшились на порядок, что говорит об увеличении их миграционной подвижности, а значения коэффициентов задержки Cu и Fe говорят об уменьшении их миграционной активности. Коэффициент задержки Sr стал отрицательным (хотя и близок к нулю), то есть при данном режиме он не должен адсорбироваться. При фильтрации дренажных вод с добавлением карбоновых кислот: $\text{Sr}(-0,47) < \text{Ba}(-4,25) < \text{Ti}(-32,21) < \text{Ce}(-1443,22) < \text{Nd}(-1694,37) < \text{Cd}(-1768,45) < \text{La}(-1988,63) < \text{Fe}(-2014,10) < \text{Cu}(-2201,85) < \text{Pb}(-3633,88) < \text{Dy}(-6688,51) <$

Gd(-7080,42)< Eu(-7567,98)< Er(-7709,76)< Pr(-8005,51)< Sm(-8791,10)< Zn(-151862,87)< K(-6,5*10⁷). По сравнению с предыдущим режимом последовательность изменилась в положении меди, а если сравнивать с другими колонками, - то стоит отметить кардинальное изменение соотношений коэффициентов задержки в группе редких земель. Но главным отличием от других колонок и предыдущих режимов является изменение на несколько порядков коэффициентов задержки практически для всех элементов, что говорит о явной интенсификации выноса элементов при добавлении карбоновых кислот для иллювиального горизонта подзолистых почв.

Для четвертой колонки (оглеенный переходный горизонт) при фильтрации дистиллированной воды полученный ряд миграционной активности выглядит следующим образом: Sr< Cd< Ba< La< Ce< Pr< Nd< Sm< Eu< Gd< Dy< Er< Pb< Ti< Fe< Cu< Zn< K. Ряд миграционной подвижности, инициируемый дренажными водами (природных растворов с фульвокислотами): Sr(-0,02)< Ba(-0,54)< Ti(-0,57)< Cd(-6,66)< Fe(-6,84)< Nd(-10,67)< Pb(-15,05)< Eu(-16,87)< La(-18,33)< Gd(-23,24)< Dy(-25,01)< Ce(-25,95)< Pr(-46,30)< Er(-50,97)< Sm(-81,10)< Cu(-4824,24)< K(-8139,56)< Zn(-3.5*10¹²), для этой колонки он отличается от предыдущих прежде всего довольно высоким коэффициентом задержки железа. При фильтрации дренажных вод с добавлением карбоновых кислот также отмечается перемещение железа к концу ряда миграционной подвижности, практически после всего ряда редких земель: Sr(-0,20)< Ba(-0,99)< Cd(-6,74)< Ti(-23,44)< Eu(-58,740)< Er(-74,77)< Fe(-136,89)< Dy(-161,01)< Gd(-248,92)< Nd(-308,45)< Sm(-335,53)< La(-338,43)< Pr(-409,48)< Pb(-410,30)< Ce(-545,80)< Cu(-1564,75)< Zn(-149511,07)< K(-4.4*10⁷).

Из приведенных выше результатов видно, что активно миграция микроэлементов происходила в иллювиальном горизонте, что закономерно, так как это горизонт вымывания и микроэлементы содержатся в нем в наибольших количествах. Если сравнивать различные режимы, то для большинства рассматриваемых микроэлементов (исключая железо, калий, цинк) десорбция происходила активнее всего при инфильтрации почвенного раствора с карбоновыми кислотами, так как этот раствор является «агрессивным» по отношению к естественной среде почвы.

Результаты исследования адсорбции элементов. Характеристикой интенсивности реализации процесса адсорбции является показатель интегрального коэффициента задержки:

$R_2 = 1 - (\sum(C_{\text{пробы}} * V_{\text{пробы}}) / (C_{\text{исх. раствора}} * \sum V_{\text{пробы}}))$, где $C_{\text{пробы}}$ – концентрация элемента в пробе, $V_{\text{пробы}}$ – объем отобранной пробы, $C_{\text{исх. раствора}}$ – концентрация элемента в фильтрате. Полученные интегральные коэффициенты задержки представлены в таблицах 1 и 2.

По рассчитанным интегральным коэффициентам задержки видно, что все рассматриваемые элементы наиболее активно сорбируются в гумусовом горизонте (особенно редкоземельные элементы). Адсорбция двухвалентных металлов (Cu, Sr, Cd, Pb, Ba) проявлена слабее в оглеенном переходном горизонте (табл. 1 и рис. 1-3); адсорбция редкоземельных элементов проявлена в минимальной степени в иллювиальном и элювиальном горизонтах (табл. 2 и рис. 4,5). В результате ионного обмена и экстракции из почв, на фоне адсорбции большинства микроэлементов, продолжается десорбция для Fe, Zn и K (табл. 1 и рис. 6).

Табл. 1. Интегральные коэффициенты задержки элементов при адсорбции

Горизонт	Cd	Sr	Ba	Pb	Cu	Fe	Zn	K
A	0,7	0,9	0,9	1	1	-17,5	-1,6	-0,1
E	0,3	0,4	0,4	0,7	0,5	-2,9	-0,8	-0,04
Bf	0,2	0,3	0,3	0,7	0,5	-7,1	-3,7	-0,05
BCg	0,2	0,2	0,2	0,5	0,3	-0,6	-1,4	0

Табл. 2. Интегральные коэффициенты задержки элементов при адсорбции

Горизонт	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Er
A	1	1	1	1	1	1	1	1	1
E	0,8	0,6	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Bf	0,7	0,5	0,4	0,4	0,3	0,3	0,4	0,3	0,2
BCg	0,8	0,7	0,6	0,6	0,5	0,5	0,6	0,5	0,4

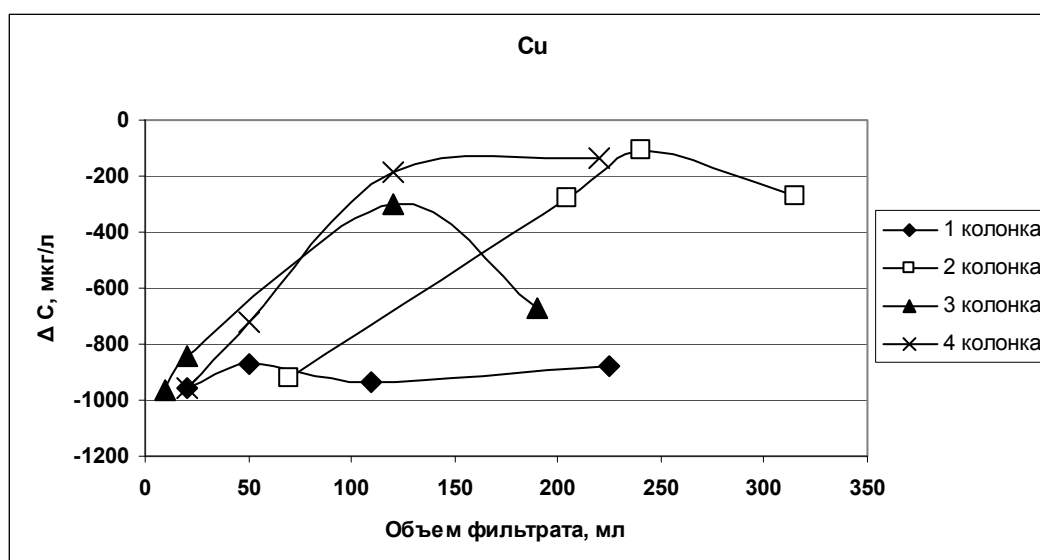


Рис. 1. Адсорбционно-десорбционные кривые меди

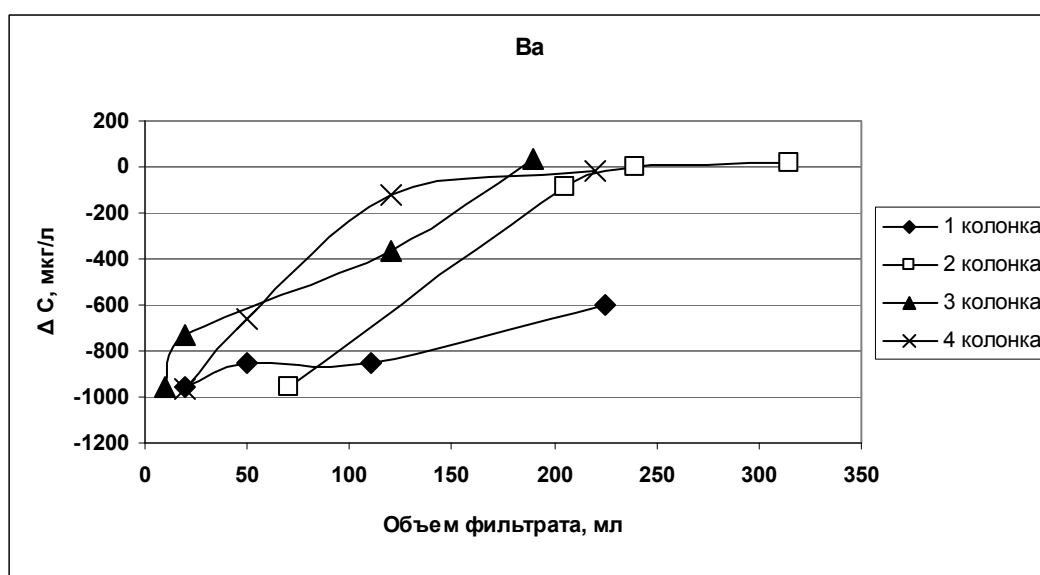


Рис. 2. Адсорбционно-десорбционные кривые бария

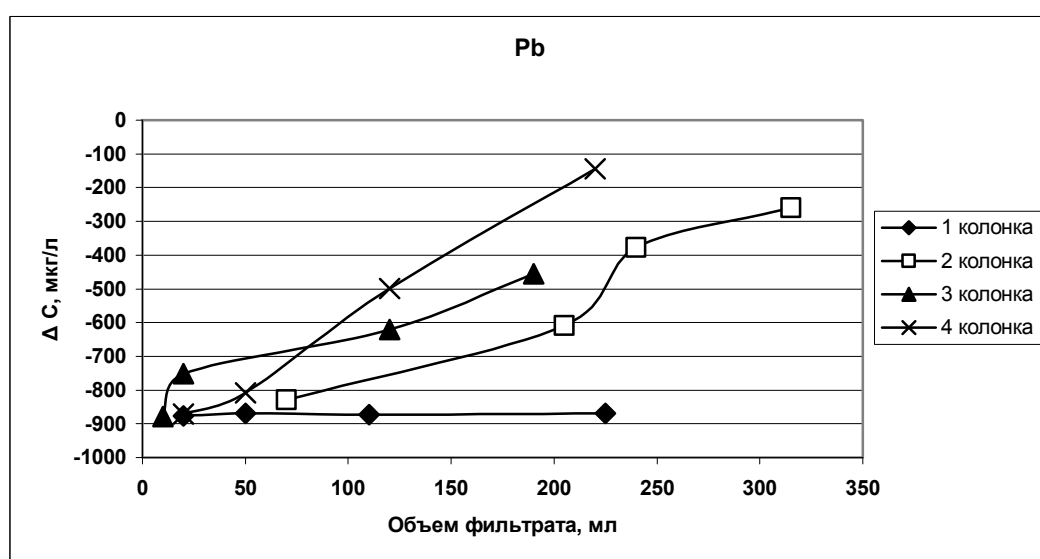


Рис. 3. Адсорбционно-десорбционные кривые свинца

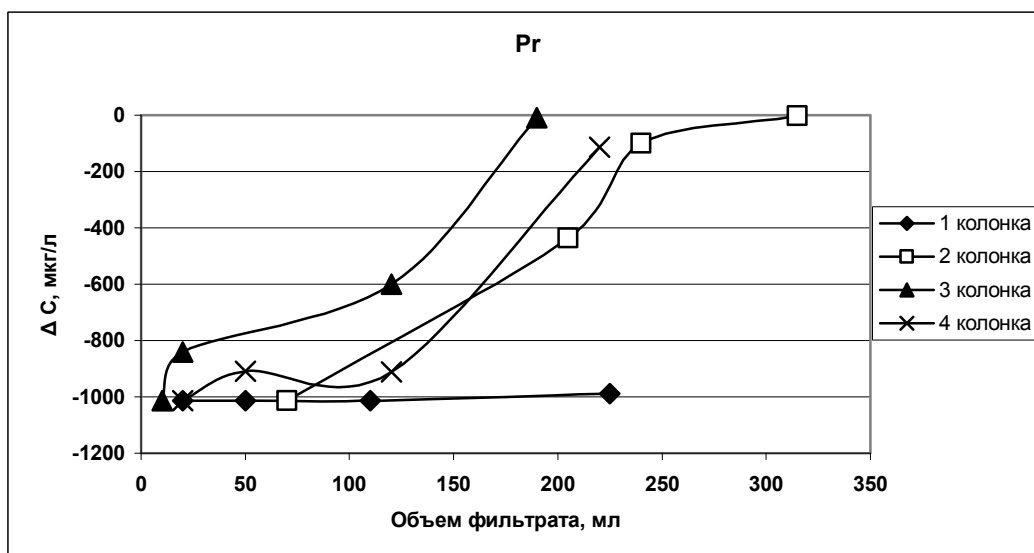


Рис. 4. Адсорбционно-десорбционные кривые празеодима

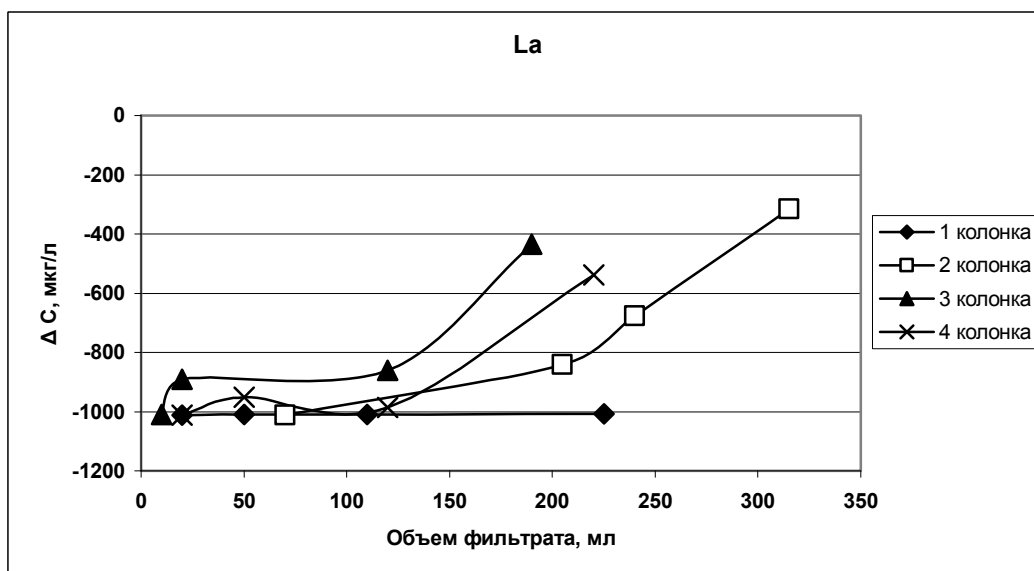


Рис. 5. Адсорбционно-десорбционные кривые лантана

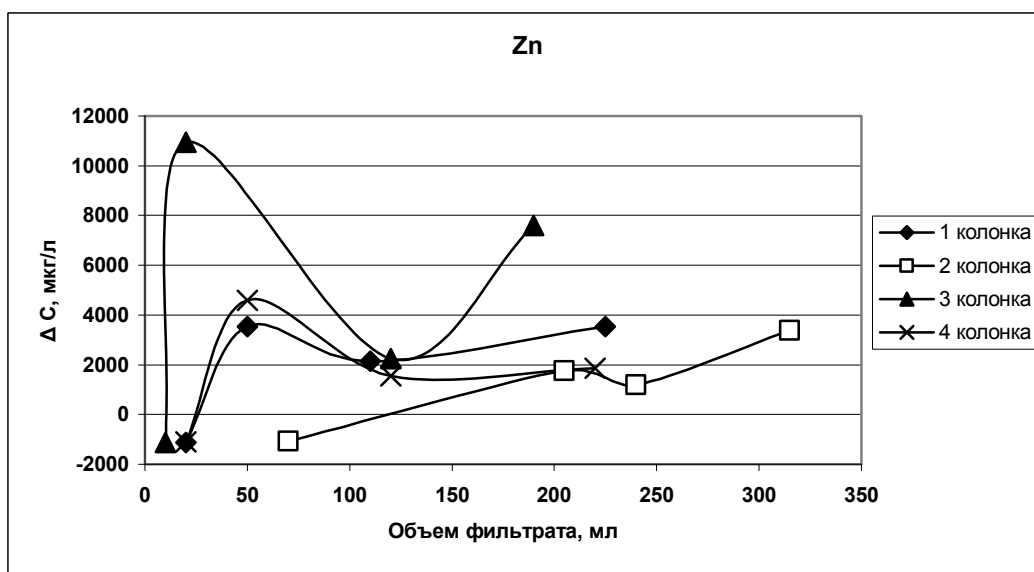


Рис. 6. Адсорбционно-десорбционные кривые цинка

Литература

Алехин, Ю. В., Е. Е. Костюкова (2002). Мембранный транспорт в геохимических системах. *Материалы Всероссийской научной конференции РФФИ «Геология, Геохимия, Геофизика на рубеже XX и XXI веков». Том 2*, сс.31-33.

Алехин, Ю. В., Л. З. Лакштанов (2008). Фильтрационный эффект в работах В.А. Жарикова и его сотрудников. (Горные породы как геологические мембраны - о непростой истории одной научной концепции). *1 Чтения им. В. А. Жарикова*. Черноголовка, ОИХФ, сс.12-34.

Лакштанов, Л. З., Ю. В. Алехин (2005). Главные механизмы направленной эволюции состава поровых растворов. (Современное состояние проблемы фильтрационного эффекта). *В сборнике статей «Геология на рубеже XXI века». Том 2*, сс.279-296.

Hees, P. V., A.-M. T. Andersson., U. S. Lundström (1996). Separation of organic low molecular weight aluminium complexes in soil solution by liquid chromatography. *Chemosphere. Vol. 33*, N 10, pp. 1951-1966.