

УДК 631.417

МОБИЛИЗАЦИЯ ПОЧВЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА УЛЬТРАПРЕСНЫМИ ВОДАМИ: ЕГО МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ НА ПОДВИЖНОСТЬ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2021 г. Н. Ю. Гречищева^{а, *}, Н. В. Ярославцева^б, А. Д. Котельникова^б, О. С. Остах^а,
В. А. Холодов^б, В. Л. Заворотный^а, В. И. Балаба^а

^аРГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Ленинский пр-т, 65, Москва, 119991 Россия

^бФГБНУ ФИЦ “Почвенный институт им. В.В. Докучаева”, Пыжевский пер., 7, стр. 2, Москва, 119017 Россия

*e-mail: yanat2@mail.ru

Поступила в редакцию 22.06.2020 г.

После доработки 26.10.2020 г.

Принята к публикации 28.11.2020 г.

Разработаны подходы и проведены эксперименты по мобилизации органического вещества почв в условиях промывки ультрапресными водами на фоне пульсации солевого режима. Эксперименты осуществляли с незагрязненными и искусственно загрязненными Cu(II) почвами: черноземом типичным тяжелосуглинистым (Haplic Chernozem) Центрально-Черноземного государственного биосферного заповедника им. В.В. Алехина Курской области и дерново-подзолистой легкосуглинистой почвой (Albic Glossic Retisol (Loamic, Cutanic, Ochric)) Московской области. Пробы отбирали из верхнего гумусово-аккумулятивного горизонта (A1) на глубине 5–15 см. Показано, что при резком изменении состава промывного раствора с ультрапресного на 0.1 М NaCl и вновь на ультрапресный происходит разрушение почвенных агрегатов под действием осмотического давления. При этом структура дерново-подзолистой почвы более устойчива к разрушению по сравнению с черноземом типичным. Вымывание Cu(II) из почв связано с потоком растворенного органического вещества в случае дерново-подзолистой почвы, а в случае чернозема типичного – с разрушением агрегатов и высвобождением внутриагрегатного органического вещества. Показано, что при построении миграционных моделей Cu(II) для дерново-подзолистой почвы необходимо учитывать количество растворенного органического вещества, в то время как для типичных черноземов – содержание ароматических фрагментов в его структуре. Предложена модель выноса Cu(II) из загрязненных дерново-подзолистых почв и типичных черноземов в условиях промывки ультрапресными водами при пульсации солевого режима на фоне разрушения структуры.

Ключевые слова: почвенные агрегаты, осмотическое давление, солевой режим, колоночные эксперименты, Haplic Chernozem, Albic Glossic Retisol

DOI: 10.31857/S0032180X21060058

ВВЕДЕНИЕ

В условиях возрастающего загрязнения окружающей среды всестороннее исследование поведения в почве тяжелых металлов (ТМ), в частности ионов меди, является первостепенной задачей современной экологии. Медь используется в разных областях промышленности, при производстве разнообразных продуктов является важным микроэлементом, действующим веществом в протравителях древесины, пестицидах [17]. Широкое использование меди обуславливает частое загрязнение природных сред этим тяжелым металлом, в том числе почв. Избыток ионов меди в почве может вызывать морфологические, анатомические и физиологические изменения у растений, оказывать токсическое воздействие на

человека [2]. Процессы сорбции–десорбции в значительной степени определяют поведение загрязняющих веществ в почве, в том числе ионов меди [1, 16]. Актуален в настоящее время вопрос иммобилизации меди в гумусовых горизонтах и ее поведения в почвах. Особая роль в этом принадлежит почвенному органическому веществу. Следует отметить, что поступающие в почву ТМ могут связываться как с органическим веществом почвы, так и с ее дисперсной минеральной составляющей [6, 9, 24]. При этом оценить отдельный вклад органической и минеральной частей, образующих единый гумусово-минеральный комплекс, сложно.

Есть работы, показывающие большее сродство минеральной части почвы к ионам меди [9, 15].

Однако для гумусовых горизонтов при содержании органического вещества >1% органические составляющие коллоидов эффективно блокируют минеральные, которые перестают выступать в качестве связывающих центров [8]. Кроме того, органическое вещество в почве не статично и при изменении внешних условий может мобилизоваться [5]. Основной причиной мобилизации органического вещества в почвенный раствор является промывка почвы большим количеством ультрапресных вод: в результате ливней, обильного снеготаяния или перераспределения стока. Усиливать разрушающее действие ультрапресных вод могут пульсационные выбросы в почвенный раствор легкорастворимых солей [4, 6, 9–12, 14]. При мобилизации органического вещества может наблюдаться как его растворение, так и переход части органического вещества в промывные воды в виде тонкодисперсных частиц. Последние способны переносить ионы меди с помощью механизма коллоидного транспорта. Растворенное органическое вещество, обладающее большим сродством к ТМ по сравнению с иммобилизованным органическим веществом, увеличивает подвижность ионов меди за счет образования с ними растворимых комплексов [13, 19].

Следует отметить, что в литературе очень скудно представлена информация по разработке моделей, количественно описывающих совместное протекание в почве вышеприведенных процессов. Видимо, это связано с трудностью использования реальных почв в насыщенных колонках, в которых постоянный поток элюента выше пороговых значений может вызывать разрушение водостойчивых агрегатов и растворение органических веществ. В основном изучаются модельные колонки с разной степенью приближения к полевым/реальным/природным условиям: наполненные стеклянными или силиконовыми шариками, песком или оксидами железа [20, 21, 23, 25, 28]. Также отсутствуют данные о распределении мигрирующих ТМ между двумя формами органического вещества почв. В связи с этим затруднена оценка поведения ионов меди, связанных в верхних гумусовых горизонтах.

Цель работы – исследование мобилизации органического вещества под действием экстремальных водно-солевых режимов в различных типах почв: типичного чернозема и дерново-подзолистой почве, а также оценка влияния этого процесса на поведение ионов меди при разрушении почвенной структуры. Расчет подвижности и количественного выноса меди проводилась в условиях мобилизации органического вещества, как в растворенном виде, так и в составе мобильных коллоидов. Такой подход позволит смоделировать поведение меди в условиях, максимально приближенных к природным.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристика почвенных образцов. В работе использовали образцы нативных почв: чернозема типичного тяжелосуглинистого и дерново-подзолистой легкосуглинистой почвы [3] (согласно международной классификации ФАО – *Haplic Chernozem (Loamic, Pachic)* и *Albic Glossic Retisol (Loamic, Cutanic, Ochric)* [27]). Чернозем отбирали на участке, расположенном на территории заповедной Стрелецкой степи – вариант ежегоднокосимая степь (51°34.207 N, 36°05.444 E) Центрально-Черноземного государственного биосферного заповедника им. В.В. Алехина Курской области. Дерново-подзолистую почву – в Домодедовском районе Московской области в лесном массиве возрастом не менее 150 лет (55°17.683 N, 37°50.045 E). Индивидуальные пробы отбирали с участка площадью примерно 5 м² из верхнего гумусово-аккумулятивного горизонта (A1) на глубине 5–15 см. Для экспериментов использовали почвенные агрегаты размерной фракции 3–5 мм. Для получения агрегатов сухие образцы почв просеивали через сита соответствующих размеров.

Проведение колоночного эксперимента по промывке почв ультрапресными водами на фоне изменения солевого режима. Рабочей гипотезой разрушения агрегатов при изменении солевого режима было предположение, что в условиях высокого содержания солей, когда соленость раствора в межагрегатном пространстве равна солености внутри агрегатов, осмотические силы не действуют на структурные отдельности. Однако при быстром замещении межагрегатного раствора ультрапресными водами внутри агрегатов некоторое время остается засоленный раствор. В результате этого в агрегатах может возникать осмотическое давление, приводящее к их разрушению, высвобождению и последующему выносу из них внутриагрегатного органического вещества в растворенной и коллоидной формах. Следует отметить, что помимо осмотического эффекта разрушению агрегатов могут способствовать дополнительные механизмы: растворение гумусовых веществ, при замене обменного кальция на натрий, и пептизация глинистых частиц за счет увеличения электрокинетического потенциала в условиях насыщения обменным натрием на фоне резкого снижения общей концентрации солей в растворе. Для моделирования процесса разрушения агрегатов проводили колоночный эксперимент с агрегатами дерново-подзолистой почвы и типичного чернозема, демонстрирующий возможность реализации механизма “взрывания” агрегатов при изменении осмотического давления. При этом исключалось подробное описание химического состава и генезиса почвенных вод. Чернозем использовали как потенциальную мишень описанных деструктивных процессов, а дерново-подзо-

листую почву – как малогумусную почву, контрастную по содержанию органического веществ, для расширения вариантов условий. Для проведения эксперимента стеклянную колонку ($d = 1.5$ см, $h = 80$ см) заполняли почвенными агрегатами и насыщали дистиллированной водой. Колонка находилась в вертикальном положении. Почву засыпали медленно, аккуратно сверху. После окончания набивки колонки, для точной фиксации длины, колонку сверху закрывали плунжером (поршнем с капилляром для тока элюента). Высота колонки с почвой составляла 70 см, объемная плотность – 0.65 ± 0.05 г/см³. После заполнения колонку насыщали дистиллированной водой со скоростью 0.5 мл/мин. Элюент подавали снизу вверх для вытеснения из почвенных агрегатов воздуха. После насыщения колонки элюентом оставляли на 12 ч. Затем колонку переворачивали таким образом, чтобы вход элюирующей жидкости был наверху. Это делали с целью облегчения прохождения коллоидных частиц по гравитационному градиенту.

Для моделирования экстремального промывочного режима с солевой пульсацией возможного при наличии засоленных вод или пород, колонки с почвой первоначально промывали дистиллированной водой, затем 0.1 М раствором NaCl и снова дистиллированной водой. Скорость элюирования составляла 0.5 мл/мин. Режим моделирует промывку ультрапресными водами после снеготаяния, затем засоление почвенного раствора в сухой период из-за поднятия засоленных вод и последующую промывку дождями. В ходе элюирования контролировали оптическую плотность выходящего из колонки раствора УФ-детектором при длине волны 254 нм. Смену промывочного раствора проводили при выходе кривой элюирования на плато. Общий объем растворов, использованных для промывки дерново-подзолистой почвы, составлял 5500 мл, в случае чернозема типичного – 8500 мл. В ходе эксперимента в ключевых точках (при градиентном росте поглощения, на плато и при смене промывочного раствора) отбирали пробы выходящего раствора, в которых определяли содержание растворенного ($C_{\text{раств}}$) и коллоидного органического вещества ($C_{\text{колл}}$) по концентрации органического углерода.

Концентрацию органического углерода в растворенной и коллоидной форме определяли с помощью анализатора углерода Shimadzu TOC-4200. Содержание углерода в форме $C_{\text{раств}}$ исследовали после фильтрования пробы элюента через целлюлозный фильтр с диаметром пор 0.45 мкм. Содержание углерода в форме $C_{\text{колл}}$ определяли по разности между общим содержанием углерода в пробе и $C_{\text{раств}}$.

Для характеристики изменения строения органического вещества в процессе элюирования на основе полученных данных рассчитывали пара-

метр $SUVA_{254}$ как поглощение при длине волны 254 нм, нормированное на содержание органического углерода [26].

Следующий этап работы состоял в оценке мобилизации прочносвязанных ТМ из почв в результате деградации их структуры. Для этого проводили колоночные эксперименты по разрушению почвенных агрегатов и мониторингу выделения внутриагрегатного ОВ в условиях загрязнения ТМ. Эксперименты проводили аналогично вышеописанным, но с искусственно загрязненными ТМ почвами. В качестве тяжелого металла выбрали Cu(II) – классический тяжелый металл для лабораторных экспериментов [13].

Приготовление модельных почвенных систем, загрязненных Cu(II). Эксперимент вели в соответствии с [22] с целью моделирования загрязнения почвенного покрова Cu(II) с содержанием, превышающим ПДК, равной 3 мг/кг [7]. Образцы агрегатов 3–5 мм дерново-подзолистой почвы и чернозема типичного массой 200 г помещали в стакан объемом 1000 мл и капиллярно насыщали раствором сернокислой меди с концентрацией 6 г/л, добавляя его по капле на стенки емкости с почвой. После того как почва пропитывалась влагой, доводили объем внесенного раствора сернокислой меди до 200 мл. Почву выдерживали в течение 30 сут, периодически перемешивая. На 10-й и 20-й дни инкубирования почву капиллярно увлажняли, добавляя дистиллированную воду по капле на стенки емкости с почвой, затем доливали водой до 1 л, сразу сливали воду и высушивали.

После инкубации загрязненные медью почвы повторно просеивали через сито $d = 3$ мм с целью исключения быстрого забивания колонки мелкими почвенными агрегатами. Полученными агрегатами заполняли колонку диаметром 1.5 см. Высота колонки с дерново-подзолистой почвой составила 65 см, масса почвы 85.6 г, в случае чернозема типичного – высота колонки соответствовала 67 см, масса – 69.5 г.

Определение валового содержания Cu(II) проводили в почвах до и после колоночного эксперимента, а также в исходном элюенте и отфильтрованном через целлюлозный фильтр с диаметром пор 0.45 мкм. Содержание ТМ в почве определяли после обработки соответствующих проб смесью HCl/HF (3 : 1) в системе микроволнового разложения Start D (Milestone, Италия). Содержание Cu(II) в исходных почвенных образцах после инкубации составило 3.47 и 5.68 мг Cu²⁺/кг для дерново-подзолистой почвы и чернозема типичного соответственно. Для определения содержания Cu(II) в образцах почв до и после промывки на входе, в середине и на выходе из промывных колонок почву выдавливали из колонок сжатым воздухом. Внизу, сверху и в середине получившегося цилиндра отбирали средние образцы мето-

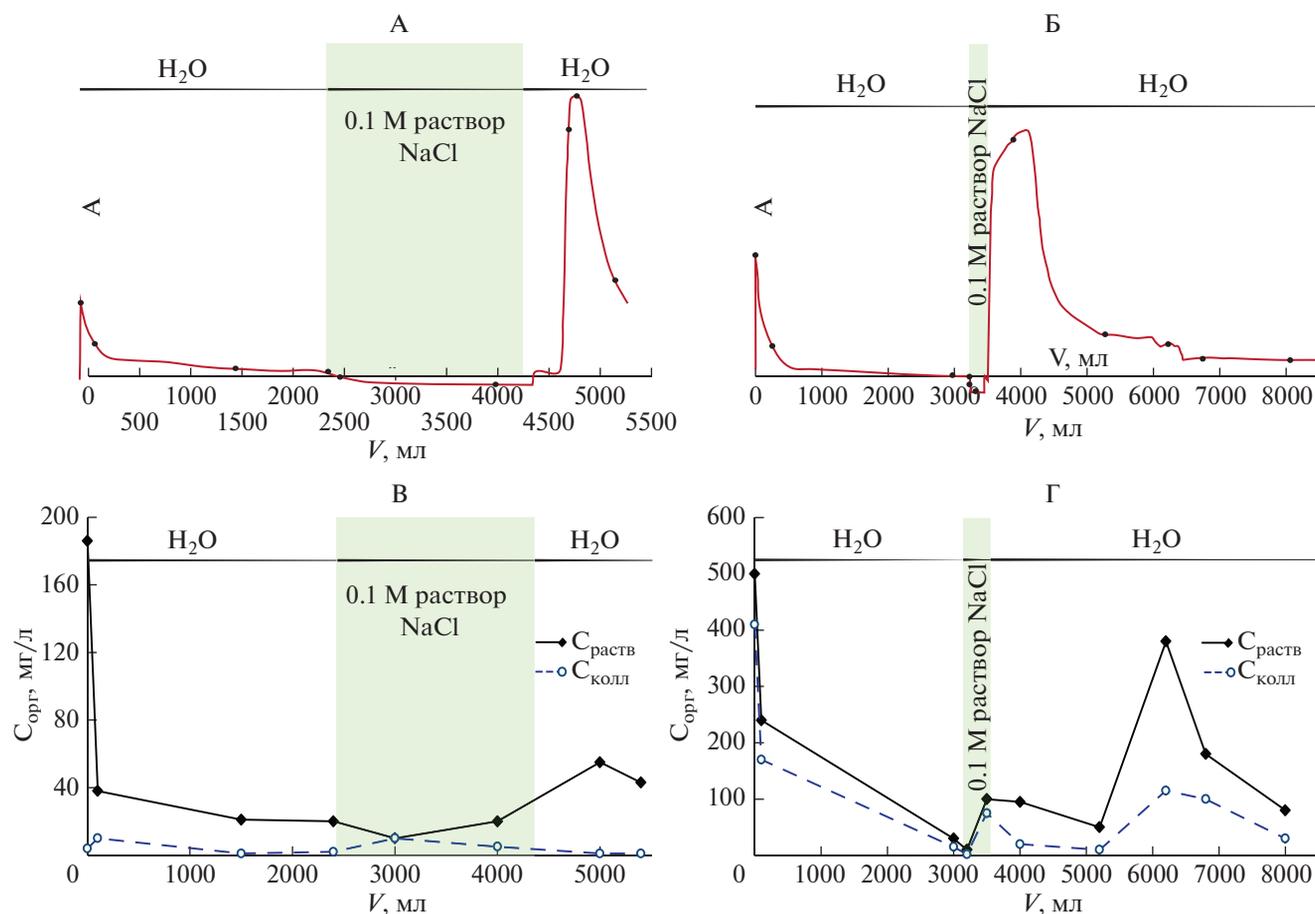


Рис. 1. Зависимость оптической плотности и концентрации органического углерода в растворенной ($C_{\text{раств}}$) и коллоидной ($C_{\text{колл}}$) форме от объема и состава элюента: промывки (элюента) и смены промывочного раствора: А, В – дерново-подзолистая почва; Б, Г – чернозем типичный.

дом квартования, в которых определяли содержание меди. Содержание ионов меди в растворах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре Agilent 200 Series AA (Agilent Technologies, США). На основе этих данных рассчитывали содержание Cu(II) , ассоциированной с почвенными коллоидами и растворенной (вероятно, в виде хелатов) формами углерода.

Определение содержания углерода и азота в агрегатах дерново-подзолистой почвы и чернозема типичного проводили до и после элюирования. Пробы отбирали на входе, в середине и внизу колонок аналогично вышеописанной процедуре определения содержания Cu(II) . Анализ на содержание общего углерода и азота проводили методом сухого сжигания в токе кислорода на автоматическом анализаторе Vario Macro CN [18].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оценка влияния пульсации солевого режима на вынос органического вещества из почвенных колонок. Изменение оптической плотности промыв-

ного раствора, концентрации $C_{\text{раств}}$ и $C_{\text{колл}}$ (оценка по концентрации углерода) от объема и состава элюента, а также точки отбора проб приведены на рис. 1. В процессе проведения колонных экспериментов пробы отбирали в начале элюирования (25 мл), в районе 100 мл, при выходе оптической плотности на плато (1500 и 3000 мл для дерново-подзолистой почвы и чернозема типичного соответственно) и непосредственно перед и сразу после введения (через 25 мл) в элюирующий раствор 0.1 М NaCl. Затем отбирали 1–2 пробы при выходе кривой элюирования на плато при элюировании в соляном растворе и 1–2 пробы сразу (через 25 мл) после смены солевого раствора на дистиллированную воду, затем при уменьшении оптической плотности и, если это было возможно (как в случае чернозема типичного), снова при выходе кривой на плато.

В начале элюирования дистиллированной водой оптическая плотность растворов резко возрастала, затем достаточно быстро падала и выходила на плато. В дерново-подзолистой почве наблюдаемый эффект обусловлен в основном выносом

$C_{\text{раств}}$, концентрация которого в максимуме соответствовала 190 мг/л, в то время как концентрация $C_{\text{колл}}$ увеличивалась незначительно и достигала максимума при 9 мг/л. В случае чернозема в начале промывки вклад углерода в растворенной и коллоидной форме был примерно одинаковым: максимальное значение для $C_{\text{раств}}$ составляло 506 мг/л и для $C_{\text{колл}}$ – 408 мг/л. Введение в систему 0.1 М NaCl приводило к уменьшению оптических плотностей растворов обоих образцов почв относительно плато при элюировании дистиллированной водой, что связано с уменьшением выноса органического вещества вследствие возрастания ионной силы раствора. При этом для дерново-подзолистой почвы снижение потока органического вещества обусловлено уменьшением концентрации $C_{\text{раств}}$ при постоянстве $C_{\text{колл}}$. Это объясняется незначительностью потока углерода в коллоидной форме. В случае типичного чернозема – одновременным сокращением выноса органического вещества как в растворенной, так и в коллоидной формах. После замены солевого раствора вновь на дистиллированную воду наблюдали резкий рост оптической плотности элюента как для дерново-подзолистой почвы, так и для чернозема типичного. Данный факт обусловлен увеличением выноса внутриагрегатного органического вещества в растворенной и коллоидной форме из почв, в связи с разрушением агрегатов под действием осмотического давления. При смене солевого раствора на дистиллированную воду в межагрегатном пространстве присутствует дистиллированная вода, а внутри самих агрегатов – еще 0.1 М раствор соли. Это приводит к градиенту давления, направленного из агрегата наружу, под действием которого он начинает разрушаться. Как было сказано выше, помимо осмотического эффекта, к разрушению агрегатов, вероятно, может приводить и растворение гумусовых веществ, обусловленное заменой обменного кальция на натрий, а также пептизация глинистых частиц за счет увеличения электрокинетического потенциала в условиях насыщения обменным натрием на фоне резкого снижения общей концентрации солей в растворе.

Для дерново-подзолистой почвы концентрация $C_{\text{колл}}$ после частичного разрушения агрегатов была почти в два раза выше, чем $C_{\text{колл}}$ в начале промывки и составила 7.5 и 4 мг/л соответственно. Вынос органического вещества в растворенной форме был ниже в три раза по сравнению с первым максимумом. В черноземе типичном разрушение агрегатов приводило к более существенному выносу растворенной формы органического вещества по сравнению с коллоидной формой. Таким образом, в наблюдаемых условиях эксперимента, наряду с почвенными частицами мобилизуется и растворенное внутриагрегатное органическое вещество. Следует отметить, что структура дерно-

Таблица 1. Содержание органического углерода и азота в исследуемых образцах дерново-подзолистой почвы (ПД) и чернозема типичного (ЧТ) до и после промывки на входе, в середине и на выходе из колонки

Образец	$C_{\text{орг}}$, %		N, %		C/N	
	ПД	ЧТ	ПД	ЧТ	ПД	ЧТ
До промывки	3.26	6.43	0.32	0.66	10.1	9.7
Верх колонки	2.04	4.75	0.21	0.47	10.4	10.1
Середина колонки	1.72	4.67	0.19	0.46	9.1	10.2
Низ колонки	2.09	4.60	0.22	0.45	9.7	10.1

во-подзолистой почвы до конца не разрушилась в условиях экстремального промывного режима. В случае чернозема типичного при объеме элюирования выше 8400 мл произошло практически полное разрушение почвенных агрегатов с последующим забиванием колонки и остановкой эксперимента. Вероятно, меньшее разрушение структуры дерново-подзолистой почвы по сравнению с черноземом типичным объясняется тем, что первая почва формируется в условиях промывного режима бо-реального пояса, что делает ее более устойчивой к промывке по сравнению с типичным черноземом – степной почвой.

Для оценки выноса органического вещества, в результате пульсации солевого режима, в промывочной колонке до и после эксперимента было определено содержание органического углерода и азота. Результаты приведены в табл. 1.

Среднее значение содержания углерода по колонке после промывки составило 1.95% для дерново-подзолистой почвы и 4.67% для чернозема. В случае азота соответствующие значения – 0.21 и 0.46%. Статистический анализ – *t*-тест по оценке достоверности различия между содержанием органического углерода и азота до промывки и после промывки колонки показал, что полученные значения ($C_{\text{орг}}$ для ПД 3.26 и 1.95, 6.43 и 4.97% для ЧТ; N для ПД 0.21 и 0.32, 0.46 и 0.66% для ЧТ) значительно отличаются друг от друга ($\alpha = 0.05$). Таким образом, в результате проведенного эксперимента потери почвенного углерода были весьма существенны: 1.3 и 1.8% для дерново-подзолистой почвы и чернозема типичного соответственно. Для органического азота соответствующие потери были незначительны – 0.1 и 0.2%. Отношение C/N практически не менялось для дерново-подзолистой почвы, что свидетельствует о неизменности качественного состава органического вещества в выбранных условиях после промывки. Небольшое изменение показателя C/N для чернозема типичного может свидетельствовать о качественном различии в структуре выносимого из почвы органического углерода. В связи с этим для чернозема типичного была проведена оценка ка-

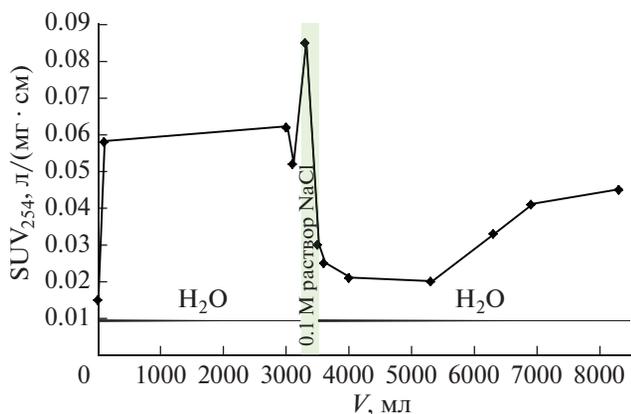


Рис. 2. Зависимость показателя $SUVA_{254}$ органического вещества чернозема типичного от объема промывки (элюента) и смены промывочного раствора (элюент: 0–3200 мл – дистиллированная вода, 3200–3500 мл – 0.1 М NaCl, далее – дистиллированная вода).

чественного состава выносимого органического вещества $C_{\text{раств}}$. Оценку проводили на основе зависимости показателя $SUVA_{254}$ от объема элюирования колонки (рис. 2).

Характер изменения показателя $SUVA_{254}$ от объема элюирования указывает на мобилизацию высокоароматического органического вещества при промывке колонки дистиллированной водой, в то время как после разрушения агрегатов – на вынос органического вещества с пониженной ароматичностью. Повышенную ароматичность обычно связывают с более гумифицированным органическим веществом. Таким образом, уменьшение величины $SUVA_{254}$ после разрушения агрегатов ука-

зывает на менее трансформированный характер органического вещества внутри агрегатов

Элюирование почвенных колонок, загрязненных медью. Загрязнение исследуемых образцов почв Cu(II) не приводило к существенному изменению кривых элюирования при сопоставлении с незагрязненными образцами. В целом профиль выноса форм углерода для загрязненных Cu(II) исследуемых почв (рис. 3) в выбранных условиях близок к незагрязненным аналогам.

При элюировании дистиллированной водой на начальном этапе концентрация $C_{\text{раств}}$ в дерново-подзолистой почве изменялась от 380 до 11 мг/л при выходе на плато, в то время как концентрация $C_{\text{колл}}$ в начале эксперимента достигала 51 мг/л, затем уменьшалась практически до нуля. В случае с загрязненной Cu(II) дерново-подзолистой почвой происходил более интенсивный вынос органического вещества как растворенного, так и коллоидного по сравнению с незагрязненным образцом. Вероятно, Cu(II), сорбированная в почве, попадает в раствор и способствует мобилизации органического углерода.

После смены раствора с дистиллированной воды на 0.1 М NaCl концентрация $C_{\text{раств}}$ и $C_{\text{колл}}$ незначительно снижалась. Вероятно, это связано с несущественностью потока углерода в коллоидной и растворенной формах. Дальнейшая смена промывочного раствора на дистиллированную воду приводила к частичному разрушению агрегатов в дерново-подзолистой почве, что отражается в резком росте выноса углерода в коллоидной форме. Наблюдалось увеличение концентрации $C_{\text{колл}}$ в 12 раз по сравнению с величиной на начальном этапе элюирования. При этом концентрация $C_{\text{раств}}$ увеличивалась незначительно. Столь резко-

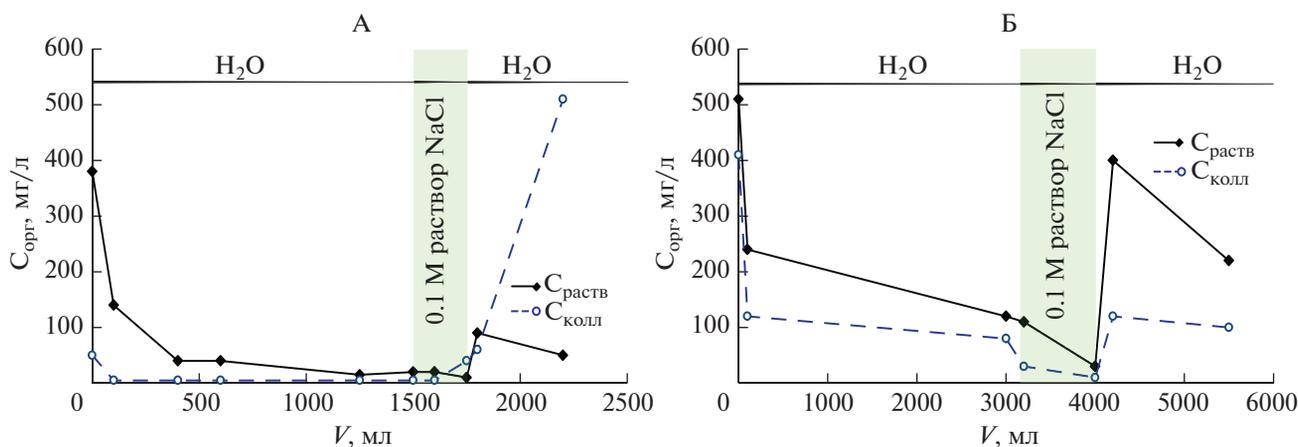


Рис. 3. Зависимость концентрации органического углерода в растворенной ($C_{\text{раств}}$) и коллоидной форме ($C_{\text{колл}}$) от объема промывки (элюента) и смены промывочного раствора: А – дерново-подзолистая почва (элюент – 0–1500 мл – дистиллированная вода, 1500–1800 мл – 0.1 М NaCl, далее – дистиллированная вода); Б – чернозем типичный (элюент – 0–3150 мл – дистиллированная вода, 3200–4000 мл – 0.1 М NaCl, далее – дистиллированная вода).

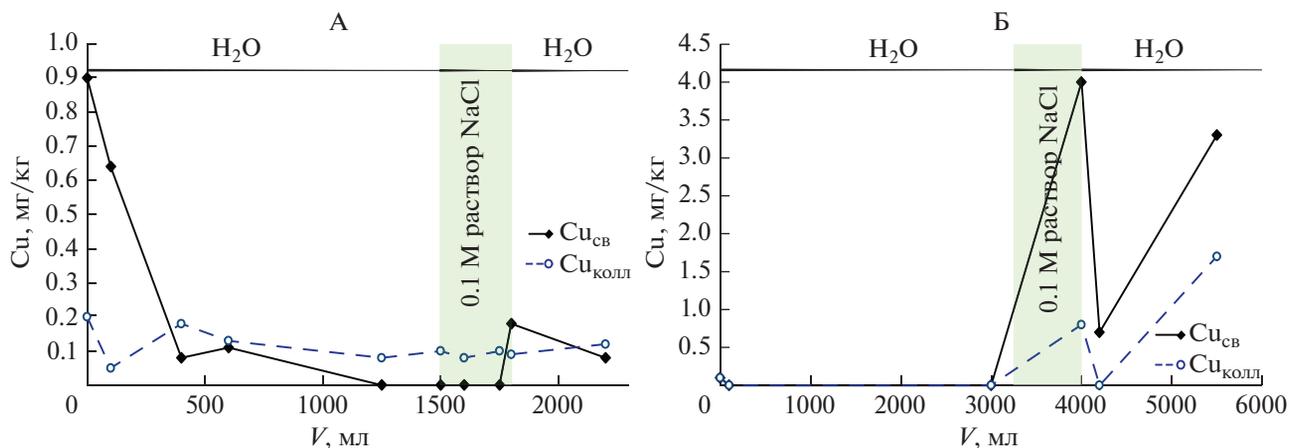


Рис. 4. Зависимость концентрации меди в свободной ($Cu_{св}$) и связанной с коллоидными частицами ($Cu_{колл}$) форме органического вещества от объема промывки (элюента) и смены промывочного раствора: А – дерново-подзолистая почва (элюент – 0–1500 мл – дистиллированная вода, 1500–1800 мл – 0.1 М NaCl, далее – дистиллированная вода); Б – чернозем типичный (элюент – 0–3150 мл – дистиллированная вода, 3200–4000 мл – 0.1 М NaCl, далее – дистиллированная вода).

го увеличения выноса углерода в коллоидной форме после замены соляного раствора на дистиллированную воду не наблюдали в незагрязненной дерново-подзолистой почве. В загрязненной $Cu(II)$ дерново-подзолистой почве при разрушении агрегатов интенсивнее происходит вынос коллоидного углерода, чем растворенного, что свидетельствует о меньшей устойчивости структуры загрязненных образцов почв в выбранных условиях. Таким образом, загрязнение дерново-подзолистой почвы ионами $Cu(II)$ уменьшает устойчивость ее структуры к разрушающему действию промывки ультрапресными водами на фоне изменения солевого режима.

Сравнение распределения потоков органического вещества незагрязненного (рис. 1, Г) и загрязненного $Cu(II)$ чернозема типичного (рис. 3, Б) показало, что зависимости отличаются незначительно. Следует отметить, что в случае загрязненного $Cu(II)$ чернозема типичного наблюдалось более стремительное разрушение его почвенной структуры, в то время как незагрязненная почва разрушалась значительно дольше.

Для выяснения формы выноса $Cu(II)$ из образцов почв при разрушении их структуры определяли две подвижные формы тяжелого металла: 1) связанную с коллоидным веществом почвы ($Cu_{колл}$) и мигрирующую ($Cu_{св}$) при переносе почвенных частиц, 2) свободно мигрирующую – передвигающуюся в растворенной форме в виде свободных ионов, либо связанную с органическим веществом. Кривые выноса меди в свободной форме и в составе коллоидных частиц для дерново-подзолистой почвы и чернозема типичного приведены на рис. 4.

Как видно из представленных данных при промывке дерново-подзолистой почвы основная масса $Cu(II)$ выносится в начале эксперимента. В случае чернозема типичного максимум выноса $Cu(II)$ возникает после разрушения агрегатов под действием хлорида натрия. При этом концентрация выносимого тяжелого металла выше в случае чернозема. Для обеих почв большая часть $Cu(II)$ выносится в растворенной форме, видимо, в составе подвижных комплексов с органическим веществом, так как пики выноса согласуются с пиками выноса растворенного органического вещества (рис. 3). Однако при незначительном выносе $Cu(II)$ в дерново-подзолистой почве при объеме промывки от 500 до 1500 мл устанавливается квазиравновесие, и кривая элюирования выходит на плато. Несмотря на то, что в этой ситуации по углероду доминирует вынос растворенного органического вещества, $Cu(II)$ выносится преимущественно в составе коллоидных частиц. В черноземе типичном максимум выноса обеих форм $Cu(II)$ наблюдается после разрушения его структуры, причем до этого вынос форм $Cu(II)$ незначителен или отсутствует.

Наблюдаемые отличия и особенности выноса тяжелого металла из дерново-подзолистой почвы и чернозема типичного (считая, что при внесении хлорида натрия происходит разрушение агрегатов вследствие осмотической деструкции и высвобождение внутриагрегатного органического вещества) можно объяснить, предложив концептуальную модель выноса $Cu(II)$ из загрязненных дерново-подзолистых почв и черноземов типичных.

1. При достаточно сильном загрязнении почв, когда достигается равновесие, в случае чернозема типичного $Cu(II)$ преимущественно связывается

Таблица 2. Коэффициенты корреляции между количеством выносимого органического вещества дерново-подзолистой почвы и чернозема типичного, и различных форм меди

Показатель	Дерново-подзолистая почва				Чернозем типичный				
	$C_{\text{раств}}$	$C_{\text{колл}}$	$Cu_{\text{св}}$	$Cu_{\text{колл}}$	$C_{\text{раств}}$	$C_{\text{колл}}$	SUVA ₂₅₄	$Cu_{\text{св}}$	$Cu_{\text{колл}}$
$C_{\text{раств}}$	1	-0.02	0.94	0.63	1	0.88	-0.62	-0.38	-0.24
$C_{\text{колл}}$	—	1	-0.09	0.09	—	1	-0.58	-0.35	-0.18
$Cu_{\text{св}}$	—	—	1	0.52	—	—	—	1	0.85
SUVA ₂₅₄	—	—	—	—	—	—	1	-0.33	-0.14

Примечание. Значимые взаимосвязи выделены жирным шрифтом при $\alpha = 0.05$ ($n = 11$ для дерново-подзолистой почвы и $n = 7$ для чернозема типичного).

с внутриагрегатным органическим веществом. В дерново-подзолистой почве часть меди также связывается с внутриагрегатным органическим веществом, но большая часть — с легковымываемым (водорастворимым) органическим углеродом.

2. $Cu(II)$ практически не выносятся с раствором при промывке чернозема типичного ультрапресной водой. Напротив, в случае дерново-подзолистой почвы большая часть тяжелого металла вымывается ультрапресной водой, видимо, в составе хелатов с растворенным органическим веществом.

3. При длительной промывке из дерново-подзолистой почвы постоянно выносятся небольшой пул $Cu(II)$, связанной с коллоидной формой органического вещества; в черноземах типичных этого не происходит.

4. Доминирующая форма выноса тяжелого металла из почвы — растворенная $Cu(II)$, вероятно, связанная с подвижным органическим веществом.

5. Основной вынос $Cu(II)$ из чернозема типичного сопряжен с разрушением структуры почвы и высвобождением внутриагрегатного растворенного органического вещества.

6. Структура дерново-подзолистой почвы более устойчива к разрушению под действием вознижающего осмотического давления внутри агрегатов по сравнению с типичным черноземом.

Корреляционный анализ количества выносимого органического вещества в исследуемых образцах почв и различных форм $Cu(II)$ (табл. 2) показал тесную взаимосвязь между количеством вымываемой меди (в свободной и коллоидной формах) и содержанием растворенного органического вещества в элюенте для дерново-подзолистой почвы ($r = 0.94$ и 0.63 соответственно).

При этом взаимосвязи между коллоидным и растворенным органическим веществом в элюенте не отмечалось. Возможно, это связано с конкурентными взаимодействиями в момент выноса мобилизованной растворенным органическим веще-

ством $Cu(II)$ с совместно выносимыми коллоидными частицами.

В то же время для чернозема типичного подобных взаимосвязей не обнаружено. При этом отмечена тесная взаимосвязь ($r = 0.85$) между формами выноса меди $Cu_{\text{колл}}$ и $Cu_{\text{св}}$, что может быть обусловлено зависимостью вымывания тяжелого металла от разрушения структуры, когда обеспечивается вынос всех форм $Cu(II)$. Об этом может свидетельствовать выявленная корреляция ($r = 0.88$) между выносом органического вещества в растворенной форме и в составе коллоидов.

Обращает на себя внимание отсутствие взаимосвязи между SUVA₂₅₄ и поведением $Cu(II)$. Данный факт может быть связан с равновесным характером загрязнения: почвы обрабатывали раствором $Cu(II)$ с концентрацией, в три раза превышающей ПДК, затем инкубировали 30 сут, увлажняя до полевой влагоемкости раз в 7 дней. В таких условиях поведение $Cu(II)$, в первую очередь, будет определяться не строением органического вещества, а формой его существования — свободно растворенной или коллоидной, а также соответствующими константами связывания $Cu(II)$. Следует отметить, что константа связывания $Cu(II)$ растворенной формой органического вещества больше на два порядка по сравнению с коллоидной [13].

Оценка количества $Cu(II)$, вынесенного из почвенной колонки, показала, что среднее значение содержания тяжелого металла в колонке после промывки составило 3.25 мг/кг для дерново-подзолистой почвы и 3.23 мг/кг для чернозема типичного (табл. 3). До промывки колонки концентрация $Cu(II)$ в соответствующих почвах была 3.47 и 5.68 мг/кг. Статистический анализ — t -тест по оценке достоверности различия между содержанием $Cu(II)$ до промывки и после промывки колонок — показал, что полученные значения значительно отличаются друг от друга ($\alpha = 0.05$) как для дерново-подзолистой почвы, так и для чернозема типичного.

В результате проведенного эксперимента из дерново-подзолистой почвы вымылось только

Таблица 3. Содержание Cu(II) в образцах дерново-подзолистой почвы и чернозема типичного до и после промывки на входе, в середине и на выходе из промывных колонок

Образец	Cu, мг/кг	
	ПД	ЧТ
До промывки	3.47	5.68
Верх колонки	3.06	2.67
Середина колонки	3.24	3.21
Низ колонки	3.45	3.81

6% от внесенного количества тяжелого металла, в то время как из чернозема типичного – 43%. Вероятно, такое большое количество Cu(II) вымылось из колонки с образцом чернозема типичного после интенсивного разрушения его структуры. В целом, распределение Cu(II) по высоте колонок как в случае дерново-подзолистой почвы, так и чернозема типичного указывает на низкую подвижность металла в данных почвах. Это, вероятно, связано с переотложением Cu(II) в нижних слоях образцов почв при движении по колонкам. Как видно из табл. 3 на выходе из колонок содержание Cu(II) было близко к ее концентрации в исходных образцах почв.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изменение состава почвенного раствора в режиме интенсивной промывки ультрапресными водами, с последующим насыщением раствора солями и переходом на ультрапресный режим, вызывает разрушение почвенных агрегатов дерново-подзолистой почвы и чернозема типичного. Вероятно, это объясняется возникновением высокого осмотического давления внутри агрегатов, направленного из центра агрегата к межагрегатным порам (трещинам). Помимо осмотического эффекта, разрушению агрегатов может способствовать как растворение гумусовых веществ при замене обменного кальция на натрий, так и пептизация глинистых частиц за счет увеличения электрокинетического потенциала в условиях насыщения обменным натрием на фоне резкого уменьшения общей концентрации солей в растворе.

Агрегаты дерново-подзолистых почв более устойчивы к такому разрушению по сравнению со структурными отдельностями типичного чернозема. Вероятно, это связано с промывным режимом, в котором формируются дерново-подзолистые почвы, в результате которых идет отбор наиболее устойчивых к разрушающему действию воды структур.

В равновесных условиях Cu(II) связана в черноземе типичном преимущественно с внутриагрегат-

ным органическим веществом. Дерново-подзолистой почве это не свойственно.

Промывка ультрапресными водами загрязненной Cu(II) дерново-подзолистой почвы способствует активному выносу тяжелого металла. В случае чернозема типичного Cu(II) в этих условиях практически не вымывается.

Для типичных черноземов, загрязненных медью, вынос тяжелого металла связан с разрушением структуры и высвобождением внутриагрегатного органического вещества.

В случае дерново-подзолистых почв, загрязненных Cu(II), вынос тяжелого металла напрямую связан с потоком растворенного органического вещества. После выноса ультрапресными водами основной массы растворимого органического вещества из загрязненной дерново-подзолистой почвы под действием ультрапресных вод выносятся Cu(II) преимущественно в составе коллоидных частиц, из чернозема типичного в таких условиях Cu(II) не выносятся.

В дерново-подзолистых почвах идет конкурентное связывание иммобилизованного тяжелого металла растворенным органическим веществом. Данный факт подтверждается наличием тесной взаимосвязи между $C_{\text{раств}}$ и свободной формой меди $C_{\text{св}}$ ($r = 0.94$) и отсутствием взаимосвязи между потоком органического вещества в коллоидной форме и содержанием меди в составе мобильных коллоидных частиц. В случае чернозема типичного потоки свободной и связанной с мобильными частицами Cu(II) не зависят от количественных показателей потоков органического углерода в коллоидной и растворенной формах.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с привлечением оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием “Функции и свойства почв и почвенного покрова” Почвенного института им. В.В. Докучаева.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работы по отбору и характеристике почвенных образцов выполнены при поддержке Российского научного фонда, проект № 19-16-00053. В рамках перспективных, фундаментальных и поисковых проектов РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина проведены колоночные эксперименты.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дабахов М.В., Дабахова Е.В., Титова В.И.* Тяжелые металлы: Экотоксикология и проблемы нормирования Н. Новгород: ВВАГС, 2005. 165 с.
2. *Кабата-Пендиас А., Пендиас Х.* Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир, 1989. 440 с.
3. Классификация и диагностика почв СССР. М.: Колос, 1977. 224 с.
4. *Кравков С.П.* Биохимия и агрохимия почвенных процессов. Л.: Наука, 1978. 137 с.
5. *Кэлдербенк А.* Проблемы загрязнения окружающей среды и токсикологии / Пер. с англ. под ред. Н.Н. Мельникова. М.: Мир, 1993. 120 с.
6. *Петров В.Г., Шуმიлова М.А., Лопатина М.В., Александров В.А.* Исследование сорбции ионов меди (2+) в почвах // Вестник Удмуртского ун-та. 2012. Сер. Физика. Химия. Вып. 2. С. 74–77.
7. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2006. 15 с. (Гигиенические нормативы).
8. Проблемы загрязнения окружающей среды и токсикология / Под ред. Уэр Дж. М.: Мир, 1993. 191 с.
9. *Рогова О.Б., Водяницкий Ю.Н.* Сорбция цинка и меди в почвах зоны воздействия череповецкого металлургического комплекса // Бюл. почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 2010. № 65. С. 65–74.
10. *Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Суханова Н.И.* Химия почв. М.: Высшая школа, 2005. 561 с.
11. *Федотов Г.Н., Добровольский Г.В.* Возможные пути формирования наноструктуры в почвенных гелях // Почвоведение. 2012. № 8. С. 908–920.
12. *Хитров Н.Б.* Развитие переувлажнения черноземов в автоморфных степных агроландшафтах как результат хозяйственной деятельности человека. Оренбург, 2003. С. 551–554.
13. *Холодов В.А., Кирюшин А.В., Ярославцева Н.В., Фрид А.С.* Связывание меди(II) необратимо сорбированными на каолинит и свободными гуминовыми веществами // Почвоведение. 2014. № 7. С. 803–811.
14. *Шеин Е.В., Левин Б.А.* Современные проблемы изучения коллоидного транспорта в почве // Почвоведение. 2007. № 4. С. 438–449.
15. *Arias M., Barral M.T., Mejuto J.C.* Enhancement of copper and cadmium adsorption on kaolin by the presence of humic acids // Chemosphere. 2002. V. 48. P. 1081–1088. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00169-8](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00169-8)
16. *Brunetto G., Wellington B.G., Terzano R., Buono D.D., Astolfi S., Tomasi N., Pii Y., Mimmo T., Cesco S.* Copper accumulation in vineyard soils: Rhizosphere processes and agronomic practices to limit its toxicity // Chemosphere. 2016. V. 162. P. 293–307. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.07.104>
17. Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health: Copper // Canadian environmental quality guidelines. Winnipeg: Canadian Council of Ministers of the Environment, 1999. 7 p.
18. ISO 10694:1995 Soil quality – Determination of organic and total carbon after dry combustion (elementary analysis).
19. *Jordao C.P., Reis C., Bellato C.R., Pereira J.L.* Adsorption of Cu²⁺ ions on humic acids // Rev. Esc. Minas. 2001. V. 54. № 2. P. 109–114. <https://doi.org/10.1590/S0370-44672001000200006>
20. *Hanna K., Lassabatere L., Bechet B.* Zinc and lead transfer in a contaminated roadside soil: experimental study and modeling // J. Hazard Mater. 2009. V. 161. № 2–3. P. 499–505. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.124>
21. *Mitchell K., Moreno-Jimenez E., Jones R., Zheng L., Trakal L., Hough R., Beesley L.* Mobility of arsenic, chromium and copper arising from soil application of stabilized aggregates made from contaminated wood ash // J. Hazard. Mater. 2020. V. 393. P. 122479. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122479>
22. *Motuzova G.V., Minkina T.M., Karpova E.A., Barsova N.U., Mandzhieva S.S.* Soil contamination with heavy metals as a potential and real risk to the environment // J. Geochem. Explor. 2014. V. 144. P. 241–246. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.01.026>
23. *Pawluk K., Fronczyk J., Garbulewski K.* Experimental development of contaminants removal from multicomponent solutions using ZVI, zeolite and modified construction aggregate – batch and column tests // Desalination Water Treat. 2019. V. 144. P. 89–98. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.23544>
24. *Qu C., Chen W., Hu X., Cai P., Chen C., Yu X.-Y., Huang Q.* Heavy metal behavior at mineral-organo interfaces: Mechanisms, modelling and influence factors // Environ Int. 2019. V. 131. P. 104995. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.104995>
25. *Sun L., Xue Y., Peng C., Xu C., Shi J.* Influence of sulfur fertilization on CuO nanoparticles migration and transformation in soil pore water from the rice (*Oryza sativa* L.) rhizosphere // Environ. Pollut. 2020. V. 257. P. 113608. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113608>
26. *Weishaar J.L., Aiken G.R., Bergamaschi B.A., Fram M.S., Fujii R., Mopper K.* Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon // Environ. Sci. Technol. 2003. V. 37. № 20. P. 4702–4708. <https://doi.org/10.1021/es030360x>
27. World reference base for soil resources 2014. International soil classification system for naming and creating legends for soil maps. Update 2015. World Soil Resources Reports 106. Food and agriculture organization of the United Nations. IUSS Working Group WRB. Rome, 2015.
28. *Wu H., Hu L., Zhang G.* Effects of Electro-Osmosis on the Physical and Chemical Properties of Bentonite // J. Mater. Civil Eng. 2016. V. 28. № 8. P. 06016010. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0001572](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001572)

Mobilization of Soil Organic Matter by Freshwater: Modeling and Assessment of the Impact on the Mobility of Heavy Metals

**N. Yu. Grechishcheva^{1,*}, N. V. Yaroslavtsev², A. D. Kotelnikova², O. S. Ostakh¹,
V. A. Kholodov², V. L. Zavorotny¹, and V. I. Balaba¹**

¹*National University of Oil and Gas "Gubkin University", Moscow, 119991 Russia*

²*Dokuchaev Soil Science Institute, Moscow, 119017 Russia*

**e-mail: yanat2@mail.ru*

Experiments on mobilization of soil organic matter under the conditions of soil washing by freshwater against the background of pulsating regime of soil salinity were designed and performed. Nonpolluted and artificially contaminated with copper soils—clay loamy typical chernozem (Haplic Chernozem) from the Alekhin Central Chernozemic State Biospheric Reserve in Kursk oblast (51°34.207 N, 36°05.444 E) and sandy loamy soddy-podzolic soil (Albic Glossic Retisol (Loamic, Cutanic, Ochric)) from Domodedovo district of Moscow oblast (55°17.683 N, 37°50.045 E)—were used in the experiments. Samples were taken from the upper humus-accumulative (A1) horizon (5–15 cm). The washing of the soils with freshwater, then with 0.1 M NaCl solution, and then with freshwater again led to the destruction of soil aggregates under the impact of osmotic pressure. Soddy-podzolic soil proved to be more resistant to the destruction of soil structure than chernozem. The leaching of copper (II) from the artificially contaminated samples was due to the flow of dissolved organic matter in the case of the soddy-podzolic soil and due to the destruction of aggregates and the release of intra-aggregate organic matter in the case of the chernozem. It was shown that, while modeling copper (II) migration, we should take into account the amount of dissolved organic matter for soddy-podzolic soils and the content of aromatic fragments in the organic matter for chernozems. A conceptual model of the removal of copper (II) from contaminated soddy-podzolic soils and typical chernozems under the conditions of soil washing with freshwater against the background of pulsating salt regime and the destruction of soil structure is proposed.

Keyword: soil aggregates, osmotic pressure, salt mode, column experiments, Haplic Chernozem