

И.М. Яшин

**МОНИТОРИНГ ПРОЦЕССОВ
МИГРАЦИИ И ТРАНСФОРМАЦИИ
ВЕЩЕСТВ В ПОЧВАХ**



Москва 2013

Министерство сельского хозяйства Российской Федерации

Российский государственный аграрный университет –
МСХА им. К.А. Тимирязева
Кафедра экологии и лаборатория LAMP

И.М. Яшин

**МОНИТОРИНГ ПРОЦЕССОВ
МИГРАЦИИ И ТРАНСФОРМАЦИИ
ВЕЩЕСТВ В ПОЧВАХ**

Учебное пособие

Москва РГАУ-МСХА
2013

ББК 40.35
УДК 631.417:631.421.3:541.49:551.48
В 62

И.М. Яшин

Мониторинг процессов миграции и трансформации веществ в почвах. Учебное пособие. М.: РГАУ-МСХА. 2013. – 112 с.

В книге рассматриваются процессы миграции и трансформации веществ в почвах тайги и лесостепи. Систематизированы сведения по сорбционным взаимодействиям и фракционированию веществ (в т.ч. и экотоксикантов) при хроматографическом анализе на некоторых сорбентах (синтетических ионообменных смолах, оксиде алюминия и активированном угле) - реакции ионного обмена, комплексообразования, диффузии и осадкообразования. Обсуждаются теоретические и практические аспекты метода хроматографии и сорбционных лизиметров. Данные методы позволяют осуществлять эффективный контроль (экологический мониторинг – фоновый, оперативный, региональный) за экологической ситуацией в различных ландшафтах и почвах. Анализируются также сорбционные методы защиты компонентов Биосферы и математическое моделирование процесса трансформации растительных остатков на поверхности почвы. Полученная автором информация тесно связана с экологической безопасностью продукции растениеводства, природных вод, воздуха и почвенного покрова. Подобные сведения актуальны и важны для оценки состояния таежных и лесостепных экосистем, улучшения качества жизни людей, выработки природоохранных мероприятий.

Материал книги позволяет приблизиться к более полной оценке современной устойчивости и эволюции экосистем, загрязнению почв, продуктов питания и природных вод.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (инициативный № 02-04-48791, экспедиционный № 02-04-63043 – руководитель проф. И.М. Яшин) и частично по грантам РФФИ - № 11-04-01376 и Правительства России № 11.634.31.0079; руководитель – проф. И.И. Васенев.

Адресовано магистрам, аспирантам ВУЗов естественнонаучного профиля – почвоведом, экологам, лесоведам, геохимикам, географам, геологам и агрономам.

Рецензент – профессор РГАУ-МСХА В.И. Савич.

На обложке – профиль чернозема деградированного на склоне коренного берега реки Б. Колышлей в Среднем Поволжье РФ (Аткарский район Саратовской области). Данный профиль очень похож на дерново-подзол иллювиально-железистый в зоне тайги, если его диагностировать без ландшафтной привязки. На самом деле деградация черноземов здесь связана с их засолением (осолонцеванием, водной миграцией гуматов и фульватов натрия – дегумификацией профиля) при аридизации климата, усилении засух и пожаров. На этом фоне активизируются сукцессии растительности (отмечена повсеместная гибель березовых фаций) и загрязнение природных вод соединениями железа.

ISBN

© Яшин И.М., 2013
© ФГБОУ ВПО РГАУ-МСХА
имени К.А. Тимирязева, 2013
© Издательство РГАУ-МСХА, 160 с., 2013.

Оглавление

	Введение	5
Глава 1.	Изучение сорбционных взаимодействий	10
1.1.	Типы изотерм сорбции и их интерпретация	10
1.2.	Свойства поверхностно-активных веществ	11
1.3.	Хроматографический анализ сложных смесей	14
1.4.	Природные минеральные сорбенты	18
1.5.	Реакции ионного обмена.....	20
1.6.	Диффузия и осадкообразование	23
Глава 2.	Фракционирование веществ на сорбентах	
2.1.	Хроматографическое разделение ионов на ионитах.....	26
2.2.	Разделение смеси ионов Cu^{2+} и Co^{2+} на катионите КУ-2 ...	29
2.3.	Определение ПОЕ смолы КУ-2 в H^+ - форме в динамике..	31
2.4.	Определение обменной способности ионита в статике.....	33
2.5.	Фракционирование ионов тяжёлых металлов на Al_2O_3 ...	34
2.6.	Очистка и выделение органических кислот на ионитах...	38
2.7.	Регенерация ионообменных синтетических смол	40
2.8.	Сорбция органической кислоты на активированном угле	41
2.9.	Единицы концентрации веществ в системе СИ	45
3.0.	Кинетика сорбции алифатических карбоновых кислот.....	46
		49
Глава 3	Математическая обработка результатов опытов	51
Глава 4	Применение хроматографии при мониторинге почв...	
4.1.	Метод и конструкции сорбционных лизиметров.....	52
4.2.	Краткая физико-химическая характеристика сорбентов...	65
4.3.	Оценка сорбционно-десорбционных параметров	69
4.4.	Подготовки сорбционных лизиметров и их установка	71
4.5.	Схема и методы анализа веществ из сорбентов.....	74
4.6.	Модификация метода сорбционных лизиметров.....	76
4.7.	Параметры абиогенной миграции веществ в почве.....	82
		91
Глава 5	Диагностика почвенно-геохимических барьеров	
5.1.	Общие положения	91
5.2.	Краткая характеристика барьеров миграции	92
5.3.	Условия и процессы деградации барьеров миграции.....	98
5.4.	Оформление и анализ результатов исследований.....	105
	Заключение	110

Введение

При проведении экологического мониторинга в почвах и экосистемах нередко приходится анализировать сложные природные и антропогенные смеси веществ. Причем диагностика каких-то простых химических соединений или отдельных химических элементов в подобных смесях бывает затруднительна. В этом случае целесообразно прибегнуть к хроматографическому фракционированию – разделению и выделению отдельных групп, фракций веществ и даже отдельных химических элементов. Эффективность данной аналитической работы зависит от правильного выбора хроматографической колонки, сорбента(ов), режима фракционирования и аналитической диагностики изучаемого вещества на приборе. В лабораториях США, Японии, Германии (фирма Welm, например) эти процедуры давно стандартизованы, а выделение самых простых компонентов из сложных смесей проводится с высокой селективностью. Эти приборы и оборудование весьма дорогие.

В книге рассматриваются сорбционные взаимодействия и фракционирование сложных смесей веществ на сорбентах в модельных опытах, а также водная миграция ряда химических соединений в почвах, в которых проводится экологический мониторинг с помощью метода сорбционных лизиметров (И.М. Яшин, 1974, 1993, 2012).

Проведена систематизация и анализ некоторых результатов авторских почвенно-экологических изысканий, которые в течение длительного периода осуществлялись в таежной и лесостепной зонах России с помощью методов экологического контроля (мониторинга). Последние, как известно, позволяют оценить состояние и динамику, в частности, экотоксикантов (в том числе и газообразных продуктов дыхания биоты и трансформации растительных остатков в связи с парниковым эффектом) в аграрных и иных взаимосвязанных ландшафтах.

После организации специализированной агроэкологической лаборатории (LAMP) на кафедре экологии в 2012 году возможности выполнения мониторинга за загрязнением почв, воды и атмосферного воздуха в лесных, лесопарковых и аграрных экосистемах заметно улучшились. К этим изысканиям привлекаются аспиранты, магистры и докторанты. Исследования проводятся как по гранту Правительства России № 11.634.31.0079, так и РФФИ № 11-04-01376; руководитель – профессор И.И. Васенев. Автор выражает ему признательность за помощь при проведении полевых опытов в ЦЛГПБЗ.

В монографии охарактеризованы результаты лабораторных опытов по сорбционным взаимодействиям, имеющим экологическую направленность. В частности, рассматриваются лабораторные работы, в которых изучаются кинетика, статика и динамика сорбции веществ почвенных растворов (органических кислот, катионов тяжелых металлов); проводится фракционирование сложных по составу органических соединений; изучаются реакции ионного обмена и разделения смеси ионов на колонках с сорбентами; выделяются свободные от катионов низкомолекулярные органические кислоты;

определяется полная обменная емкость сорбентов (что очень важно при подготовке к опытам сорбционных лизиметров, используемых для оценки выноса и перераспределения токсикантов в почвах). При интенсивных и глобальных антропогенных нагрузках на экосистемы важно не только точно определить источники и концентрации тех или иных экотоксикантов в жидкой, газообразной и твердой фазах, но и уметь диагностировать их динамику в ландшафтах, оценивать параметры миграции, трансформацию веществ на почвенно-геохимических барьерах, знать движущие силы миграции, а также составлять прогноз развития экологической ситуации на перспективу. Выполнение подобных исследований позволяет более объективно и правильно оценивать современные устойчивость и состояние ландшафтов, зависящих как от нативных почвенно-экологических процессов, так и от масштаба современных антропогенных воздействий, имеющих нередко глобальный характер. Последние, загрязняя почвы, заметно ухудшают также качество грунтовых вод, негативно влияют на продукцию растениеводства и животноводства.

Большое внимание в книге отводится сорбционно-десорбционным взаимодействиям органических веществ с компонентами почвы. Сорбционные явления очень широко распространены в ландшафтах, почвах и природных водах (донных осадках) и эстуариях рек, впадающих в моря и океаны. Так, например, в Архангельской области, в урочищах зандровых равнин, интенсивно развита водная миграция низкомолекулярных органических веществ (НОВ) с ярко выраженными кислотными и комплексообразующими свойствами. Песчано-галечные субстраты и подзолы, развитые на них (а также подбуры и глееподзолы), флювиогляциальные и древнеаллювиальные отложения слабо сорбируют мигрируемые компоненты НОВ, которые активно проникают в природные воды, обуславливая их интенсивно бурый цвет. Подобная окраска вод еще больше усиливается за счет мобилизации в раствор из труднорастворимых минеральных соединений почв и пород ионов Fe^{3+} и Mn^{2+} , образующих с полифенолами НОВ темно-бурые истинные и коллоидные водные растворы. В этой связи при гидрохимической оценке качества поверхностных природных вод таёжных ландшафтов необходимо знать состав и свойства компонентов водорастворимых органических веществ (ВОВ) и их влияние на биоту.

С экологической точки зрения научно-практический интерес представляет информация о роли НОВ в эволюции почв северных ландшафтов, жизни людей и влиянии этих веществ на самоочищение почвенного покрова и экосистем от различных загрязнителей, в частности, на барьерах миграции. Отметим, что почвенно-геохимические барьеры в таёжных ландшафтах Европейского Севера функционируют в условиях длительного переувлажнения и переохлаждения при активной диффузии веществ в глеевых горизонтах. Так, в песчаных подзолах можно выделить два сорбционных физико-химических барьера: органогенный (лесная подстилка) и органо-минеральный - гор. $V_{f(h)}$. Изыскания, проводимые автором с дипломниками и аспирантами кафедры экологии РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева, в

частности в Карелии, на Соловецком архипелаге и в ландшафтах Архангельской области (1978-2006 гг.), в том числе и по программе РФФИ (Российского фонда фундаментальных исследований в 2002-2004 гг. – руководитель Яшин И.М.), показали, что при промышленных рубках лесов, как правило, уничтожаются не только биогенный, но и органогенный барьеры. Остающийся в подзолах органо-минеральный барьер — гор. $V_{f(h)}$ — в современный период претерпевает пока мозаичную трансформацию $Fe(OH)_3$ и сорбированных здесь фульвокислот (ФК), тяжелых металлов (ТМ), превращаясь постепенно в гор. G. При дальнейшем разрушении иллювиально-железистого горизонта экотоксиканты (в частности, ТМ в форме комплексных и хелатных мигрантов) быстро попадают в грунтовые, речные воды, а также родники, загрязняя их. Именно поэтому изучение природных сорбентов — как барьеров миграции почв — является жизненно важной экологической проблемой при мониторинге ландшафтов тайги. При этом в качестве фоновых стационаров специалистами кафедры экологии используются заповедники, например, ЦЛГПБЗ в Тверской и «Малые Корелы» в Архангельской областях.



Рис. 1 Природная хроматограмма продуктов деградации гумусовых соединений чернозема на песчаных отложениях берега р. Б. Колышлей (учхоз «Муммовское» Саратовская область), фото Яшина И.М., 2012.

Напомним, сорбенты находят очень широкое применение в науке и практике: при глубокой очистке природных и сточных вод, в медицине (гемодиализ), фармакологии, при утилизации осадков сточных вод, разделении и фракционировании сложных по составу веществ (выделении индивидуальных компонентов), в парфюмерии, очистке сахарных сиропов, виноделии, удалении солей из морских вод, рекультивации почв, например, в агропро-

мышленном комплексе, гетерогенном катализе, очистке воздуха (в противогасах и фильтрах комплексной очистки на предприятиях) и др.

Наиболее эффективно сорбенты используются при хроматографическом анализе (в специальных колонках при свободной фильтрации растворов по слою чистого сорбента) сложных смесей веществ. Уместно заметить, что почвы, в известной мере, также можно рассматривать как полифункциональные природные хроматографические колонки. При промывном водном режиме в почвах тайги, например, осуществляются сорбция, вытеснение (десорбция), фракционирование сложных смесей веществ и последующее перераспределение наименее сорбируемых мигрантов по генетическим горизонтам при промывном водном режиме. Мигранты по-разному окрашивают почвенные соединения генетических горизонтов, обновляя их состав и изменяя свойства. Так формируется природная хроматограмма веществ в профиле почвы (рис. 1). Органические и органоминеральные мигранты (в основном это продукты фотосинтеза) при миграции частично закрепляются на почвенной матрице (гумусовой и минеральной). Грунтовых вод достигают, как правило, низкомолекулярные и устойчивые к трансформации органоминеральные комплексные соединения, способные к дальней миграции в морские и океанические бассейны Земли (Яшин И.М., 1993).

Не менее актуальным является мониторинг за состоянием экотоксикантов в агроландшафтах. Именно здесь наблюдается взаимодействие самых различных по химическому составу и свойствам веществ антропогенного генезиса (удобрений, мелиорантов, продуктов трансформации органогенных субстратов – опилок, окорки, сапропелей) и природных соединений почв, почвообразующих пород. Этому вопросу посвящен специальный раздел книги, связанный с моделированием указанных выше процессов. Отмеченные взаимодействия протекают при активном участии продуктов жизнедеятельности почвенной биоты. Поэтому рассмотрение механизмов подобных реакций весьма актуально с физико-химической и экологической точек зрения. Математическое моделирование, основанное на фактических экспериментальных данных автора, позволяет глубже понять эти процессы.

Сорбционные взаимодействия, например, ионов натрия (после трансформации оксидов золы, остающейся на поверхности почв при пожарах) с гумусовыми веществами черноземов лесостепи (Саратовская область Аткарский район, учхоз «Муммовское») способствовали пептизации коллоидов гумуса и их фракционированию при водной миграции в период дождей по профилю. В результате отмечен вынос гумусовых веществ из верхних горизонтов в форме натриевых солей и подщелачивание почв. Наблюдается эволюция черноземов в другие подтипы и типы почв.

Наряду с подщелачиванием реакции среды верхних гумусово-аккумулятивных горизонтов черноземов отмечено их локальное подкисление. Оно связано с антропогенным фактором - использованием тяжелой сельскохозяйственной техники, вызывающей образование на глубине 25-37 см плужной «подошвы». Данный горизонт отличается высокой плотностью, монолитностью, низкой пористостью и сезонным оглеением. Анаэробные

микроорганизмы здесь продуцируют органические кислоты, антибиотики и микотоксины, вызывая почвоутомление на фоне подкисления реакция среды до рН 5,2. Причем микотоксины плесневых микроскопических грибов, как суперэкоотоксиканты, попадают в сено и вызывают тяжелые заболевания животных, а нередко и их гибель.

Нельзя не отметить еще одну особенность, связанную с оценкой процессов сорбционных взаимодействий и фракционирования смесей веществ. Она обусловлена неадекватностью условий лабораторных опытов по сорбции-десорбции веществ аналогам в почвах экосистем. Почвы – это полифункциональные и «грязные» сорбенты, деятельность которых «осложнена» биотой (прежде всего микроорганизмами), почвенными животными, а также процессами выпучивания камней, диффузией и формированием коллоидов. Результаты исследований, полученные в идеальных лабораторных опытах на чистых сорбентах и стандартных хроматографических колонках, оказываются неадекватными реальным природным сорбентам почв. Это следует учесть при проведении модельных экспериментов и интерпретации результатов исследований при оценке загрязнения почв экотоксикантами.

В заключение выражаю признательность рецензенту – профессору В.И. Савичу за обстоятельный анализ материала книги, высказанные ценные замечания и творческие дискуссии по ключевым вопросам.

Предложения по улучшению книги прошу присылать по адресу: www.ivan.yashin2012@gmail.com

Телефон кафедры экологии: 8(495) 976-45-60 - Яшин Иван Михайлович.

Глава 1. Изучение сорбционных взаимодействий

1.1. Типы изотерм сорбции и их интерпретация

Величина и характер сорбции зависят от природы и состояния сорбента, состава и химических свойств сорбата (и его концентрации), температуры. Графическая зависимость избирательной сорбции от равновесной концентрации сорбируемого вещества в стационарном объеме поглотителя (при $t^\circ = \text{const}$) называется изотермой сорбции. Поглощение вещества поверхностью сорбента называют адсорбцией, а поглощение вещества всем объемом – абсорбцией. Универсальным является термин «сорбция» [9, 24, 34, 47].

Сорбция веществ — как самопроизвольный процесс — из очень разбавленных, например природных почвенных растворов, подчиняется закону Генри (уравнение прямой):

$$A = k_r \cdot C_p \quad (1)$$

где: A – величина сорбции (мг/г; мг/м²; моль/г),

k_r – константа Генри (безразмерная величина),

C_p – равновесная концентрация вещества в водном растворе (моль/л).

При более высоких концентрациях почвенных растворов (в частности, из лесной подстилки) изотерма сорбции описывается уравнениями Фрейндлиха (2) и Ир. Лэнгмюра (3):

$$A = k \cdot C_p^{1/n} \quad (2)$$

$$A = A_{\max} \cdot \frac{k \cdot C_p}{1 + k \cdot C_p} \quad (3)$$

где: A_{\max} — емкость мономолекулярного слоя сорбированного вещества на поверхности частиц сорбента (т.н. «частокол» Лэнгмюра),

k — константа сорбционного равновесия, характеризует энергию сорбции (что находит отражение в характере подъема кривой),

C_p — равновесная концентрация изучаемого вещества в растворе (мг/л; моль/л).

Следует отметить, что уравнение Фрейндлиха является частным случаем более общего параболического уравнения изотермы сорбции Дубинина-Астахова. Если обозначить $A_0 = k \cdot C_0^{1/n}$, то безразмерная форма уравнения Фрейндлиха имеет вид: $y = u^{1/m}$ или $u = y^m$, где: $y = A/A_0$ и $u = C_p/C_0$. При этом, если $m = 1$, то получаем линейную изотерму, а если $m = 100$, то имеем почти прямоугольную кривую. Точность формул наиболее высока для линейных и сильновыпуклых изотерм сорбции.

Снятие изотерм сорбции — очень длительный процесс. График изотермы сорбции строят в координатах: $A - C_p$ (соотношение величин емкости поглощения к равновесной концентрации). Использование других подходов

приводит к потере наглядности процесса сорбции. Это имеет место, когда на графиках применяют соотношения величин или коэффициентов.

Примечательно, что природные органические лиганды, активно выщелачиваемые атмосферной водой из оторфованных лесных подстилок, имеют ярко выраженные кислотные и комплексообразующие свойства. Им присущи также черты поверхностно-активных веществ (ПАВ). В почвенных растворах ими являются органические кислоты, спирты, кетоны, альдегиды и другие вещества. Охарактеризуем их некоторые средства.

1.2. Свойства поверхностно-активных веществ

Типичные ПАВ в экосистемах — гумусовые вещества (ГВ), например, фульвокислоты (ФК), имеют асимметрично построенные молекулы, состоящие из двух частей: активной полярной группы, взаимодействующей с молекулами веществ: $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_3\text{Na}$, $-\text{COONa}$ и пассивной — неполярной гидрофобной группы — углеводородного радикала.

Такие дифильные молекулы, например ФК, способные взаимодействовать одновременно с полярными и неполярными средами, самопроизвольно накапливаются на границах раздела фаз, понижая свободную энергию Гиббса поверхности и образуя адсорбционный слой определенной структуры. В сорбционных слоях молекулы ПАВ ориентируются полярными группами в сторону полярной среды (воды), а гидрофобной неполярной частью — в сторону менее полярной фазы (воздуха, углеводородной жидкости). По мере заполнения поверхности раздела вода — воздух молекулами ПАВ поверхностное натяжение на этой границе резко снижается.

В почвах и природных водах достаточно широкое (и негативное) распространение получили синтетические ПАВ или СПАВ. Большая часть СПАВ, используемых для приготовления моющих и чистящих средств при очистке огромных по объему нефтеналивных танкеров, судов, а также железнодорожных (грузо,- пассажирских) вагонов, стирке белья..., в водном растворе ионизируется с образованием отрицательно заряженных анионов. СПАВ применяются в сельском хозяйстве в качестве эмульгаторов при обработке семян и растений пестицидами.

Существуют неионогенные и катионоактивные СПАВ. Обычно эти группы СПАВ разделяют на ионитах — ЭДЭ-10п (и иных сорбентах), а затем определяют компоненты с помощью ИК-спектроскопии, строя предварительно калибровочные графики из стандартных растворов.

При введении сорбентов в водные растворы природных ПАВ молекулы ПАВ сорбируются на границе вода — твердая поверхность.

На сорбцию ПАВ из растворов существенное влияние оказывает и пористость сорбента. Влияние пористости определяется соотношением размеров пор и молекул ПАВ. С уменьшением размеров пор сорбция небольших молекул ПАВ, как правило, возрастает, если молекулы ПАВ имеют размеры, позволяющие проникнуть в поры сорбента, например активированного угля.

По истечении определенного времени в системе сорбент — водный раствор ПАВ устанавливается равновесие между количеством A молекул ПАВ, перешедших на поверхность сорбента и их объемной равновесной концентрацией C_p . Это динамическое равновесие может быть описано уравнением Ир. Лэнгмюра (3), при этом емкость монослоя A_{\max} отвечает предельной сорбции. Для более точного определения величины A_{\max} предпочтительнее использовать уравнение Лэнгмюра в линейной форме:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\max}} + \frac{1}{A_{\max} \cdot k} \cdot \frac{1}{C_p} \quad (4)$$

Графическая зависимость $1/A = f(1/C_p)$ отражается прямой, пересекающей ось ординат. Отрезок, отсекаемый от оси ординат, определяет величину, обратную емкости монослоя. Тангенс угла наклона прямой позволяет найти константу сорбционного равновесия k [64, 65].

Для пористых сорбентов предложена теория объемного заполнения микропор (ТОЗМ). Вообще, величину сорбции веществ рассчитывают, определяя исходную C_o и равновесную C_p концентрации, по выражению (5):

$$A = \frac{(C_o - C_p) \cdot V}{m} \quad (5)$$

где: A - сорбция вещества (мг/г; моль/г); иногда выражают так: г/м²,
 C_o — исходная концентрация вещества в растворах (мг/л; моль/л),
 C_p — равновесная концентрация вещества в растворе после взаимодействия с сорбентом (мг/л; моль/л),
 V — объем опытного раствора (мл; л),
 m — масса сорбента, использованная в опыте (г).

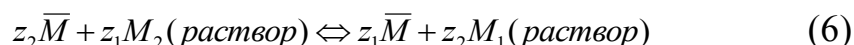
Пример: C_o - щавелевой кислоты равна 125,0 мг/л,
 C_p - щавелевой кислоты после взаимодействия с сорбентом (углем) равна 16,5 мг/л,
 V - объем опытного раствора 150, 0 мл (или 0,150 л),
 m - масса активированного угля 3,0 г.

Рассчитаем величину сорбции A : $A = (125,0 - 16,5) 0,15/3,0 = 5,4$ мг/г.

В настоящей книге заметное внимание будет уделено таким целевым сорбентам как оксид алюминия, активированный уголь и синтетические ионообменные смолы (иониты), свойства которых хорошо изучены, они доступны и недорогие. Отметим, в Германии, США, Японии сорбенты сертифицированы, нередко продаются с готовыми колонками, но стоят они дорого.

Иониты, например, представляют собой своеобразную твёрдую матрицу (чаще шарообразной формы) с ионогенными функциональными группами. Если матрица несёт отрицательный заряд (фиксирован анион), то обменными ионами являются катионы (простые и сложные), а сорбент является катионитом [19, 32, 24, 31]. Наиболее ёмкими считаются синтетические орга-

нические ионообменники (например, КУ-2). Если матрица ионита заряжена положительно, а мобильные противоионы имеют отрицательный заряд, то сорбент является анионитом. Иониты со смешанными функциональными группами называются амфолитами. Полифункциональным сорбентом является анионит ЭДЭ-10п. При ионообменной сорбции происходит стехиометрический обратимый обмен ионов M_1 и M_2 между объемом раствора электролита и сорбентом (6):



Равновесное состояние описывается уравнением константы ионного обмена (7):

$$K_{1,2} = \frac{\bar{a}_2^{z_1} a_1^{z_2}}{\bar{a}_1^{z_2} a_2^{z_1}} \quad (7)$$

где \bar{a} и a — термодинамические активности обменивающихся ионов соответственно в ионите и растворе; z_1, z_2 — заряды ионов 1 и 2.

Возводя левую и правую часть полученного выражения в степень, равную $1/(z_1z_2)$, получаем уравнение Никольского для обмена поливалентных ионов:

$$K' = \frac{\bar{a}_2^{1/z_2} a_1^{1/z_1}}{a_2^{1/z_2} \bar{a}_1^{1/z_1}} \quad (8)$$

На практике обычно вместо активностей используют концентрации ионов. С помощью ионообменной сорбции можно извлечь ионы или разделить их, изменить кислотность раствора или сделать его нейтральным и выделить поверхностно-активные вещества (ПАВ) без солей.

Сорбция лежит в основе метода разделения компонентов смесей, называемого хроматографией [1, 37, 38]. Хроматографическое разделение происходит при движении подвижной фазы (раствор, газовая смесь) относительно другой неподвижной фазы (обычно сорбент или инертный носитель, пропитанный жидкостью) вследствие различного сродства разделяемых веществ с фазами. В зависимости от агрегатного состояния контактирующих фаз различают четыре вида хроматографии: газо-адсорбционную, газо-жидкостную, жидкостно-адсорбционную, жидкостно-жидкостную. В настоящее время наиболее востребованными являются высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) и газовая на капиллярных (длинных) колонках. По оформлению процесса хроматографию подразделяют на колоночную и плоскостную (тонкослойную), и бумажную. Существует три метода проведения хроматографического анализа: фронтальный, вытеснительный и элюентный (проявительный). При первом методе разделяемую смесь непрерывно подают через хроматографическую колонку. В вытеснительном и проявительном методах после подачи разделяемой смеси в колонку вводят соответственно или вытеснитель, который сорбируется лучше

разделяемых веществ, или чистый растворитель, слабо реагирующий с сорбентом.

1.3. Хроматографический анализ сложных смесей веществ

Известно, что хроматографический анализ, основанный на использовании явления сорбции сложных химических соединений в динамических условиях, впервые был предложен русским ботаником М.С. Цветом в 1903 году [47]. Но в полной мере данный метод автором не был обоснован. Наиболее широко используют следующие виды хроматографии:

1. Ионообменная хроматография. Сорбенты — природные или синтетические, неорганические или органические твердые ионообменники (иониты). Разделение обусловлено различной способностью к обмену ионов изучаемого раствора на эквивалентное количество одноименно заряженных подвижных ионов (противоионов) в составе ионита, а также различиями в величинах констант обмена разделяемых ионов анализируемого раствора.

2. Распределительная хроматография. Сорбенты-носители — различные гидрофильные (силикагель, целлюлоза, Al_2O_3 ...) или гидрофобные (тефлон, поливинилхлорид, полиэтилен) порошкообразные вещества, способные удерживать на своей поверхности соответственно водную или органическую фазу: разделение компонентов смеси обусловлено различием коэффициентов распределения их между двумя жидкими фазами, из которых одна (вода или органическая, несмешивающаяся с водой, жидкость) является неподвижной, удерживаемой частицами сорбента-носителя.

3. Осадочная хроматография. Сорбенты — химически активные вещества, удерживаемые на инертном носителе, образующие с компонентами смеси труднорастворимые осадки. Разделение обусловлено последовательностью осадений, зависящих от растворимости выпадающих осадков (разные величины произведений растворимости выпадающих осадков), А.А. Лурье (1970).

4. Адсорбционно-комплексобразовательная хроматография. Модифицированные сорбенты — активированный уголь или другой носитель, насыщенный, например органическими лигандами. Смесь ионов, мигрирующих в массе сорбента, разделяется вследствие различия величин констант устойчивости их комплексных соединений.

5. Окислительно-восстановительная хроматография. Сорбенты — оксид алюминия, ионообменные смолы, желатина (как студнеобразующее вещество) или другой носитель, удерживающий вещество, участвующее в окислительно-восстановительном процессе с ионами хроматографического раствора и химически индифферентное к носителю; разделение смеси веществ обуславливается неодинаковыми скоростями окислительно-восстановительных реакций, протекающих между окислителем или восстановителем, содержащимся в колонке на носителе и ионами хроматографического раствора [24, 31].

6. Гель-хроматография. Сорбенты: гели декстрана Сефадекс и Молселект G-10, G-15, G-25, G-50, G-75 и др. В основе фракционирования лежит диффузия и молекулярно-ситовое перераспределение молекул веществ в гелях декстрана при свободной инфильтрации растворов высокомолекулярных соединений (ВМС) и простых солей в хроматографической колонке [14].

Гель-хроматография широко используется не только для выделения групп и фракций веществ из сложных природных соединений (гуминовых и фульвокислот, полифенолов, каратиноидов, фитогормонов...), но и отделения от них низкомолекулярных алифатических компонентов и обессоливания ВМС. Особую роль гель-хроматография играет при выделении в «мягких условиях» опыта мобильных (и устойчивых). Fe-фульватных комплексных соединений из почв подзолистого типа (А.Д. Фокин, А.И. Карпучин, 1972, 1974). Молекулярно-ситовой эффект разделения сложных веществ состоит в следующем. Большие молекулы, эффективные размеры которых превышают размеры пор геля, передвигаются наиболее быстро вместе с носителем (дистиллированной водой) в зазорах между набухшими гранулами геля. Низкомолекулярные органические вещества и ионы солей диффундируют в гранулы геля, поэтому их скорость передвижения по слою геля оказывается более низкой, чем ВМС. Последние выходят из колонки со свободным объемом V_0 . Напомним, что V_0 — это объем растворителя (воды) в колонке между гранулами геля (без учета суммарного объема пор V_s). Причем, низкомолекулярные органические вещества выходят с промежуточным объемом растворителя (это т.н. удерживаемый объем V_r). Он равен свободному объему $V_0 + k \cdot V_s$, где k — коэффициент распределения, характеризующий меру доступности пор геля для данного компонента, например, молекул, фульвокислот (ФК), препаративно выделенных по схеме W.Forsyth (1947) — И.М.Яшина (1973) из гор. A_0A_1 подзолистой почвы. Если $k = 0$, то $V_r = V_0$ и макромолекулы органических веществ не проникают при инфильтрации в поры геля. Если $k = 1$, то $V_r = V_0 + V_s$ молекулы вещества свободно проникают в поры геля и отстают при миграции в колонке от зоны ВМС, образуя растянутую зону «хвоста». Её легко диагностируют по величине удельной и эквивалентной электрической проводимости.

При $k = 0$ и $k = 1$ фракционируемое вещество лишь частично проникает в поры гранул геля, образуя промежуточную зону на адсорбционной хроматограмме.

Хроматографические методы занимают особое место среди физико-химических методов анализа, являясь, прежде всего, универсальным методом разделения смеси химических элементов. Эти методы выгодно отличаются от всех других известных методов фракционирования и разделения высокой специфичностью (избирательностью действия), позволяя осуществить разделение и выделение близких по составу и свойствам неорганических или органических веществ. В почвенно-экологических исследованиях метод хроматографии нашёл широкое применение при диагностике миграционных потоков веществ в почве. В 1959 году проф. И.С.Кауричев и Е.М.

Ноздрунова разработали метод сорбционных лизиметров (МСЛ), используя для учета миграции ВОВ и Fe-органических соединений в почвах широкие и короткие колонки с такими сорбентами как Al_2O_3 и ионообменные смолы. В дальнейшем проф. И.М.Яшин (1972, 1973, 1993, 2011) выполнил теоретическое обоснование МСЛ, а при изучении компонентного состава и свойств ВОВ в почвах тайги Карелии Архангельской и Московской областях усовершенствовал известную аналитическую схему W.Forsyth (1947).¹ Модификация данной схемы стала возможной после проведения систематизированных исследований кинетики, статики и динамики сорбции ряда основных компонентов ВОВ с кислотными свойствами на низкозольном активированном угле марки «карболен», ОУ и высокозольном угле БАУ, оксиде алюминия и ионообменных смолах. Некоторые результаты исследований и отдельные методики автора включены в настоящий лабораторный практикум по МЭИ (И.М. Яшин с соавт, 2000). Например, было установлено, что мобилизуемые в раствор из труднорастворимого порошка $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ ионы Ca^{2+} , находящегося в сорбционном лизиметре со слоями чистого кварцевого песка, сорбентов — активированного угля и катионита КУ-2 в H^+ форме, слабо поглощаются активированным углем, передвигаются в нижнюю часть колонки и сорбируются там катионитом КУ-2 в форме ионов Ca^{2+} , другая (основная) часть массы ионов Ca^{2+} попадает в приемник вод лизиметров. Автор отмечает, что, по-видимому, водорастворимые формы кальцийорганических соединений при сорбции на активированном угле (в сорбционных лизиметрах) разрушались вследствие незначительной величины их константы устойчивости $K_{уст}$, активно вытеснялись из угля, в частности, мобильными и более устойчивыми Fe-органическими комплексами и поглощались в форме ионов Ca^{2+} катионитом (или же попадали в приёмник вод в другой серии полевых опытов). Подобное объяснение логично согласуется с результатами модельных опытов по разделению ионов в колонках с помощью адсорбционно-комплексобразовательной хроматографии (АКХ), (А.А. Лурье, 1968, 1978) – [1].

Принцип этого интересного метода заключается в следующем. В отличие от метода сорбционных лизиметров (МСЛ), когда специально подготовленный и очищенный от ионов низкозольный уголь «карболен» постепенно поглощает в колонках (установленных под генетическими горизонтами в профиле почвы) кислотные компоненты ВОВ и органо-минеральные продукты, насыщается ими и сам постепенно модифицируется, в методе АКХ, напротив, сорбент (активированный уголь или оксид алюминия и т.д.) перед работой по разделению ионов насыщают органическими лигандами (танином, диметилглиоксимом, ортооксихинолином...). Получают модифицированный сорбент с изменёнными свойствами поверхности частиц. Подобный

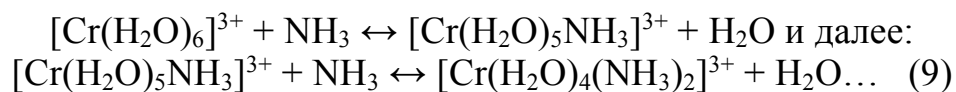
¹ И.М. Яшин (1973, 1993) использовал доступные и эффективные элюенты (водные растворы ацетона и NH_4OH), комбинации которых позволили почти без разрушения выделять с угля нативные (природные) формы ВОВ, сорбированные в сорбционных лизиметрах.

сорбент активно сорбирует и органические лиганды, и водорастворимые комплексы ионов металлов с различными органическими лигандами (аминокислотами, алифатическими и ароматическими органическими кислотами, полифенолами, ФК...). При этом менее устойчивые комплексы разрушаются и ионы вытесняются из фазы сорбции более устойчивыми комплексами, например Fe-фульватными соединениями. При фильтрации растворов ионы-комплексобразователи удаляются из слоя сорбента.

Вторичные почвенные минералы, в той или иной мере насыщенные гумусовыми веществами и ВОВ, также можно рассматривать как модифицированные природные сорбенты, активно сепарирующие катионы и анионы при инфильтрации почвенных растворов и диффузии. При этом реализуются многократно повторяющиеся элементарные акты сорбции-десорбции ионов. Целесообразно говорить о возможных формах миграции ионов металлов и прогнозе их миграционного перераспределения в том или ином генетическом горизонте почвы. Так, в почвах подзолистого типа подзон южной, средней и северной тайги ЕТС очень активно выражена водная внутрипрофильная миграция Fe-органических комплексных соединений. Согласно исследованиям А.Д. Фокина и А.И. Карпухина (1972, 1977), А.И. Карпухина (1986), И.М. Яшина (1993) подобные комплексные соединения очень устойчивые и, не разрушаясь, мигрируют через различные сорбенты (при их десорбции). Поэтому аргюі можно допустить, что при окультуривании пахотных подзолов, подзолистых и дерново-подзолистых почв активный вынос ионов Ca^{2+} после известкования связан с эффектом сорбционно-десорбционного комплексобразования и участием в этих процессах Fe-фульвокислотных комплексов. Аналогичная судьба, по-видимому, наблюдается и для других ионов удобрений. Здесь необходимо экспериментальное моделирование процессов миграции и трансформации веществ в составе как удобрений, так и мелиорантов (в полевых лизиметрических опытах с использованием МСЛ).

Напомним, что вообще комплексное соединение образуется в результате реакции взаимодействия центрального иона металла (комплексобразователя) с лигандами самой различной природы. Типичными монодентатными лигандами являются нейтральные лиганды молекул воды и аммиака. При этом под дентатностью понимается число молекул лиганда, способных к координации (взаимодействию) с ионами металла [13, 32, 64].

Например, ионы хрома в водном растворе окружены гидратной оболочкой, поэтому при добавлении в раствор гидроксида аммония, происходит т.н. «ступенчатое комплексобразование» по схеме:



Постепенно молекулы воды полностью вытесняются из промежуточного соединения, превращаясь в комплексный сложный катион $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, не сорбирующийся анионитом, но поглощаемый катионитом КУ-2.

Если органические лиганды координируются с ионом металла несколькими атомами (С, N, S, Р...) в их молекулах, то формируются наиболее устойчивые комплексы, называемые хелатными. К лигандам, образующим анионные (с отрицательным знаком заряда) комплексы, относится, в частности, оксалат-ион (ион щавелевой кислоты). С ионом Fe(III) он образует следующий очень устойчивый комплексный анион $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})_3]^{-3}$, который не сорбируется катионитом КУ-2 в H^+ форме. Особенно прочные комплексы ионов металлов образуются с такими аминополикарбоновыми кислотами как ЭДТА (этилендиаминотетрауксусная кислота).

В почвенно-экологических и аналитических исследованиях кроме синтетических (и искусственных) широко применяют различные природные сорбенты. Рассмотрим некоторые их особенности.

1.4. Природные минеральные сорбенты - иониты

Минеральные иониты представляют собой чаще всего кристаллические силикаты, жесткая решетка которых несет некоторый избыточный заряд. Наиболее важными представителями этой группы являются цеолиты, способные к обмену катионов. К ним относятся такие минералы, как анальцит $\text{Na}[\text{Si}_2\text{AlO}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$, шабазит Ca , $\text{Na}[\text{Si}_2\text{AlO}_6]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, гармотом $\text{K}_2\text{Ba}[\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{14}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [19, 34].

1. Цеолиты обладают правильной пространственной сетчатой структурой со сравнительно большими расстояниями между узлами решетки. По сравнению с другими ионитами они имеют жесткую структуру (размер пор строго упорядочен от 3 до 7 Å). Вследствие этого цеолиты сравнительно слабо набухают² и подвижность противоионов в их порах очень мала. Большие катионы, например ионы четвертичного аммониевого основания, крупные нейтральные молекулы из-за своих размеров не могут проникать в ионит. Кроме того, у многих цеолитов ограничена способность поглощать ряд крупных неорганических ионов.

Ниже приведены основные геометрические характеристики наиболее часто применяемых, например, в промышленности цеолитов; при расчёте параметра W_0 (это предельный объем сорбционного пространства или микропор) учитывается объем только больших ячеек:

Тип цеолита:	NaA	CaA	CaX	NaX
Диаметр входного «окна», d_0 , нм	0,400	0,500	0,800	0,900
Объем элементарной ячейки W_0 , см ³ , г	0,272	0,278	0,306	0,322

2. Алюмосиликаты (особенно почвенные) имеют рыхлую слоистую структуру; способны к набуханию (межплоскостные расстояния около 20 Å), но их твердость соответственно меньше, чем у цеолитов. К ним относят-

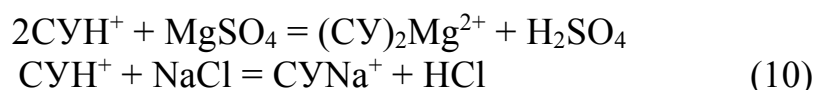
² Набухаемость выражается в миллиграммах или миллимолях вещества, поглощаемого единицей объема поглотителя, или для ионообменных сорбентов числом мг/экв поглощенных ионов на 1г сухого или 1 мл объема набухшего ионита.

ся вторичные минералы: монтмориллонит и бейделлит — продукты выветривания. В большинстве случаев они являются катионообменивающими ионитами, но они могут действовать и как аниониты, обменивая гидроксильные ионы на хлоридные, сульфатные и фосфатные ионы. Однако единственными минеральными анионитами, применяющимися в сорбционной технике, являются апатит $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3]\text{F}$ и гидроксилapatит $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3]\text{OH}$. Вторичные минералы активно поглощают гумусовые вещества.

Все неорганические катиониты, в том числе и синтетические, разлагаются кислотами, щелочами и поэтому могут применяться только в нейтральных растворах. В этой связи использование кислот и щелочей для десорбции из почв гумусовых соединений (ГС) приводит к разрушению алюмосиликатов и загрязнению препаратов гумусовых веществ катионами и анионами. Чтобы выделить из почвы чистые препараты ФК и ГК, проводят серию аналитических операций, направленных на удаление ионов.

К синтетическим неорганическим катионитам относятся цеолиты с безукоризненно правильной кристаллической структурой. Они применяются в качестве молекулярных сит. Практический интерес представляет гелеобразный пермутит следующего состава: $m\text{Me}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot p\text{SiO}_2 \cdot q\text{H}_2\text{O}$, здесь Me — одновалентный катион металла (например, K^+). Обменная емкость пермутита составляет 2-3 мг-экв/г. Вследствие сравнительно большой емкости поглощения пермутиты широко применяют для обессоливания воды, очистки растворов от примесей, разделения смеси веществ, извлечения ионов из отходов кожевенного и иных производств.

Большое значение в качестве сорбента имеет сульфоуголь. Бурые, каменные угли и антрациты превращают в катиониты сульфированием их концентрированной серной кислотой при повышенной температуре. В органическое вещество каменного угля при кислотной обработке вводятся группы, выполняющие роль фиксированных ионов: сульфогруппы с подвижным ионом водорода, а также карбоксильные группы, получающиеся в результате окисления. Обменные реакции на сульфоугле (СУ) можно выразить следующим уравнением (10):



Сульфоуголь широко используется для умягчения воды при водоподготовке. Кроме указанных сорбентов для умягчения питьевой воды можно также использовать следующие вещества: карбонат кальция, оксид магния, оксид кальция, оксид алюминия. Последний лучше всего поглощает различные формы железа: коллоиды, железо-фульватные комплексы...

Среди высокомолекулярных синтетических ионообменников необходимо отметить ионообменные смолы. В зависимости от степени диссоциации ионогенных групп судят насколько сильно выражены основные или кислотные свойства ионита. Известны 4 основные группы ионитов (нами

рассматриваются только отечественные сорбенты). В работе А.А. Лурье (1978) обобщены сведения практически по всем известным поглотителям.

1. Сильнокислотные катиониты (КУ-1, КУ-2, СДВ и др.), содержащие сильнодиссоциирующие кислотные группы (сульфокислотные, фосфорнокислотные и др.). Эти катиониты способны к обмену в кислой, нейтральной, щелочной фазах.

2. Слабокислотные катиониты (КБ-4, КБ-2 и др.), содержащие слабодиссоциирующие кислотные группы (карбокислотные, фенольные).

3. Высокоосновные аниониты, содержащие четвертичные аммониевые или пиридиновые группировки, способные к обмену ионов в кислой щелочной и нейтральной средах. К ним относятся аниониты АВ-17, АВ-18, АВ-19 и др.

4. Низкоосновные аниониты, содержащие первичные вторичные и третичные аминогруппы, а также пиридиновые основания. Обмен ионов на анионитах происходит при $pH \leq 7$ (АН-23, АН-2Ф и др.). Отметим, что ионообменные смолы могут выделять в водный раствор большое количество органических веществ, поэтому они нуждаются в глубокой очистке.

Рассмотрим реакции ионного обмена на ионитах. Тем более, что сравнительно недавно был оформлен еще один вид хроматографии – ионная хроматография. Реакции ионного обмена для двух ионов протекают очень быстро. В почве подобные взаимодействия осложняются конкуренцией с другими ионами, присутствием коллоидов, органических и иных лигандов и микроорганизмов, диффузией, особенно при оглеении почвенных горизонтов.

1.5. Реакции ионного обмена в системе сорбент - водный раствор веществ

Ионный обмен связан с процессом взаимодействия противоионов. Стадией, определяющей скорость обмена, является диффузия противоионов или внутри ионита («гелевая кинетика»), или через «пленку» раствора вокруг зерна ионита («пленочная кинетика»). Плёнка имеет толщину порядка 10^{-2} – 10^{-3} см и не удаляется при перемешивании раствора. Для измерения коэффициентов диффузии в ионитах наиболее эффективно применение радиоактивных изотопов [53].

Если скорость диффузии ионов в глубь зерна ионита и обратно одинакова, то процесс ионного обмена, происходящий в объеме частицы, может быть описан первым законом Фика:

$$dm = -DS \frac{dC}{dx} d\tau \quad (11)$$

Коэффициент диффузии D определяется количеством вещества m , продиффундировавшего через площадь $S = 1 \text{ см}^2$ поверхности сорбента за

единицу времени ($\tau = 1$ сек) при градиенте концентрации dC/dx , равном единице. Коэффициент диффузии является константой, не зависящей от времени и глубины проникновения диффундирующего вещества.

Второй закон Фика выводится из первого при допущении независимости коэффициента диффузии D от концентрации [46]. Он связывает изменение концентрации диффундирующего вещества от времени ($dC/d\tau$) и положения зоны сорбции в пространстве:

$$\frac{dC}{d\tau} = D \frac{d^2C}{dx^2} \quad (12)$$

Это уравнение имеет определенное решение лишь при наличии известных граничных условий. Для диффузии, происходящей в шарообразной частице радиуса r , второй закон Фика выражается равенством:

$$\frac{dC}{d\tau} = D \frac{d^2mr}{dx^2} = \frac{dI}{dx} \quad (13)$$

В частном случае, когда $dmr/d\tau = 0$, последнее уравнение может быть подвергнуто экспериментальной проверке, так как при этом вторая производная $\frac{d^2m \cdot r}{dx^2} = 0$, а соответствующая ей первая производная $\frac{dm \cdot r}{dx} = const$, т.е. количество диффундирующего вещества должно линейно уменьшаться вдоль направления диффузии.

На скорость диффузии влияет строение ионита и свойства сорбируемых ионов. Коэффициент диффузии D , например для ионов Na^+ , из растворов в сульфокатионит (Вофатит-Р) в H^+ форме в среднем составляет $7,9 \cdot 10^{-8}$ см². Величина D в газах составляет 10^{-1} см²/с, в жидкостях — 10^{-5} см²/с, а в твердых телах от 10^{-8} до 10^{-20} см²/с. Величина D сильно зависит от массы и размеров молекул. Движущие силы диффузии — градиенты концентрации, температуры и влажности, что особенно характерно для болотно-подзолистых почв ландшафтов Европейского Севера.

В подавляющем большинстве случаев ионообменные сорбенты используют в динамических условиях при направленном перемещении изучаемого раствора, который свободно фильтруется через колонку с катионитом, анионитом или через их смесь. Не менее важно и то, что в динамических условиях, в отличие от статических, более полно используется обменная емкость ионитов. Это связано с удалением в динамических условиях током раствора продуктов ионообменной реакции, что естественно, смещает равновесие гетерогенной ионообменной реакции в сторону поглощения ионов сорбентом из раствора. В статических условиях степень использования обменной емкости ионита существенно меньше вследствие накопления в системе продуктов реакции, например при взаимодействии накапливается соляная кислота, смещающая равновесие реакции (14) влево:



Однако и в динамических условиях все же не удается полностью использовать обменную емкость ионитов. Это означает, что расчет эффективности работы колонки с сорбентом, т.е. объема раствора V , который может быть очищен колонкой данного размера, нельзя основывать исключительно на величине емкости слоя сорбента, иными словами, вычисление по формуле:

$$V = \frac{m_{\infty}g}{C} \quad (15)$$

где m_{∞} — полная обменная емкость, мг-экв/г; g — масса ионита, г; C — концентрация удаляемого иона в исходном растворе (мг-экв/л) приводит к завышенным величинам: величина сорбции в динамических условиях зависит не только от статических, но и от кинетических факторов³. Выходная кривая опускается не вертикально к оси (x), а под углом 40-60°, при этом точки с разной равновесной концентрацией (C_p) движутся с неодинаковыми скоростями. Скорость $v = \text{const}$ при C_p , равной $1/2$ ее величины.

В.В. Рачинский (1964-1975) со своими учениками развил подобное представление. Важным параметром, определяющим динамику ионного обмена, по мнению этого автора, является величина т.н. «ионного отношения» $h = M/m_o$, где $M = V_n \cdot C_o$ — количество ионов вытеснителя (M) в порах сорбента, мг-экв; $m_o = gm_{\infty}$ — емкость поглощения тех же ионов данной навеской сорбента g , мг-экв; V_n — объем пор в колонке, мл.

Сечение фильтрации Q (см²) в колонке (свободное сечение колонки) по О.М.Тодесу и В.В.Рачинскому определяется по формуле:

$$Q = \frac{1}{x/V} \cdot \frac{h}{1+h} \quad (16)$$

Линейная скорость (см/с) потока раствора, содержащего ион-вытеснитель, через колонку равна: $U = \frac{V}{Q}$.

Для расчета динамического коэффициента U/β (см) и коэффициента сорбции β (с⁻¹) следует воспользоваться уравнением:

$$\Delta x = \frac{1+K_{1,2}}{1-K_{1,2}} \cdot \frac{1}{1+h} \cdot \frac{U}{\beta} \ln \frac{1-\varphi}{\varphi} \quad (17)$$

в котором: $K_{1,2}$ — константа обмена одновалентных ионов, предварительно найденная по уравнению изотермы сорбции Б.П. Никольского (1937).

Располагая известной численной величиной динамического коэффициента U/β , можно рассчитать форму выходной кривой по выведенному В.В.Рачинским уравнению движения стационарного фронта. Это уравнение, выражающее зависимость $V_{\varphi} = f(\varphi)$, имеет вид:

³ Интересные результаты исследований по кинетике сорбции фульвокислот и других веществ для подзолистых почв были получены проф. А.И.Карпухиным (1986).

$$V_{\varphi} = \frac{1+h}{h} Qx - \frac{U}{\beta} \cdot \frac{Q}{h} \left[\frac{1}{1-K_{1,2}} 2,3 \lg \frac{(1-\varphi)^{K_{1,2}}}{\varphi} - 1 \right] \quad (18)$$

Перейдем к оценке диффузии и осадкообразованию, которые также актуальны в реакциях взаимодействия для почв Европейской территории РФ.

1.6. Диффузия и осадкообразование

Кроме ионообменных процессов в глеевых горизонтах болотных, дерново-глеевых и глееподзолистых почв активно проявляются диффузия и осадкообразование. Поэтому уместно рассмотреть их особенности, тем более, что эти процессы изучены недостаточно полно.

Своеобразной разновидностью осадочной хроматографии является вариант этого метода, получивший название «диффузионная осадочная хроматография» (А.А. Морозов с соавт., 1959). Она отличается от обычной осадочной хроматографии тем, что в ней основным механизмом массопереноса является диффузия, а не фильтрация раствора. Специфичность реакционной среды состоит в том, что она не допускает фильтрации раствора и конвективного перемешивания растворенного вещества. К таким средам относятся гели (студни), глеевые слои почв, а также влагонасыщенный пористый материал пород и растворы в капиллярах.

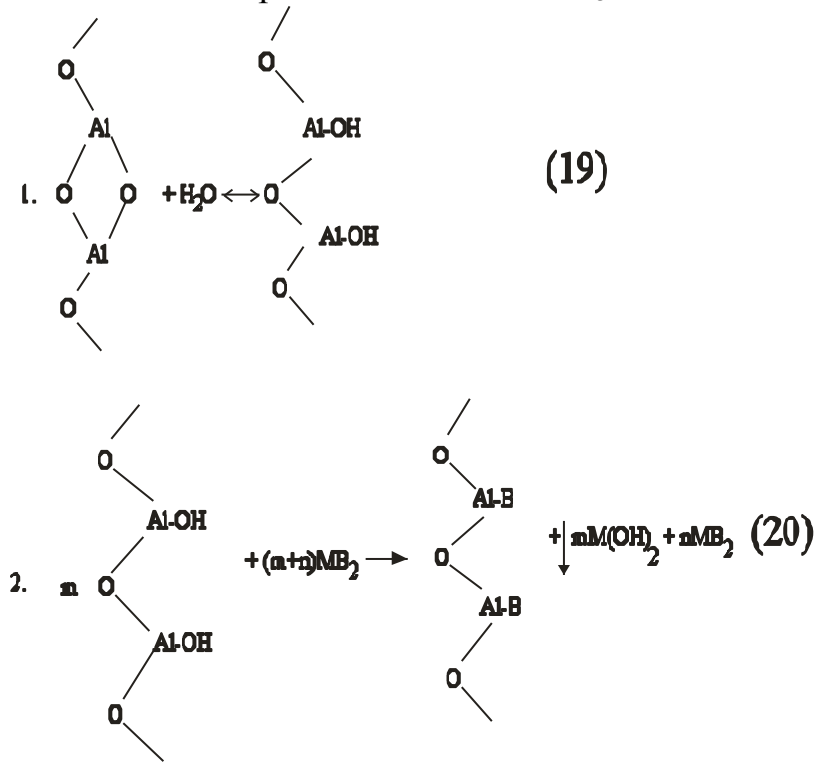
Получение осадочных хроматограмм в гелях в модельном опыте не сложно. Расплавленный студень агар-агара, желатины и т.п., в который заранее введен осадитель в виде водного раствора, разливается в пробирки или чашки Петри. После застывания студня на его поверхность наливают исследуемый раствор (в чашках Петри на поверхность студня в центре помещают несколько капель).

Диффузия веществ из раствора внутрь студня сопровождается выпадением соответствующих осадков. В результате образуется непрерывно развивающаяся во времени хроматограмма. Так как в диффузионно-осадочных системах невозможно получить промытой хроматограммы, то и нельзя ожидать разделения компонентов смеси на индивидуальные зоны: в студне будут присутствовать также все другие компоненты исходного раствора, дающие с осадителем более растворимые продукты реакции. Здесь та же ситуация, что и в первичных осадочных хроматограммах — визуальное разграничение хроматограмм на зоны (по цвету осадков) еще не свидетельствует о достаточно полном разделении смеси. Подобные процессы наблюдаются в глеевых горизонтах почв подзолистого типа: диффузия активна, но полного разделения катионов в горизонтах не происходит — нет конвективного переноса.

Явление расслаивания зон осадков детально изучено Ф.М. Шемякиным, который показал, что причиной послойных образований является ионообменная реакция между осадком и диффундирующим раствором, и предложил хроматографическую теорию ритмических отложений осадка [цит. По

47]. Согласно этой теории, исходный раствор веществ при прохождении через зону осадка подвергается хроматографическому разделению. Осадок при этом, выполняя роль носителя, своей поверхностью задерживает один из ионов раствора, другие же ионы уходят вниз (а в чашке Петри направление обычно от центра к периферии), отрываются от зоны осадка и образуют «зону отставания». Лишь после насыщения поверхности осадка сорбированными ионами, последние получают возможность пройти через осадок и в дальнейшем образовывать новый слой осадка на некотором расстоянии от первого слоя: вследствие чего и получается диффузионная хроматограмма, состоящая из ряда различно окрашенных осадочных колец. С увеличением концентрации носителя скорость изменения ширины зоны осадка и выравнивания границ уменьшается.

Результаты модельных опытов по осадочной хроматографии (А.А.Лурье, 1966, 1968; Е.Н.Гапон и И.М.Беленькая, 1952) необходимо учитывать, например, при использовании метода сорбционных лизиметров (МСЛ) в экологических изысканиях. Так, модельная лабораторная осадочная хроматография ионов тяжелых металлов (ТМ) на колонках с $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{AlO}_2^- / \text{Na}^+$ протекает по очевидной схеме гидратации частиц Al_2O_3 :



Ионы тяжелых металлов из солевых водных растворов оксидом алюминия сорбируются в виде осадков гидроксидов или основных солей, например, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ — из раствора CuCl_2 , $\text{Co}(\text{OH})_3\text{Cl}$ — из раствора CoCl_2 , $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ — из раствора CuSO_4 . Процессы осадочной сорбции завершаются, как правило, перекристаллизацией, приводящей к росту более крупных кристаллов за счет большого количества мелких кристалликов. Развитие явления перекристаллизации приводит к дальнейшему закреплению осадка на носителе Al_2O_3 снижением растворимости нового соединения.

В большинстве теоретической работ считается, что коэффициент диффузии не зависит от концентрации сорбата. На самом деле, если в механизме диффузии ведущую роль играет поверхностная диффузия сорбируемого вещества, то величина D существенно зависит от C_0 , что приводит также к нелинейной изотерме сорбции. Указанные особенности следует принимать во внимание при изучении миграционных процессов легкорастворимых солей с помощью МСЛ в почвах аридных зон земного шара: каштановых, бурых аридных, красновато-бурых аридных, солонцах, черноземах южных и обыкновенных. В указанных почвах ярко выражена восходящая пленочно-капиллярная миграция водорастворимых солей (NaCl , Na_2SO_4 , NaBr , CaCl_2 , MgSO_4 ...) зимой - при промерзании и летом – в период засухи, а также нисходящая миграция указанных солей во влажные периоды года.

Другой вывод касается десорбции осадков солей из массы отработавшего сорбента, побывавшего в сорбционном лизиметре: необходим как послыйный анализ сорбента, так и проведение динамической десорбции труднорастворимых солей (подбор скорости элюции, концентрации десорбента...).

Нужно помнить также, что Al_2O_3 — одноразовый сорбент, который после использования в колонках не подлежит регенерации как, например, активированный уголь и ионообменные смолы. Наряду с этим оксид алюминия может выступать катализатором при сорбции ВОВ (изменяя их состав), поглощая при этом необменно часть их массы. Кроме того, оксиду алюминия присуще такое свойство как слеживаемость (сильное уплотнение) при закладке в колонку сорбционного лизиметра: нарушается фильтрация. Поэтому к навеске сорбента необходимо добавлять 1/3 массы химически очищенного кварцевого песка. Оксид алюминия в колонки вносят в виде кашицы. Сухие сорбенты закладывать в колонки не рекомендуется из-за нарушения фильтрации растворов.

Глава 2. Фракционирование веществ на сорбентах

При сорбции сложных смесей веществ в динамическом режиме (как в лабораторных хроматографических колонках, так и в нативных почвах) наблюдается не только их поглощение, но и фракционирование по молекулярным массам, способности к комплексообразованию с органическими и минеральными лигандами, знаку заряда и др. В итоге происходит перераспределение новых соединений (с новыми свойствами, ранее бывших в составе смеси веществ) по слою сорбента. В почвах тайги и лесостепи, например, подобное фракционирование на минералах и песчаных породах органических веществ, приводит к постепенному образованию новых морфологических признаков и свойств генетических горизонтов. Диагностируя такие горизонты, почвоведы определяют тот или иной тип почвы, отмечают ее эволюцию и деградацию.

В этой связи информация о механизмах фракционирования смесей веществ по слоям сорбентов весьма актуальна в научно-практическом плане. Начнем рассмотрение данного вопроса с ионообменных синтетических смол – катионитов и анионитов.

Синтетические органические иониты находят очень широкое применение в технологиях очистки природных вод и регенерации различных водных растворов при экологическом мониторинге. Перед их использованием проводят изучение ряда сорбционных параметров. Количественной характеристикой любого ионита является полная обменная ёмкость (ПООЕ). Её определяют статическим (в стаканчиках) или динамическим (в колонках) методами. Вот как это делается.

2.1. Хроматографическое разделение смеси ионов с помощью сорбции на ионитах

Цель работы: определение полной обменной емкости катионита КУ-2 в H^+ форме и разделение смеси катионов на ионообменной хроматографической колонке [31, 37].

Реакции ионного обмена протекают на катионите (21) и анионите (22) следующим образом:



При статическом методе смолу, например катионит в H^+ форме, титруют раствором щелочи. При динамическом методе полная обменная емкость (ПООЕ) смолы определяется с помощью хроматографических колонок. Через колонку, заполненную известной массой ионообменной смолой, пропускают раствор электролита и регистрируют зависимость концентрации погло-

щаемого иона в выходящем растворе (элюате) от объема прошедшего раствора (выходная кривая).

ПОЕ сульфокатионита в H^+ форме определяют динамическим методом по количеству кислоты в элюате, образующейся в результате вытеснения из смолы ионов H^+ ионами Na^+ :



ПОЕ рассчитывают по формуле (24):

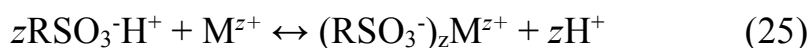
$$ПОЕ = \frac{V_{общ}c}{m} \quad (24)$$

где: $V_{общ}$ — суммарный объем раствора, содержащий вытесненную из смолы кислоту (ионы H^+);

c — концентрация кислоты (ммоль/л);

m — масса ионообменной смолы в колонке (г).

Если через колонку с катионитом, в верхней части которой находится сорбированный ион M^{z+} , пропускается раствор кислоты, то в смоле происходит многократный процесс ионного обмена (25):



В условиях равновесия, при распределении ионов между протекающим раствором и слоями ионита (равновесная хроматография), отношение между концентрациями иона M^{z+} в смоле \bar{c} и растворе c (при малых значениях концентрации) равно:

$$\frac{\bar{c}}{c} = K_{1,2} \frac{[\bar{H}^+]^z}{[H^+]^z} \quad (26)$$

Скорость перемещения хроматографической зоны с постоянной концентрацией иона по высоте колонки равна:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{v}{s(d\bar{c}/dc)} \quad (27)$$

где: v — объемная скорость пропускания раствора кислоты ($см^3/с$);

s — рабочая площадь сечения колонки ($см^2$).

Это очень важный параметр, особенно для профиля изучаемой почвы. Он позволяет прогнозировать попадание экотоксикантов в грунтовые воды, закрепление на сорбционном барьере миграции и др.

Однако в реальных почвенных условиях равновесие (уравнение 26) не успевает полностью установиться вследствие медленной диффузии ионов в

частицах почвы, что приводит к размытию хроматографических зон, в частности, оглеенных и глеевых горизонтов болотных, болотно-подзолистых, подзолисто-глеевых, глееподзолистых и дерново-глеевых почв. Весьма четко диффузное размытие выражено в почвах, испытывающих осенне-весеннее переувлажнение профилей. Это подзолистые почвы и подзолы контактно-глееватые на двучленных отложениях довольно широко распространены на Европейском Севере РФ.

Выражение (27) можно преобразовать следующим образом:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{h}{\tau_{\max}}, V_{\max} = v\tau_{\max}; \quad \frac{dx}{d\tau} = \frac{hv}{V_{\max}} \quad (28)$$

где: V_{\max} и τ_{\max} — объем протекающего через колонку раствора и время, отвечающее максимуму выходной кривой (мл и с);

h — длина колонки (точнее, мощность слоя сорбента) см.

При малых концентрациях иона M^{z+} и постоянной концентрации кислоты производную $d\bar{c}/dc$ можно заменить на отношение конечных величин \bar{c}/c и считать концентрацию ионов водорода в смоле $[H^+]$ равное ПОЕ. Тогда:

$$\frac{d\bar{c}}{dc} \cong \frac{\bar{c}}{c} = K_{1,2} \frac{[ПОЕ]^z}{[H^+]^z} \quad (29)$$

Из уравнений (26) — (29) следует:

$$K_{1,2} = \frac{V_{\max}[H^+]}{[ПОЕ]^z h s} \quad (30)$$

Для двухвалентного катиона M^{2+} , например кобальта или меди, концентрационная константа равновесия равна:

$$K_{1,2} = \frac{[\bar{M}^{2+}][H^+]^2}{[M^{2+}][\bar{H}^+]^2} \quad (31)$$

Она также рассчитывается по уравнению (30) при $z = 2$. Значение V_{\max} находят с учетом поправки на свободный объем колонки V_0 :

$$V_{\max} = V_{\max}^* - V_0 \quad (32)$$

где V_{\max}^* — объем элюата, вышедшего из колонки от начала элюирования M^{2+} в элюате (максимум на выходной кривой).

При хроматографическом разделении ионов широко используется различная их склонность к образованию комплексных соединений, что наблюдается и в почвах. Например, кобальт и медь могут быть разделены в колонке с сульфокатионитом при помощи десорбента — раствора цитрата калия. Если

пропустить через катионит в K^+ форме раствор, содержащий небольшое количество разделяемых элементов в отсутствие комплексообразователя, то ионы кобальта и меди поглощаются в верхнем слое смолы.

Разделить ионы кобальта и меди можно с помощью динамического метода. Следует учесть, что, промывая колонку раствором, содержащим ионы K^+ , будет очень трудно, так как константы обмена ионов Co^{2+} и Cu^+ на ион K^+ примерно одинаковые. Но если через такую же колонку пропускать раствор цитрата калия (десорбент), то при контакте его со смолой происходит частичная десорбция ионов меди и кобальта вследствие комплексообразования, например:



где: A^3 — комплексообразующий анион лимонной кислоты.

С лимонной кислотой ионы кобальта и меди образуют несколько различных комплексных соединений $[MA]^-$, $[MA_2]^{4-}$ и другие, которые не адсорбируются на катионите.

Таким образом, в присутствии органических лигандов (моно-, би-, три-, и полициклических) уменьшается концентрация катионов Co^{2+} и Cu^{2+} , способных сорбироваться на катионите, и возрастает доля несорбирующихся комплексных Co и Cu . При фильтрации через слой сорбента вытеснителя (цитрата калия) происходит многократная сорбция-десорбция разделяемых ионов, причем катионы меди, образующие более устойчивые комплексы $[R-Cu]^{4-}$ передвигаются вниз по слою ионита с большей скоростью и отделяются от аналогов кобальта, выходя из колонки раньше, если десорбцию проводить долго. Если этого не делать, то можно получить только различные по окраске зоны в слое сорбента: голубую для ионов Cu^{2+} и оранжевую для ионов Co^{2+} . Рассмотрим порядок выполнения этой работы.

2.2. Разделение смеси ионов Cu^{2+} и Co^{2+} в водном растворе на катионите КУ-2 в K^+ форме

Для проведения работы необходимы:

- Хроматографическая колонка с ионообменной смолой КУ-2,
- Фотоэлектрический колориметр (ФЭК 56М),
- Градуированные пробирки,
- Стакан емкостью 50 мл,
- Раствор соли кобальта (II) и соли меди (II),
- 3 М раствор HCl,
- 1,5 М раствор KCl,
- Раствор, содержащий 0,15 моль/л однозамещенного цитрата калия и 0,15 моль/л двухзамещенного цитрата калия (лимоннокислого калия).

Катионит предварительно переводят в K^+ форму (см. определение ПОЕ смолы КУ-2). Для этого через колонку со скоростью 2 капли в 1 с. пропускают последовательно растворы: 20 мл 3 М HCl, 40 мл 1,5 М KCl, 20 мл H₂O. Затем около 4 мл разделяемой смеси ионов меди и кобальта пропускают через смолу и колонку промывают небольшим количеством (15-20 мл) воды. При этой операции ионы Cu^{2+} и Co^{2+} поглощаются в верхней части катионита (этот слой приобретает бурую окраску). В емкость над колонкой наливают раствор цитрата калия, постепенно открывают кран колонки и собирают элюат в пробирки по 4,0-4,5 мл. Скорость элюирования должна соответствовать 1 капле в 1 с.

Периодически добавляют десорбент и проводят элюирование до полного выхода кобальта из колонки, о чем свидетельствует исчезновение оранжевой окраски элюата. С помощью фотоэлектроколориметра измеряют оптическую плотность D каждой порции элюата со светофильтром 480 нм (для определения содержания кобальта).

Методика определения оптической плотности приведена ниже, а в табл. 1 заносятся результаты опыта. В качестве раствора сравнения используют воду. По калибровочным графикам, построенным с применением стандартных растворов солей меди и кобальта, находят концентрации Cu^{2+} и Co^{2+} в каждой пробе.

Полученные данные записывают в таблицу 1 и строят выходную кривую хроматографического разделения Cu^{2+} и Co^{2+} .

Таблица 1

Экспериментальные данные по хроматографическому разделению Cu^{2+} и Co^{2+} на катионите КУ-2 в динамике

Номер пробы	Объем пробы, мл	D при 620 нм	$[Cu^{2+}]$, г/л	D при 480 нм	$[Co^{2+}]$, г/л	Объем элюата V, мл

Порядок работы на приборе ФЭК-56М следующий. Включают фотоэлектроколориметр и «прогревают» его в течение ~ 30 мин. Устанавливают электрический нуль прибора, для чего рукояткой на верхней панели прибора световые лучи перекрывают шторкой (рукоятка в правом положении) и рукоятками «нуль» на левой панели устанавливают стрелку микроамперметра на «0». Правый луч - измерительный, а левый - компенсационный.

На пути левого светового луча устанавливают кювету, заполненную дисперсионной средой. В правый кюветодержатель помещают две кюветы: одну с растворителем (H₂O), другую — с исследуемым раствором. Вращая рукоятку на правой панели прибора на пути правого светового луча устанавливают кювету с раствором. Индексы правого и левого барабанов устанавливают на «0» по шкале оптической плотности (нанесена красными цифрами). Затем шторку, перекрывающую световые лучи, переводят в положение «открыто». Вследствие поглощения или рассеяния света исследуемой системой стрелка микроамперметра будет отклоняться от нулевого положе-

ния. Вращая барабан левой раздвижной диафрагмы, стрелку микроамперметра возвращают на «О» (уравнивают интенсивности обоих световых потоков). Затем поворотом рукоятки на правой панели прибора по ходу правого луча устанавливают кювету с дисперсионной средой. При этом стрелка микроамперметра, установленная на «О», смещается, так как фотометрическое равновесие снова нарушается. Вращением правого барабана добиваются первоначального нулевого положения стрелки и отсчитывают по шкале правого барабана значение оптической плотности исследуемой системы.

2.3. Определение ПОЕ смолы КУ-2 в H^+ форме в динамике

Сведения о ПОЕ необходимы для обоснованного выбора массы сорбента в сорбционных лизиметрах. Наряду с этим знание величины ПОЕ помогает рассчитать оптимальные условия очистки воды. К сожалению, такие параметры не приводятся в коммерческих фильтрах для очистки воды. Обычно она равна 2,5-3,4 мг-экв/г сорбента.

Для проведения работы необходимы:

- Хроматографическая колонка, заполненная 5 г смолы КУ-2,
- рН-метр марки рН-340,
- Градуированные пробирки,
- Мерный цилиндр емкостью 250 мл,
- Стакан емкостью 50 мл,
- Бюретка,
- 3 М раствор HCl ,
- 1,5 М раствор $NaCl$,
- 0,2 М раствор KOH ,
- Фенолфталеин.

Ход эксперимента:

В работе используется хроматографическая колонка. Рабочий объем колонки, представляющий трубку с внутренним диаметром 10 мм и высотой 200 мм, заполнен сульфокатионитом КУ-2 с размером зерен 0,4-0,6 мм. Скорость пропускания раствора регулируется краном 6.

Предварительно переводят ионогенные группы катионита в H^+ форму, пропуская через колонку 40 мл 3 М раствора HCl . Для этого 20 мл кислоты наливают в колонку и через несколько секунд (после полного выхода пузырьков воздуха) открывают кран и устанавливают необходимую скорость вытекания раствора (1 капля в 1 с). Когда уровень раствора опустится до нижней части слоя сорбента, закрывают кран и наливают новую порцию кислоты. Снова устанавливают оптимальную скорость элюирования. Затем смолу промывают водой до тех пор, пока рН в вытекающем растворе не будет иметь значение 3,5-4,0. Для этого потребуется около 50 мл воды. Рекомендуется измерять рН после того, как из колонки выйдет 25-30 мл раство-

ра. Отбирают аликвотные части по ~ 5 мл и анализируют их с помощью рН-метра.

Через подготовленную таким образом колонку пропускают 1,5 М раствор NaCl. Элюат собирают порциями по 3-4 мл в градуированные пробирки. В каждой пробирке определяют точный объем пробы и измеряют рН.

Процесс вытеснения ионов H^+ из катионита проводят до тех пор, пока рН элюата не будет равен 2,7-3,0. Полученные результаты записывают в табл. 2 (в рабочей тетради). Затем строят график выходной кривой: по оси (x) — откладывают суммарное значение вышедшего элюата (V, мл), а по оси (y) — рН элюата.

Таблица 2

Определение величины ПОЕ катионита КУ-2 в динамике

№ пробы	Объем пробы, мл	рН пробы	Суммарный объем элюата

Все растворы, содержащие вытесненную из смолы кислоту (остатки элюата в пробирках, растворы из кюветы рН-метра, вода после промывки пробирок и кюветы рН-метра), объединяют, сливают в мерный цилиндр и измеряют $V_{общ}$. Из этого общего объема пипеткой отбирают аликвот (10 мл), переносят в плоскодонную колбу и титруют 0,2 М водным раствором КОН в присутствии индикатора фенолфталеина. Определяют концентрацию кислоты. Затем рассчитывают величину полной обменной емкости (ПОЕ) катионита в мг-экв на 1 г ионита по формуле:

$$ПОЕ = \frac{V_{общ} \cdot C}{m} \quad (34)$$

Если определяется полная динамическая обменная ёмкость (ПДОЕ) катионита по отношению к ионам металла, допустим Zn^{2+} , то эту аналитическую операцию рассмотрим на примере решения соответствующей задачи.

Задача. Определить полную динамическую обменную емкость (ПДОЕ) катионита (моль/г), если известно, что через сорбционную колонку, содержащую 5,0 г сорбента, пропустили 250 мл 0,05 М водного раствора $ZnSO_4$, а вытекающий из колонки элюат последовательно собрали в 5 колбочек по 50 мл и определили в них концентрации ионов Zn^{2+} моль/л: в 1-й — 0,008, во 2-й — 0,029; в 3-й — 0,038; 4-й — 0,050 и 5-й — 0,05.

Решение. Вычисляем количество эквивалентов Zn^{2+} , поглощённое из каждой порции раствора, принимая молярную массу эквивалента равной М ($1/2 Zn^{2+}$). Получим для 5 порций элюата:

$$1\text{-я порция: } \frac{(0,05 - 0,008) \cdot 2 \cdot 0,05 \text{ л}}{1000} = 4,20 \text{ ммоль}$$

$$\begin{aligned} \text{2-я порция: } & \frac{(0,05 - 0,029) \cdot 2 \cdot 50 \cdot 1000}{1000} = 2,1 \text{ ммоль} \\ \text{3-я порция: } & \frac{(0,05 - 0,038) \cdot 2 \cdot 50 \cdot 1000}{1000} = 1,20 \text{ ммоль} \\ \text{4 и 5-я пробы} & \text{ — 0 ммоль } \frac{1}{2} \text{ Zn}^{2+}. \end{aligned}$$

Всего в 5-ти порциях раствора поглощено катионитом:

$$4,2 + 2,1 + 1,2 = 7,5 \text{ ммоль Zn}^{2+} \text{ (1/2).}$$

Деление на 1000 - для перевода моль в ммоль. 50 мл = 0,050 л.

ПДОЕ катионита будет равна: $7,5/5 \text{ г сорбента} = 1,5 \text{ ммоль/г сорбента}$.

2.4. Определение обменной способности ионита в статике

3.1. Метод потенциометрического титрования

Навеску 1-0,5 г набухшего сильнокислотного органического катионита КУ-2 в H^+ форме помещают в стакан, заливают 50 мл 2 н. NaCl , включают мешалку и перемешивают раствор со смолой в течение 1 ч. Затем вытесненные водородные ионы оттитровывают постепенно 0,1 н. NaOH . Измерение рН раствора проводят с помощью ионометра со стеклянным электродом, находящегося в том же химическом стакане.

Определение емкости анионита АВ – 17 в OH^- форме проводится титрованием кислотой. Количество щелочи или кислоты, пошедшее на титрование и отнесенное к массе ионита, характеризует величину ПОЕ в статике.

Ход работы. (Определение равновесной обменной ёмкости). В плоскодонную колбу емкостью 300-500 мл помещают навеску катионита в H^+ форме в количестве, приблизительно соответствующем 1 г сухого продукта, взвешенную с точностью до 0,001 г. Навеску заливают 100 мл нейтрального 0,1 н. раствора CaCl_2 . Колбу закрывают пробкой и оставляют стоять на 12 час периодически встряхивая 1-2 раза в час.

По истечении указанного срока содержимое фильтруют через беззольный фильтр, предварительно смоченный испытуемым раствором. Первую порцию фильтрата (около 5 мл) отбрасывают, фильтрат собирают в сухую колбочку или стакан. Отбирают пипеткой 25 мл фильтрата и титруют 0,1 н. раствором NaOH , добавив две капли индикатора метилового красного.

Расчет обменной емкости проводят по формуле:

$$\text{ОЕ}_{\text{полн}} = \frac{4aKN}{g(100 - W)} \text{ мг-экв/г.} \quad (35)$$

где: а — количество 0,1 н. NaOH , пошедшее на титрование, мл; g — навеска воздушно-сухого вещества, г; К — поправочный коэффициент 0,1 н. раствора NaOH ; N — теоретическая нормальность раствора NaOH ; W — влажность ионита, %.

Определение по 0,1 н. раствору NaOH (полная обменная емкость - ПОЕ). В колбу с навеской (1 г) катионита приливают 200 мл 0,1 н. NaOH . Через 12 ч

фильтруют. 25 мл фильтрата титруют 0,1 н. раствором HCl с 2-мя каплями индикатора метилового красного. Расчет полной обменной емкости катионита проводят по формуле:

$$\text{ПОЕ} = \frac{200 \cdot K_1 \cdot N_1 - 8 \cdot a \cdot K_2 \cdot N_2}{g(100 - W)} \quad (36)$$

где: a — количество 0,1 н. раствора HCl, пошедшее на титрование, мл; K_1 — поправочный коэффициент 0,1 н. раствора NaOH; K_2 — поправочный коэффициент 0,1 н. раствора HCl; g — навеска воздушно-сухой смолы, г; W — влажность ионита, %; N_1 — нормальность NaOH (0,1 н.).

Наряду с ионообменными смолами при сорбции и фракционировании веществ широко применяется такой тонкодисперсный сорбент как оксид алюминия для хроматографии (И.М. Яшин, 1974, 1993). Его свойства мы рассмотрим в разделе, посвященном сорбционным лизиметрам. Здесь же обратим внимание на возможность разделения ионов некоторых тяжелых металлов при их сорбции на Al_2O_3 [47, 64].

2.5. Фракционирование ионов тяжелых металлов на оксиде алюминия (Al_2O_3)

Тяжелые металлы (химические элементы с плотностью $\rho \geq 5$ г/см³) играют весьма негативную роль в биохимических процессах живых организмов в Биосфере. В период антропогенеза в почвах, природных водах, лесных ценозах (в частности, в коре деревьев и оторфованных подстилках), в агроландшафтах наблюдается активная аккумуляция продуктов химических и металлургических производств, выбросов ТЭС, авто- и иного транспорта. Под воздействием нативных органических кислот и ФК подзолистых почв ТМ становятся химически и миграционно активными. ТМ включаются в потоки миграции, загрязняя компоненты экосистем. Поэтому мониторинг здесь весьма актуален. При этом ионы ТМ можно эффективно уловить в почвах и аккумулировать в сорбентах с помощью сорбционных лизиметров.

Используют ионообменную и осадочную сорбцию на Al_2O_3 в сорбционных лизиметрах. Предварительно проводят рекогносцировочные аналитические опыты для оценки сорбционных свойств сорбентов, например, алюминатного оксида алюминия — $(Al_2O_3)_x AlO_2 \cdot Na^+$ (рН суспензии в воде данного сорбента - 9,2-9,4). При взаимодействии с водным раствором кислоты оксид алюминия разрушается с освобождением ионов алюминия. Данное явление характерно и для подзолистых почв тайги.

Анализ литературных источников и авторские результаты лабораторных опытов (И.М. Яшин, 1972, 1974) показали, что при пропускании раствора смеси катионов через колонку с Al_2O_3 в Na^+ форме и последующем промывании первичной хроматограммы водой или кислотой, в колонке образуются 3 цветные зоны: 1-я — жёлто-бурая, в ней содержатся наиболее сильно сорбируемые катионы железа; 2-я — голубая, содержащая ионы Cu^{2+} , и 3-я — розовая, содержащая ионы Co^{2+} . При дальнейшем промывании колонки кислотой катионы элюируются в соответствии с их положением в сорбци-

онном ряду на Al_2O_3 : 1-й — $\text{As(III)} > \text{Sb(III)} > \text{Sn}^{2+} = \text{Bi}^{3+} > [\text{Hg}_2]^{2+} > 2\text{-й} > \text{Cr}^{3+} = \text{Fe}^{3+} > \text{Hg}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Pb}^{2+} > 3\text{-й} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > 4\text{-й} > \text{Co}^{2+} = \text{Ni}^{2+} = \text{Cd}^{2+} = \text{Fe}^{2+} = \text{Ba}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} = \text{Sr}^{2+} > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+$. Необходимость введения ионов Mn^{2+} в исследуемый раствор вызвана следующим обстоятельством. Ионы Ba^{2+} находятся в сорбционном ряду вблизи с ионами Sr^{2+} и Ca^{2+} , их разделяют только ионы Mn^{2+} . Поэтому в отсутствие ионов Mn^{2+} ионы Ba^{2+} , которые мешают определению ионов Ca^{2+} и Sr^{2+} , могут попасть в фильтрат, содержащий эти катионы. Обычные же способы отделения ионов Ba^{2+} сложны и трудоемки.

Прибавление ионов Co^{2+} дает возможность отделять ионы бария от ионов серебра, мешающих обнаружению ионов бария в виде хромата бария. Ионы серебра образуют с хроматом калия кирпично-красный осадок, который маскирует желтый осадок хромата бария.

Прибавление катионов Fe^{3+} необходимо для полного отделения ионов $[\text{Hg}]^{2+}$ и Bi^{3+} от остальных катионов, так как ионы Fe^{3+} , стоящие в сорбционном ряду ниже $[\text{Hg}]^{2+}$ и Bi^{3+} , не вымываются водой из колонки вследствие образования аморфного осадка гидроокиси железа бурого цвета, задерживающего Bi^{3+} и $[\text{Hg}_2]^{2+}$. Только при промывании колонки кислотой Bi^{3+} и $[\text{Hg}_2]^{2+}$ переходят в фильтрат.

Отмеченные особенности поведения катионов на Al_2O_3 следует учитывать при его использовании в сорбционных лизиметрах: как показывают стационарные наблюдения, более эффективно использование в одной колонке разных типов поглотителей: Al_2O_3 , активированного угля и ионитов. При этом нужно учесть гранулометрический состав изучаемых почв: в песках и супесях следует использовать ионообменные смолы, которые в колонках будут активно фильтровать почвенные растворы, как и в самой почве. В суглинках перспективно устанавливать колонки, в которые закладывают тонкодисперсные поглотители – активированный уголь и оксид алюминия.

Ход работы (разделение водного раствора смеси катионов на Al_2O_3 в Na^+ форме). Опыт проводится в динамике, в стеклянной хроматографической колонке высотой $h = 130\text{-}170$ мм и диаметром $d = 15$ мм со стеклянным пористым дном. На него кладут кружок из инертного материала (капрон...). В колонку вносят суспензию Al_2O_3 , чтобы получить столбик сорбента $h = 60\text{-}90$ мм (т.е. 10 г. сорбента смешивают с 20 мл H_2O). После фильтрации основной массы воды мутновато-белого цвета на поверхность Al_2O_3 кладут кружок из инертного материала, чтобы не взмучивать в опыте сорбент. Затем осторожно вносят в колонку 5-6 мл раствора, содержащую смесь катионов, добавляя по 3-4 капли 2 н. растворов Mn^{2+} , Fe^{3+} и Co^{2+} . Открывают кран колонки и фильтруют раствор через сорбент. На колонке образуются три зоны: в верхней части хроматограммы — коричнево-бурая зона (Fe^{3+}), ниже — голубая зона (Cu^{2+}), под которой располагается розовая зона (Co^{2+}).

Катионы из колонки вымывают сначала водой до полного удаления, а затем 2 н. раствором азотной кислоты. Для получения более концентрированного раствора рекомендуется первые порции фильтрата, не содержащие ис-

следуемых катионов (это свободный объем колонки), отбросить и собирать фракции с момента появления в них ионов NH_4^+ , которые обнаруживают с помощью гексанитрокобальттитана натрия.

Фракцию I получают путем вымывания катионов водой из колонки до появления в фильтрате ионов марганца (капельная реакция на фильтровальной бумаге с бензидином в аммиачной среде). Эта фракция может содержать Ca^{2+} , Sr^{2+} , K^+ , Na^+ и NH_4^+ . Фильтрат бесцветен.

Во второй приемник собирают фракцию II до начала вымывания ионов Co^{2+} , который определяют по появлению розовой окраски в капле фильтрата. Фракция II содержит Mn^+ и следы Ba^{2+} ; фильтрат бесцветен. В третий приемник собирают фракцию III до появления ионов меди, о присутствии которых судят по окрашиванию фильтрата в голубой цвет или же определяют их капельной реакцией на фильтровальной бумаге с рубеоноводородной кислотой по образованию черного пятна. Если ионы Cu^{2+} отсутствуют в растворе, то фракции III и IV собирают вместе.

Фракция III может содержать следующие катионы: Ba^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} и Ag^+ . Фильтрат окрашен в розовый цвет.

В четвертый приемник собирают фракцию IV до полного вытеснения ионов меди; замечают вымывание голубой зоны из колонки. Кроме того, в этот фильтрат собирают еще несколько бесцветных капель раствора, в которых могут содержаться ионы свинца. Таким образом, фракция IV может содержать ионы Cu^{2+} и Pb^{2+} . Фильтрат - голубого цвета.

В пятый приемник собирают фракцию V до полного вымывания ионов Fe^{3+} , промывая колонку 2 н. HNO_3 . Фракция V часто бывает мутной вследствие гидролиза соли железа. Фильтрат перед исследованием подкисляют 2 н. HNO_3 для растворения осадка гидрогеля гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Эта фракция может содержать ионы алюминия, ртути (II), железа (III), хрома и следы висмута (III) и ртути (I).

В шестой приемник, при промывании колонки азотной кислотой собирают фракцию VI, содержащую ионы висмута и ртути (I), (К.М. Ольшанова, 1972). Уместно напомнить, что данный автор имеет богатый опыт работы с сорбентами, особенно на оксиде алюминия. Ею также хорошо изучены свойства данного сорбента, используемого не только для сорбции веществ из водных растворов, но и в качестве катализатора химических реакций.

Напомним методику расчёта валового содержания (например, в твёрдой фазе почвы тяжёлого металла — марганца), используя приём добавок.

Задача. Вычислить массовую долю (%) Mn в почве, если известно, что массу почвы 0,5 г растворили в концентрированных кислотах, а раствор разбавили водой до 200 мл. Отобрали 4 одинаковые (по 50 мл) порции рас-

твору и к каждой добавили равные объемы стандартных растворов марганца, содержащих соответственно в мкг/мл Mn — 0; 2; 4 и 6.

Затем на атомно-абсорбционном спектрофотометре измерили оптическую плотность для линии Mn = 279,48 нм в пламени ацетилен-воздух. Получили ряд значений: 0,225; 0,340; 0,455; 0,570. Найти содержание Mn.

Решение. Принимаем концентрацию исследуемого раствора за C_x . Тогда концентрации других измеряемых растворов будут равны: $C_x/2$; $(C_x/2) + 1$; $(C_x/2) + 2$; $(C_x/2) + 3$ мкг/мл. Строим график: на оси (x) произвольно выбираем точку $C_x/2$ и откладываем в масштабе от нее вправо точки $(C_x/2) + 1$ и т.д. На оси ординат (y) из точки $C_x/2$ откладываем полученные значения оптической плотности. Точки соединяем прямой, которую продлеваем до пересечения с осью x. Это будет точка с 0 концентрации. Длина отрезка по оси (x) $0 - C_x/2 = 2,0$ мкг/мл, следовательно, сама величина $C_x = 4$ мкг/мл.

Теперь можно рассчитать массовую долю Mn в почве по выражению, подставив известные значения:

$$m = \frac{4,0 \cdot 10^{-6} \cdot 200 \cdot 100}{0,5} \cong 0,16\% \text{ или } 160 \text{ мг/100 г. почвы.}$$

2.7. Очистка и выделение свободных органических кислот на ионитах

При изучении масштаба водной миграции (МВМ) водорастворимых органических веществ и их компонентного состава в почвах тайги приходится выделять из сорбентов как собственно кислоты, так и различные по природе и их соли (гетерополярные, комплексные). Количественное определение низкомолекулярных органических кислот (алифатических, ароматических..., фульвокислот) предусматривает, что их кислотные функциональные группы не содержат катионов. Свободные органические кислоты наиболее полно проявляют свои кислотные, аллелопатические и комплексообразующие свойства. Наряду с этим органические вещества, находящиеся в растворе в форме кислот, имеют наиболее реальную молекулярную массу (ММ), которую оценивают в опытах с помощью систематизированной гель-хроматографии. Появление в почвенных растворах ионов железа и кальция способствуют формированию в микроразделах почвы более высокомолекулярных компонентов гумусовых веществ. В почвах тайги специалистами нередко диагностируются ММ на уровне 100 000 и более дальтон. Причем, определение величин ММ ими проводится только на одной колонке с гелем - декстрана Сефадекс G-100 - с высоким порогом разделения. Свободные кислоты, например, щавелевая, лимонная — интенсивно гидролизуют ассоциаты гумусовых веществ до мономеров, которые и являются активными

мигрантами. К тому же в подзолистых почвах наблюдается явный дефицит комплексообразователей – ионов кальция, азота и других. Вообще молекулярную массу любого вещества легко рассчитать самостоятельно и таких некорректных величин молекулярных масс ФК и гуминовых кислот в почвах тайги можно избежать. Еще раз напомним: солевые формы гумусовых веществ имеют значительно большие величины ММ, чем кислотные. И это может свидетельствовать о плохой очистке препаратов гумусовых соединений с помощью диализа, ионообменной сорбции на ионитах, гель-фильтрации.

Рассмотрим очистку и выделение свободной уксусной кислоты из её соли (CH₃COONa) на катионите КУ-2 в H⁺ форме.

Известно, что при пропускании раствора ацетата натрия через колонку с катионитом КУ-2 в H⁺ форме, происходит гидролитическое расщепление соли с выделением эквивалентного количества CH₃COOH по выражению:



Поскольку константа диссоциации уксусной кислоты очень низкая, равная $1,75 \cdot 10^{-5}$, поэтому в правой части уравнения (37) запись кислоты дана в недиссоциированной форме. При фильтрации водного раствора кислота удаляется из колонки и собирается в колбочку для анализа.

Сначала подготовим хроматографическую колонку и сорбент (катионит в H⁺ форме). В качестве колонок наиболее часто применяют стеклянные колонки диаметром 12-15 мм и высотой $h = 120-150$ (300 мм).

Подготовка катионита. Воздушно-сухую навеску катионита помещают в мерный стакан, заливают насыщенным раствором хлорида натрия и выдерживают в течение **24 ч** (вся масса ионита должна находиться под раствором). Через 24 ч раствор удаляют, а ионит отмывают водой декантацией (жидкость сливают после осаждения зерен на дно стакана). Набухший ионит переносят в колонку, в которую предварительно на 1/3 её объема заливают воду, чтобы исключить попадание пузырьков воздуха в пространство между зернами ионита. Обычно катионит занимает половину объема колонки. Необходимо помнить, что над слоем катионита все время должна находиться небольшой слой жидкости – примерно 0,5 см.

Перед использованием любых ионитов их очищают от посторонних примесей (железа, органических веществ) путем обработки в больших химических стаканах (или на крупных фильтрах-воронках в динамике) растворами кислот и щелочей. Для получения определенных солевых форм ионитов проводят промывание навесок ионитов в колонках (или фильтра-воронках № 3) соответствующими растворами солей и щелочей. Способ обработки ионитов выбирают в зависимости от их марки. В рассмотренных здесь работах по разделению ионов будут применяться лишь сильнокислотные катиониты в H⁺ форме и высокоосновные аниониты в Cl⁻ -форме. В связи с этим в

дальнейшем будут приведены способы подготовки ионитов только для указанных случаев [35, 37].

1-й — для удаления из ионитов примесей железа (III) сорбенты промывают раствором HCl. Ионит помещают в колонку и пропускают через нее 2 н. раствор HCl до полного удаления из колонки ионов Fe³⁺ (проба с гексацианоферратом (II) калия). После промывания кислотой уровень жидкости в колонке спускают до верхнего слоя катионита и отмывают катионит от избытка кислоты дистиллированной воды (4-5-ти кратный объем).

2-й — для удаления из катионита органических примесей приливают в колонку 10%-ный раствор NaOH, оставляя его в контакте с катионитом на 30-40 мин. После этого раствор из колонки удаляют, а к иониту прибавляют свежую порцию раствора щелочи. Такую обработку проводят 3-4 раза до исчезновения окраски раствора щелочи.

Контроль чистоты катионита нужно вести не только по цвету фильтрата, но и по его окисляемости. Окисляемость фильтрата должна достигать окисляемости дистиллированной воды. Определение окисляемости следует проводить по методике, представленной в ГОСТе («Иониты»).

После пропускания щелочи катионит долго промывают дистиллированной водой и переводят катионит из натриевой в водородную форму с помощью 0,1 н. раствора HCl.

3-й — для удаления органических примесей из высокоосновного анионита (AB-17) его промывают 4%-ным раствором NaOH, а из среднеосновного анионита (ЭДЭ-10) — 2%-ным раствором соды – Na₂CO₃.

Контроль чистоты анионита проводят по цвету, окисляемости и отрицательной реакции в фильтрате на присутствие Cl⁻ (проба с AgNO₃). Отмывают анионит от избытка щелочи охлажденной прокипяченной дистиллированной водой, не содержащей CO₂, до нейтральной реакции по фенолфталеину. Приготовленный анионит в OH⁻ форме представляет собой высокополимерное основание. Для получения анионита в Cl⁻ форме прежде всего через эту же колонку пропускают 200-250 мл 2М раствора HCl до выравнивания концентраций исходного раствора и вытекающего фильтрата. Отмывку высокоосновного анионита от избытка кислоты проводят водой и этиловым или метиловым спиртом (редко). Переведенный таким образом в Cl⁻ -форму анионит может быть использован для проведения хроматографических разделений простых и сложных ионов. Его хранят в стеклянной банке с притёртой пробкой.

2.8. Регенерация ионообменных синтетических смол

Регенерация катионита [24, 25]. Проводится в динамике: колонку присоединяют к склянке с нижним тубусом (она должна стоять выше колонки) с титрованным 2 н. раствором HCl. Открывают кран хроматографической колонки (и зажим тубуса) и пропускают раствор десорбента через смолу со скоростью 1 мл/мин. Регенерацию заканчивают, когда концентрация HCl в элюате будет равна исходной концентрации C_{исх}. Затем катионит отмывают

от кислоты и, в частности, от хлорид ионов: реакция с AgNO_3 и по индикатору метиловому оранжевому. При желтой окраске — КУ-2, полностью отмытый от кислоты. В такой форме катионит и используют для опытов.

Регенерация анионита. Перевод анионита в Cl^- форму проводят также раствором 2 н. HCl в динамике. Завершают регенерацию, когда концентрация ионов Cl^- в элюате будет равна аналогичной в исходном растворе. Cl^- ионы определяют меркурометрическим методом (А.П. Крешков, 1976). Затем анионит отмывают от избытка кислоты дистиллированной водой (не содержащей CO_2) или этиловым спиртом. На этом процесс подготовки смолы завершается. Отметим, что сорбция ряда катионов на анионите АВ-17 в Cl^- форме протекает за счет реакций комплексообразования (например ионов Zn^{2+} с ионами $\text{Cl}^- \rightarrow [\text{ZnCl}_4]^{2-}$ и сорбции. При последующем промывании колонки водой эти комплексы Zn разрушаются, а катионы Zn^{2+} перемещаются в элюат.

Аниониты можно регенерировать и переводить в другие формы — нитратные, фосфатные, оксалатные, цитратные, фульватные, сульфатные, в зависимости от цели исследований. Это очень интересный прием.

После подготовки колонки и смолы приступают к приготовлению водного раствора ацетата натрия: отвешивают 2 г кристаллогидрата CH_3COONa и переносят аккуратно в колбу на 50 мл, доводя объем водой до метки. После перемешивания 10 мл полученного раствора пропускают через колонку с катионитом КУ-2 в H^+ форме (~ 10 г сорбента) со скоростью 1 мл/мин.

При фильтрации щелочного раствора CH_3COONa (рН раствора 8,4) происходит диссоциация соли и образование молекул CH_3COOH . Последнюю (уксусную кислоту) вымывают из колонки дистиллированной водой до нейтральной реакции элюата (реакция и индикатором метиловым оранжевым). Фильтрат и промывные воды объединяют в колбу на 100 мл, доводят водой до метки. Отбирают 10 мл фильтрата и титруют 0,05 н. раствором NaOH с фенолфталеином (2-3 капли). Содержание CH_3COOH рассчитывают в мг на 1 л раствора по выражению:

$$C = \frac{N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot 1000 \cdot \mathcal{E}_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{V_{\text{титр.}}} \quad (38)$$

где: N_{NaOH} — нормальность NaOH ;

V_{NaOH} — объем щелочи, мл,

$\mathcal{E}_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ — эквивалент уксусной кислоты, равный ее молекулярной массе (ммоль),

1000 — пересчет на 1 л,

$V_{\text{титр.}}$ — объем раствора, взятого для титрования (мл).

Примерно такие же процессы протекают и в сорбционных лизиметрах, если в них заложены слои ионообменных смол и чистого песка.

2.9. Сорбция органической кислоты из водного раствора на активированном угле

При изучении компонентного состава и свойств ВОВ в таёжных ландшафтах с помощью МСЛ необходимо располагать информацией о ёмкости сорбента по отношению к сорбату. Одним из уникальных, хорошо изученных и доступных сорбентов для этих целей является активированный уголь. Лучше использовать низкозольный уголь марки «карболен» или БАУ (древесный активированный уголь для хроматографии). Высокозольные угли (например, БАУ) также эффективны при сорбции ВОВ из природных почвенных растворов, лизиметрических и речных вод в кислом интервале рН. Но компоненты ВОВ с кислотными свойствами, весьма активно сорбируясь частицами такого угля, способствуют мобилизации в раствор некоторой массы зольных элементов — Fe, Ca, Si, которые влияют на соотношение компонентов в составе ВОВ и их свойства. В частности, увеличивают их молекулярную массу ВОВ и долю фульвокислот. Ёмкость сорбента узнают, изучая форму и подъем изотермы сорбции, сопоставив полученные результаты опытов с математическими формулами Ир. Лэнгмюра, Фрейндлиха, Генри, БЭТ; анализ изотерм можно провести и с их линейными выражениями (И.М. Яшин, 1972, 1974) – [64].

Цель работы: исследование зависимости сорбции органической кислоты (уксусной, щавелевой, лимонной, янтарной, фумаровой..., фульвокислот, выделенных препаративно из гор. В_н подзола) на активированном угле от её концентрации в динамике (или статике – в колбочках). Используется метод переменных концентраций, другие параметры не изменяются.

Задача опыта: построение графика изотермы сорбции в координатах: по оси (x) – равновесная концентрация C_p, по оси (y) – величина удельной сорбции кислоты (мг/г); проверка приложимости уравнений Фрейндлиха и Ир. Лэнгмюра к полученным эмпирическим данным.

Теория вопроса

Снятие изотермы сорбции органической кислоты на активированном угле проводится методом переменных концентраций, в динамике. При этом величина сорбции (при m_{угля} = const) зависит от концентрации исходного раствора. Если концентрация кислоты выражена в моль/л, то количество её молей, поглощённое на 1 г сорбента, можно найти по выражению:

$$m/g = (C_0 - C_p) \cdot V/1000 \quad (39)$$

где: g — использованная в опыте масса угля (г),

m — количество поглощенных молей кислоты,

C₀ и C_p — соответственно исходная и равновесная концентрации кислоты в растворе, моль/л; последнюю откладывают на оси «х»,

V — объем раствора, прошедшего через колонку мл),
1000 — для расчета ммольей.

Величины m/g откладывают на оси «у».

В ряде случаев при сорбционном взаимодействии можно допустить проявление конкуренции растворенного вещества и растворителя и объяснить этим непрерывное возрастание емкости поглощения при увеличении концентрации раствора. Подобная зависимость выражается эмпирической формулой Фрейндлиха:

$$m/g = kC_p^{1/n} \quad (40)$$

где m/g — сорбция, моль/г; C_p — равновесная концентрация, моль/л; k и $1/n$ — эмпирические константы, определяемые на графике прямой линии, полученной логарифмированием уравнения Фрейндлиха:

$$\lg m/g = \lg k + 1/n \lg C_p \quad (41)$$

Восстановив перпендикуляр из точки, равной единице на оси (x), до пересечения с прямой и, экстраполируя его на ось (y), получим искомые значения констант: $1/n - \operatorname{tg} \alpha$, а k — характеризует сорбируемость кислоты углём. Величина $1/n$ обуславливает степень отклонения кривой $m/g = f(C_o)$ от линейного вида. Указанная исходная кривая в координатах: $m/g - C_p$ и является изотермой сорбции. Если 3-4 реальных значений величин сорбции удовлетворительно ложатся вблизи кривой, то это означает, что в области средних и высоких концентраций кислоты сорбция сопровождается, по всей вероятности, формированием полимолекулярных слоёв молекул органической кислоты на частицах активированного угля.

Другая точка зрения на механизм сорбции слабо диссоциирующих молекул веществ предложена Ир. Лэнгмюром. По мнению автора, сорбционное насыщение поверхности сорбента (активированного угля при молекулярной сорбции веществ) ограничено заполнением в основном активных центров частиц поглотителей; каждый такой центр обладает лишь мономолекулярной сферой действия. При увеличении концентрации исходного раствора сорбция возрастает лишь до известного предела — сорбционного насыщения, когда устанавливается равновесие между массой сорбата (сорбируемого вещества) в растворе и в сорбенте. Изотерма сорбции «выходит» на плато. Дальнейшее увеличение концентрации изучаемого вещества $C_{исх}$ в растворе уже не изменяет величину сорбции и не сказывается на форме кривой.

По мере вытекания изучаемого раствора из колонки следят за появлением в фильтрате кислоты. В начале опыта из колонки вытекает чистый растворитель (вода). Объем вытекающего из колонки чистого растворителя до проскока органической кислоты, т.е. удерживаемый объем V_R , будет зависеть от концентрации исходного раствора согласно формуле:

$$V_R = \frac{a}{c} \quad (42)$$

где: a — величина адсорбции кислоты на угле (мг/г),

c — исходная концентрация кислоты в растворе (мг/л).

Величину удельного удерживаемого объема $V_{R,m}^o$ для каждой колонки рассчитывают по формуле:

$$V_{R,m}^o = \frac{V_R}{m} \quad (43)$$

где: m — масса адсорбента в колонке, г;

V_R — объем фильтрата до проскока кислоты (мл).

Зная исходную концентрацию кислоты в растворе c и значение V_R для каждой концентрации по формуле $V_R = \frac{a}{c}$ рассчитывают величину адсорбции $a = c \cdot V_R$ (моль/г). Чаще используют размерность ммоль/г сорбента. Рассмотрим порядок выполнения работы.

Ход аналитической работы. Готовят хроматографические колонки и исходный (маточный) раствор органической кислоты (1 н.). 1,0 н. Фульвокислоты выделяют из гор. В_h песчаного подзола (здесь содержится наибольшая масса нативных солей фульвокислот 2,8-4,2% и более, связанных с ионами Fe(III) и Al³⁺) 0,1 н. водным раствором H₂SO₄ с последующей их сорбцией на активированном угле. Отмывают ФК прямо на сорбенте 0,1 н. H₂SO₄ от ионов Fe³⁺. Десорбцию молекул ФК из массы угля проводят сначала 90%-м водным ацетоном и водой (эти фильтраты объединяют), а затем 1%-м водным NH₄OH до обесцвечивания элюата. И ацетон, и аммиак полностью удаляются на водяной бане из аликвота (100 мл) при температуре не выше 40° С, используемого для анализа. Дополнительно фульваты очищают от катионов и анионов с помощью ионитов, получая низкозольные препараты фульвокислот. Эти препараты в дальнейшем используют для экологических опытов. Затем колонку с углем регенерируют: сначала пропускают 2-5% раствор NH₄OH, дистиллированную воду, а затем 2-3 суток уголь отмывают от ионов Fe³⁺ 0,5 н. H₂SO₄. Избыток минеральной кислоты удаляют водой (качественная реакция с раствором BaCl₂).

Подготовка угля к опыту. Активированный уголь марки БАУ (или ОУ, «Карболен») измельчают в фарфоровой ступке, просеивают на сите № 0,5 мм (с крышкой) и отбирают фракцию не проходящую через сито 0,25 мм. Уголь отмывают от пыли и высушивают в сушильном шкафу при $t^o \sim 105^oC$. На технических весах взвешивают 5 навесок по 10-20 г угля и каждую его порцию засыпают в стеклянные колонки с краном. В нижнюю часть колонки помещают кружок из капрона или небольшой тампон из ваты. Колонки укрепляют на штативах строго вертикально. Промывают уголь 0,1 н. H₂SO₄ (по 25 мл) и отмывают от избытка H₂SO₄. Готовят рабочие растворы органической кислоты (мг/л): 5,0; 10; 20; 50; 100 (для CH₃COOH — 0,005; 0,01; 0,02; 0,05; 0,1 и 0,15 н.). Колонки и колбы нумеруют [19].

Открывают краны колонок и следят за тем, во-первых, чтобы над столбиком сорбента постоянно находился слой раствора не менее 0,5 см, и во-вторых, чтобы в слое угля не образовывались воздушные пробки (пузырьки) из-за прерывания фильтрации. В каждую колонку приливают раствор органической кислоты в соответствии с № склянок (элюатов) и колонок.

Скорость фильтрации — 1 мл/мин. В первых порциях элюата отмечают появление кислоты в каждой колонке (с кончика края колонки берут каплю и переносят на индикаторную бумагу). Отмечают объем растворителя для 5 колонок до проскока кислоты (завершение сорбции): прибавление раствора в колонки заканчивают. Рассчитывают величину V^o_R :

$$V^o_R = V_R/m \quad (44)$$

По формуле $V^o_R = V_R/C_p$ рассчитывают удельную величину сорбции кислоты активированным углем (а). По полученным данным строят график изотермы сорбции, принимая, что $a = f(C_p)$. Взяв их обратные величины, строят график прямой линии изотермы сорбции в координатах $1/a$ (ось у) — $1/C_p$ (ось х). По экспериментальным данным на графике находят константы a_{\max} и b в уравнении Лэнгмюра $a = a_{\max} \cdot (b \cdot C_p / 1 + b \cdot C_p)$, если опытные значения сорбции удовлетворительно ложатся на график прямой линии. Все полученные данные заносят в табл. 3 (в рабочую тетрадь).

Таблица 3

Сорбция органической кислоты активированным углем БАУ

№ колонки	Масса сорбента, г	Концентрация растворов, г·экв/см ³	Объем фильтра до проскока V_R , см ³	Удельный удерживаемый объем V^o_R , см ³ /г	Удельная сорбция а, г·экв/г (мг/г)	Для уравнения Лэнгмюра		Для уравнения Фрейндлиха	
						$1/C_p$	$1/a$	$\lg C_p$	$\lg k$
1	езде	0,01							
2	по	0,02							
3	20 г	0,05							
4		0,10							
5		0,15 н.							

Количество органической кислоты в элюатах из-под сорбционных колонок рассчитывают по выражению:

$$M = \frac{V_{NaOH} \cdot n \cdot V_o}{V_{ал} \cdot m} \quad (45)$$

где: V_{NaOH} и n . — объем (мл) и концентрация раствора NaOH, используется при титровании (n .);

$V_{ал}$ — объем аликвоты (10-20 мл), взятого для титрования (мл),

m — масса сорбента (г),

V_o — общий объем кислоты, пропущенный через колонку с сорбентом (мл).

Параллельно оттитровывают щелочным раствором аликвоты исходных концентраций органической кислоты.

Количество поглощенной углем органической кислоты можно также рассчитать по формуле:

$$M = \frac{(V_1 - V_2) \cdot n \cdot V_o}{V_{ал} \cdot m} \quad (46)$$

где: V_1 и V_2 — объемы растворов NaOH, пошедшие на титрование соответственно аликвот (по 10 мл) анализируемого и исходного растворов органической кислоты,

V_o — общий объем кислоты, пропущенный через колонку с сорбентом (мл),

$V_{ал}$ — объем аликвота (мл) для титрования,

m — масса угля в колонке (г),

n — нормальность (или иная концентрация) раствора органической кислоты в вариантах опыта.

Напомним, используемые в аналитических опытах растворы, имеют разные концентрации веществ. Знать единицы концентраций веществ очень важно.

3.0. Единицы концентрации веществ

Среди единиц концентраций следует отметить массовую долю, выражающую отношение массы компонента системы к общей массе изучаемой системы. Результаты анализа выражают в процентах (% — сотая доля), промиллях (тысячная доля, ‰ или ppt), в миллионных долях (млн.⁻¹; в англоязычной специальной литературе известна как величина ppm — parts pro million). Величина мг/кг соответствует 1 ppm.

Основной единицей количества вещества в международной системе единиц СИ является моль. Соответствующими дробными единицами моля 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-6} являются децимоль (дмоль), сантимоль (смоль), миллимоль (ммоль) и микромоль (мкмоль).

Количество вещества обозначают символом «n». Так, количество вещества ионов SO_4^{2-} записывают как n (SO_4^{2-}).

Символом M обозначают молярную массу вещества, рассматриваемую как масса, отнесённая к количеству вещества. Единицей молярной массы является кг·моль⁻¹, а также г·моль⁻¹, г·моль⁻¹.

Например, для кальция молярная масса равна $M(Ca^{2+}) = 40,08$ г·моль⁻¹; $M(Ca^{2+}) = 0,04008$ г·ммоль⁻¹; а миллимоль-эквивалент кальция равен $M(1/2Ca^{2+}) = 0,02004$ г·ммоль⁻¹.

Выражение «молярная концентрация» (число молей растворенного вещества, деленное на объем раствора) в виде символа «C» для серной кислоты

соответствует выражению $C(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. А $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ соответствует $0,1 \text{ М H}_2\text{SO}_4$.

Для перехода от количества вещества (моль) к его массе (кг, г ...), необходимо число молей изучаемого вещества умножить на величину его молярной массы. Так, если в растворе имеется $50 \text{ ммоль SO}_4^{2-}$ ионов (а молярная масса SO_4^{2-} равна 96 г/моль или $0,096 \text{ г} \cdot \text{ммоль}^{-1}$), то умножив M на C , получим массу (m): $50 \text{ ммоль} \cdot 0,096 \text{ г/моль} = 4,80 \text{ г}$ ионов SO_4^{2-} в 1 кг раствора.

3.1. Кинетика сорбции алифатических карбоновых кислот

Введение

В работе исследуют влияние концентрации алифатических органических кислот на величину сорбции при постоянных температуре, количестве сорбента и переменных значениях времени взаимодействия сорбента с сорбатом. Для исследования используют водные растворы карбоновых кислот, например щавелевой, янтарной, малеиновой, глутаровой и др. Величина сорбции при достижении адсорбционного равновесия устанавливается методом измерения электрической проводимости растворов по времени.

Напомним, что данная величина характеризуется удельной и эквивалентной проводимостью. Электрическое сопротивление проводника (R) связано с удельным сопротивлением (ρ) выражением:

$$R = \rho \cdot l/S \quad (47)$$

где: l — длина проводника (см);

S — площадь поперечного сечения проводника (см^2);

ρ — удельное сопротивление проводника.

Удельная электрическая проводимость k — величина, обратная удельному сопротивлению $k = 1/\rho$. Из уравнения (47) следует:

$$k = 1/\rho = (1/R) \cdot (l/S) \quad (48)$$

Единицей измерения удельной электрической проводимости в физике является $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ или См/м (читается — сименс на метр) в почвоведении. Поскольку растворы электролитов (как и другие проводники) подчиняются закону Ома: $R = V/I$, то $k = (I/V) \cdot (l/S)$. Напомним, что удельная электрическая проводимость раствора — это электрическая проводимость раствора, заключенного между 2-мя параллельными электродами при $S = 1 \text{ см}^2$ на расстоянии 1 см один от другого.

Эквивалентная электрическая проводимость представляет собой электрическую проводимость некоторого объема электролита, содержащего 1 г-экв. растворенного вещества и находящегося между двумя параллельными электродами, расположенными на расстоянии 1 см друг от друга. Единицей из-

мерения эквивалентной электрической проводимости является $\text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}$ или $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{г} / \text{экв.} / \text{см}^2$. Выражается формулой:

$$\Lambda_v = \kappa \cdot V \quad (49)$$

где V — разведение, объем раствора (мл), содержащего 1 г-экв. растворенного вещества. Или то же выражение, но через концентрацию:

$$\Lambda_v = \kappa / c \quad (50)$$

Последовательность выполнения работы:

- 1) Определить константу прибора (см. ниже),
- 2) Установить зависимость удельной электрической проводимости раствора органической кислоты (сорбат) от разведения (концентрации). Удельную электрическую проводимость раствора измерить не менее, чем при 8-10 разведениях,
- 3) Построить калибровочный график зависимости удельной электрической проводимости от концентрации сорбата. График использовать для определения равновесных концентраций сорбата при сорбции кислот,
- 4) Константа моста Кольрауша. Для определения константы прибора (ϕ) применяют стандартные растворы, удельные электрические проводимости которых известны для широкого диапазона температур. К стандартным растворам относится 0,02 н. КСl. Данным раствором ополоснуть стакан с введенными в него электродами, налить 50 мл этого раствора, термостатировать и измерить на компенсационной схеме сопротивление раствора. При измерении следует подобрать три значения сопротивления R_m (например, 100, 200, 300 Ом), при которых точка компенсации находится в средней части шкалы реохорда, и для каждого значения R_m рассчитать R_x . Расхождение между параллельными измерениями не должно превышать 2-3 Ом. Константу прибора вычислить по уравнению:

$$\phi = \kappa_{\text{табл}} \cdot R_x(\text{ср.}) \quad (51)$$

- 5) Изучить кинетику сорбции органической кислоты на активированном угле из водного раствора данной концентрации измерением удельной электрической проводимости, при разных (30 с, 1 мин, 5 мин, 15 мин, 30 мин) интервалах времени. На основе экспериментальных данных рассчитать постоянные параметры изотерм сорбции Лэнгмюра и Фрейндлиха,
- 6) Адсорбционное равновесие изучить методом измерения электрической проводимости растворов кислоты на обычных компенсационных схемах, используя для этого открытые схемы с барабанным реохордом.

Ход работы.

В термостатированную ячейку, тщательно вымытую дистиллированной водой, налить 50 мл исследуемого раствора кислоты, погрузить в нее платиновые электроды, установить на контактном термометре термостата заданную

температуру и выдержать ячейку в заданном температурном режиме не менее 10 мин при непрерывном перемешивании при помощи магнитной мешалки. Электроды подключить к схеме измерения и измерить сопротивление раствора. Последовательность разбавления провести (не менее 8 раз), отбирая 25 мл раствора пипеткой и этой же пипеткой, не ополаскивая ее, добавить 25 мл дистиллированной воды той же температуры. Хорошо перемешать раствор и измерить его сопротивление, которое пересчитать на удельную электрическую проводимость $\kappa = \varphi/R$. Полученные значения удельной электрической проводимости в зависимости от концентрации раствора нанести на график: $\kappa = f(c)$.

Изучение сорбционного равновесия нужно провести в той же термостатированной ячейке и при тех же условиях. После того как в растворе установится заданная температура, следует измерить еще раз сопротивление и проверить его по калибровочному графику, внося соответствующие исправления. Затем в бюксе с крышкой быстро взвесить 0,5 г активированного угля и всыпать его в исследуемый раствор; при непрерывном перемешивании измерить сопротивление через определенные промежутки времени (30 с, 1 мин, 5 мин...). Время отмечать по секундомеру. Постоянство значений сопротивления на реохорде Р-38 указывает на достижение сорбционного равновесия в растворе данной концентрации. Подобные измерения провести для трех-четырех концентраций при постоянной температуре. Полученные сопротивления пересчитать на удельную электрическую проводимость раствора и по калибровочному графику $\kappa = f(c)$ определить равновесные концентрации C_p сорбата.

Зная исходную концентрацию вещества в растворе C_0 , его начальный объем V_0 и количество сорбента g , рассчитать количество сорбированного вещества A в моль/г по формуле: $A = (c_0 - c_{равн})/(1000 g)$. Полученные значения нанести на график $A = f(c_{равн})$ и охарактеризовать с помощью уравнения Ленгмюра. Рассчитать постоянные A_{max} и b . Результаты опыта занесены в табл. 4 и 5.

Таблица 4

Зависимость удельной электрической проводимости (при сорбции) от концентрации

Время, с	R_1 , Ом	κ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	C_0 , ммоль/л	C_p , ммоль/л	A , ммоль/г	1/A	1/ C_p

Таблица 5

Константы сорбционного процесса (кинетика поглощения органической кислоты активированным углем)

Органическая кислота, $C_{исх}$, моль/л	Сорбент	A_{max}	Константа сорбционного равновесия, b	Время (t) установления сорбционного равновесия

Глава 3. Математическая обработка результатов опытов

Это очень важный этап аналитической диагностики веществ [67]. Вначале предусматривается оценка типа распределения погрешностей (нормальное, логнормальное, Вейбулла). Если кривая плотности нормального распределения симметрична, т.е. подчиняется закону распределения случайных величин Гаусса, то далее можно использовать известную формулу:

$\bar{x} = \sum x_i / n$, где \bar{x} — число измерений; x_i — значение отдельного измерения. Важными характеристиками среднего значения \bar{x} являются дисперсия $\delta^2 = \sum (x_i - \bar{x})^2 / n - 1$ и коэффициент вариации $V = \sigma / \bar{x} \cdot 100$. Дисперсия отражает однородность изменений. Однако при наличии в той или иной природной системе (почве, водах) органических лигандов и ионов переходных металлов возможно периодическое изменение концентраций, например рН ионов тяжелых металлов; а дисперсия признака может стать явно неоднородной. Поэтому только математическая диагностика случайных ошибок на основе вариационной статистики в экологии, почвоведении уже недостаточна. Для проведения опытов с заданной точностью ($\Delta = \sigma_o / \bar{x}$, σ_o — среднеарифметическое значение среднеквадратичного отклонения σ равно $\sigma_o = \sigma / \sqrt{n}$) и достоверностью следует знать некое минимальное число измерений (52):

$$N_{\min} = \sigma^2 \cdot t^2 / \sigma_o^2 = K_v^2 \cdot t^2 / \Delta^2, \quad (52)$$

где: K_v — коэффициент вариации, устанавливается в рекогносцировочных опытах; %;

Δ — точность задается наблюдателем, но не должна быть выше, чем у прибора, например 3%;

t — критерий Стьюдента, берется из таблиц — при 0,95, $n = 5$,

$t = 2,77$.

Тогда $N_{\min} = 15^2 \cdot 2,77^2 / 7^2 = 39$.

Отсюда следует, что чем переменнее значение признака, в почве тем большее число измерений предстоит совершить, чтобы достичь тех параметров точности и достоверности, которые исходно были определены исследователем. В статистике есть один из приемов оценки грубых ошибок аналитических опытов; это так называемое «правило трех сигм» (3σ)⁴. По мнению авторов данной методики, разброс случайных величин от их среднего значения \bar{x} не должен превышать $x_{\max} = \bar{x} \pm 3\sigma$. Для лабораторных опытов, в которых не изменяются масса и энергия веществ, подобная шкала оценки ошибок измерений приемлема. Для нативных экосистем и их компонентов, где непрерывно изменяется масса и энергия веществ, рассматриваемый подход некорректен из-за неоднородности выборки. Проиллюстрируем это на примере изучения выноса ВОВ из гор. A_o — лесной экосистемы.

⁴ Для однородной выборки.

Вследствие заметной дифференциации в пространстве и времени запасов лесной подстилки вынос ВОВ существенно различается в разных точках пространства. Реальные значения выноса, полученные методом сорбционных лизиметров, например, для биогеоценоза подзоны южной тайги составляют: 48; 32, 71; 29 и 80 г/м²·год⁻¹. Тогда $\bar{x} = 52$ г/см²·год⁻¹, а среднеквадратичное отклонение $\sigma = 22,9$ г/м²·год⁻¹. Полная запись величины выноса ВОВ из гор. А₀ составит $x = \bar{x} \pm \sigma = 52 \pm 22,9$ г/м²·год⁻¹. То есть эти данные не подчиняются правилу $\bar{x} \geq 3\sigma$. С математической точки зрения значения 80 и 71 нужно признать как грубые промахи. С экологической позиции любые величины интересны и требуют индивидуального осмысления. И значения 80 и 71 г/м²·год⁻¹, это вполне очевидно, следует оставить, поскольку они отражают генетические черты функционирования фитоценозов. Более правильно масштаб миграции ВОВ в данной точке пространства следует представить в виде (53):

$$x = (m_{\max} - m_{\min}): \bar{x} = (80-29):52 \text{ г/м}^2 \cdot \text{год}^{-1} \quad (53)$$

где 52 — средняя величина масштаба миграции $C_{\text{орг}}$ ВОВ.

Экспериментальные данные следует оценить по уровню их достоверности. Проиллюстрируем это примером.

Допустим, в 1-м варианте полевого опыта масштаб выноса $C_{\text{орг}}$ ВОВ из гор. А₀ в еловом лесу Подмосковья составил $m_1 = 20(\bar{x}) \pm 0,5(\sigma)$; во втором — $m_2 = 23 \pm 0,6$. Прирост масштаба миграции равен 15%. Он относительно мал и его следует уточнить на основе достоверности по условию $\bar{x}/\sigma_1 \geq 3$. В данном случае проверяется значимость разницы 2-х средних величин $m_1 - m_2 = 3$. Средняя ошибка полевого опыта по выносу ВОВ (54):

$$\sigma_o = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2} = \sqrt{0,5^2 + 0,6^2} = 0,78 \text{ г/м}^2 \cdot \text{год}^{-1} \quad (54)$$

Поэтому $(m_1 - m_2) / \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2} = 3,0/0,78 = 3,85$, а $3,85 > 3$, следовательно, выявленный прирост масштаба миграции ВОВ в близлежащем слое лесной подстилки А₀ однородного фитоценоза Подмосковья является достоверным.

Важно помнить и о контроле размерностей изучаемых величин, который сводится к тому, что приравниваться и складываться могут только величины одинаковой размерности. Степень точности вычислений должна соответствовать степени точности исходных (добытых в эксперименте) фактических данных, сообразуясь с точностью использованного метода анализа.

В принципе следует стремиться к использованию доступных и не дорогих методов анализа: объемного, весового и фотоэлектроколориметрии. При изучении миграции веществ в почвах Подмосковья использованы методы хроматографии, лизиметрии. К их рассмотрению мы и переходим.

Глава 4. Применение хроматографии при мониторинге почв

Ранее было отмечено, что при мониторинге почв и компонентов ландшафтов приходится сталкиваться с аналитической диагностикой сложных по составу и свойствам смесей веществ (и химических элементов). Поэтому специалисты давно обратили внимание на простой и эффективный метод хроматографии для выделения индивидуальных (простых по составу) веществ и химических элементов с целью их более успешной диагностики. При мониторинге загрязнения почв наиболее целесообразным является сочетание хроматографии и лизиметрических методов. Конструктивно это выразилось в разработке и усовершенствовании метода сорбционных лизиметров (МСЛ) – И.С. Кауричев и Е.М. Ноздрунова (1961); И.М. Яшин (1974, 1993, 2010, 2012). Наряду с этим была оформлена технология набивки сорбционных колонок, их установки в профиль почвы, а также разработана аналитическая схема диагностики мигрантов. Достоинства метода хроматографии общеизвестны. Каковы достоинства лизиметрического метода?

Лизиметрический метод также давно используется почвоведомы, агрохимиками, экологами и другими специалистами. Главное достоинство метода – получение фактической информации в реальных почвенно-геохимических ландшафтах. Особенно эффективно применение лизиметрии при изучении современных процессов почвообразования, оценке кислотности почв, миграции веществ (продуктов почвообразования, экотоксикантов), а также при диагностике степени химического загрязнения почвенного покрова углеводородами нефти, тяжелыми металлами, антигололедными компонентами. Гидрологи применяют лизиметрические устройства, предназначенные для оценки водного баланса почв и грунтов, дополняя их тензиометрами. Почвоведов и экологов больше интересуют миграционные формы продуктов почвообразования и экотоксикантов. Накопленный опыт показывает, что эффективность лизиметрического метода существенно возрастает при его сочетании с хроматографией (сорбционные лизиметры) и радиоактивными индикаторами (Сборник трудов «Лизиметры в почвенных исследованиях». МГУ. 1998).

Основные положения, определяющие сущность метода сорбционных лизиметров (МСЛ), обстоятельно рассмотрены в работах И.М. Яшина (1973, 1986, 1993, 2003). Ключевыми из них являются: 1) конструктивные особенности используемых сорбционных лизиметров; 2) сорбенты, применяемые при решении конкретных экспериментальных задач; 3) методы фракционирования компонентов ВОВ и органно-минеральных комплексов, сорбированных тем или иным (иными) сорбентами; 4) идентификация индивидуальных органических веществ в растворах соответствующими методами; 5) расчет величин масштаба миграции веществ, коэффициентов мобилизации и водной миграции.

Ниже рассматриваются основные аспекты МСЛ и колонки со стационарными (не меняющимися в процессе опыта) слоями чистых поглотителей.

4.1. Метод и конструкции сорбционных лизиметров

Известно, что при сорбции веществ форма и устройство сорбционных колонок не имеют решающего значения; основным фактором здесь является природа используемого сорбента. В принципе можно использовать любые мелкораздробленные вещества, обладающие высокой активностью и сорбционной емкостью, с обратимым характером поглощения изучаемых соединений почвенного раствора [15].



Рис. 2 Профиль дерново-подзола контактно-глееватого на двучленах в сосняке сложном ЛОД РГАУ-МСХА отличается «пальчатой» миграцией веществ на контакте смены пород и трансформацией иллювиально-железистого горизонта ВОВ (фото И.М. Яшина, 2012).

На рис. 3 (I, II, III, IV) представлены некоторые конструкции сорбционных лизиметров, используемые для учета форм, масштаба миграции и конвективного переноса веществ в насыщенной влагой почвенном профиле. Движущей силой инфильтрации почвенных растворов в данном случае является гидравлический градиент : потеря напора лизиметрической воды на единицу пути.

Нужно учитывать преимущественные пути переноса мигрантов в профиле, связанные с пространственной неоднородностью сложения и свойств горизонтов почвы. Реальное нисходящее передвижение почвенных растворов заметно отличается от идеального, рассчитанного по уравнению Дарси. Это связано с наличием своеобразных «тяжей», водных каналов, «пальцевидных потоковых структур» и нестабильностью фронта увлажнения (рис.2).

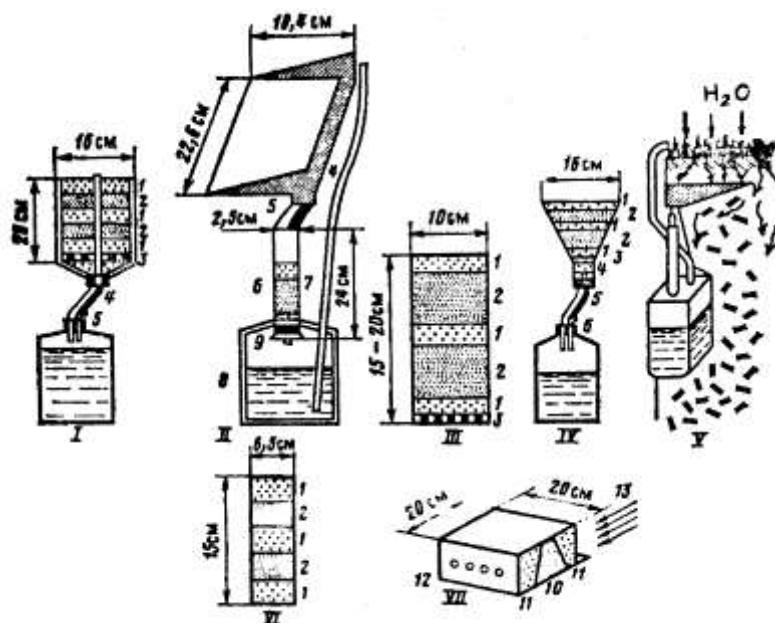


Рис.3. Сорбционные лизиметры. Конструкции I, II, III, IV для сорбции водорастворимых веществ с нисходящим током почвенной влаги; V — расположение лизиметрической колонки (конструкции II, предложенная И.М. Яшиным, 1972) в профиле почвы, VI — колонка для сорбции веществ с **восходящим током** почвенной влаги, VII — плексигласовая лизиметрическая колонка для сорбции водорастворимых веществ при боковом внутрпочвенном стоке:

1 — прослой песка (2-2,5 см); 2 — сорбент; 3 — дренаж (слой битого стекла 1,5 см и слой кварцевого песка 3 см); 4 — плоский лизиметр Шиловой (покрытый эпоксидной смолой); 5 — толстостенный шланг, соединяющий лизиметр с сорбционной колонкой; 6 — сорбционная трубка; 7 — вакуумный шланг для откачки воды; 8 — приемник почвенных вод; 9 — резиновая пробка с выводной стеклянной трубкой; 10 — прослой песка; 11 — слой сорбента; 12 — отверстия в задней стенке для выхода растворов, прошедших через слой сорбента (Al_2O_3); 13 — направление движения бокового внутрпочвенного стока (И.М. Яшин, 1973).

В конструкциях сорбционных лизиметров I и IV раньше применялись парафинированные цветочные горшки и стеклянные воронки, а впоследствии прочные пластмассовые колонки (в нежестких колонках при транспортировке слои сорбентов и песка могут нарушаться, а при установке в профиль почвы — деформироваться, ухудшая фильтрацию и сорбцию). В пробке, соединяющей колонку с приемным сосудом, просверливаются два отверстия: одно для связи с атмосферой через шланг, закрываемый тампоном из инертного материала, второе — для выхода в сорбционную колонку. Для этого обычно используются вакуумные шланги.

Конструкции I и IV могут иметь «жесткое» сочленение с приемным сосудом, при этом установка их в почвенный профиль, как правило, более продолжительная по времени и более кропотливая, в сравнении с колонками. Конструкции VI и VII предложены А.А. Кашанским (1972) для изучения миграции веществ с восходящим (капиллярно-диффузионным) и боковым потоками почвенной влаги. Здесь пока очень мало информации.



Рис. 4 Установка сорбционных лизиметров в профиле глееподзолистой почвы заповедника «Малые Корелы» Архангельской области (фото И.М. Яшина, 2003).

Прием избирательного концентрирования некоторых химических соединений сорбентами без их размещения в колонках (использовались полиэтиленовые пакеты) применялся А.Д. Фокиным и Л.О. Карпачевским. А.Д. Фокиным, например, исследовался поверхностный поток веществ (в частности, ВОВ, ионов железа) в таежном биогеоценозе. С этой целью применялись пластмассовые плоские кюветы со слоем активированного угля, который после опытов и анализировался. Установлена своеобразная экологическая роль наземного мохово-лишайникового покрова, развитого на подзолистых почвах, в избирательном поглощении одних (фосфор) и транзите других (железо) химических элементов.

Недостатки плоских лизиметров, используемых для сбора внутрипочвенной гравитационной влаги: 1. неудобства, связанные с транспортировкой и

анализом в лаборатории больших масс природных растворов; 2. увеличение погрешности химических анализов вследствие низких концентраций веществ в составе лизиметрических вод; 3. компоненты ВОВ и органоминеральные соединения, накапливающиеся в приемных бутылках (специальных почвенных «аквариумах»), со временем претерпевают глубокую трансформацию с участием анаэробных микроорганизмов. Наблюдается формирование гетерогенных коллоидных систем различного состава и устойчивости (в частности, сгустков, оседающих на дно и стенки бутылей), уменьшение концентрации и состава ВОВ, резкое изменение величины рН с 4,5 до 7,8 (8,2) и повышение концентрации угольной кислоты (при откачке такая вода напоминает «шипучку», что наблюдалось в установленных нами лизиметрах на стационаре заповедника «Кивач» Карелии в 1967 г.- И.Я.); 4. химические соединения, находящиеся длительное время в анаэробной водной системе, не отражают в полной мере ни состав, свойства ВОВ, ни особенности органоминеральных соединений. В водной среде нет почвенных минералов, играющих роль стационарной сорбционной матрицы.



Рис. 5 Установка сорбционных лизиметров дипломницей Наумовой Еленой в профиле подзола контактно-глеяватого на двучленах: вырубка в таежном лесопарке Петрозаводска – ул. Университетская (фото Яшина И.М., 2009).

Избежать указанных методических недостатков стало возможным благодаря нетрадиционному подходу к лизиметрическому методу исследования, в котором долго господствовал сугубо гидрологический подход: лизиметрические сосуды, как правило, заполнялись гравием, речным песком, почвенным мелкоземом, породой и в них изучались процессы водообмена, инфильтрация воды и растворенных в ней ионов удобрений. В известной мере, прототипом МСЛ служит сама почва, поглощающая вещества и элементы и

фракционирующая при фильтрации водных растворов в профиле те или иные сложные смеси соединений. Причем, величина сорбции и механизм реакций поглощения из сложной и неоднородной смеси мигрантов, как известно, различны как для генетических горизонтов подзолистых почв (радиальные – вертикальные потоки), так и для почвенных ареалов (латеральные потоки по контактными горизонтам в двучленах) в геохимических каскадных ландшафтах европейского Севера. Рассмотрим в этой связи авторские результаты исследований по миграции веществ.

Объекты. Стационарная площадка «Холмогорский» расположена в болотно-лесном северо-таежном ландшафте, в 65 км южнее г. Архангельска, на плакоре моренного увала, вблизи развилки шоссе на Холмогоры и Емецк. Абсолютные отметки - 28-45 м над у. м.

Стационарная площадка «Малые Корёлы» находятся в лесопарковом ландшафте, на 1-й надпойменной эрозионной террасе р. Сев. Двины, в 25 км на Ю-В от г. Архангельска, на территории Архангельского государственного Музея деревянного зодчества «Малые Корёлы».

Стационарная площадка «Приморский» заложена на о. Пустошь островной дельты р. Сев. Двины, вблизи д. Залахотье, на окультуренном сенокосе. Морфология почв, их физико-химические и экологические особенности приведены в одной из наших работ.

Методы. При изучении миграции ВОВ использовали метод сорбционных лизиметров (МСЛ) сопряженно с известной аналитической схемой фракционирования ВОВ на низкозольном активированном угле по W. Forsyth в модификации И.М. Яшина (1972).

Результаты лизиметрических опытов показали, что в осеннее-весенний период масштаб вертикальной нисходящей миграции ВОВ в глееподзолистой почве (на плакоре мореного увала) заметно меньше, чем в период вегетации и достигает $29,9 \text{ г/м}^2 C_{\text{орг}}$ из органогенного горизонта O^{III} (табл.6,7). Весной важную роль в абиогенной миграции играет глубинное оттаивание почвы, способствующее восходящему перемещению ВОВ и коллоидов Fe, Mn, Si под «защитой» ВОВ. Движущие силы миграции - градиент всасывающего давления, а также концентрационный градиент. При этом затрачивается работа по преодолению силы тяжести g (Н/кг) при подъеме мигрантов на высоту L (см) известной массы почвенного раствора M (кг). Опыты на «Няндомском» стационаре в Архангельской области показали, например, что из гор. $V_{\text{г}}$ подзола иллювиально-гумусово-железистого, за 1 год с восходящим потоком влаги перемещается $42-64 \text{ г/м}^2 C_{\text{орг}}$ ВОВ, среди которых преобладают низкомолекулярные фракции фульвокислот (ФК). По-видимому, это один из характерных процессов, с помощью которого иллювиальные горизонты песчаных подзолов и насыщаются ФК. Особенно интенсивно гор. $V_{\text{г}}$ в подзолах образуется при близком залегании грунтовых вод, обогащенных компонентами ВОВ: например, в понижениях вблизи лесных озер, стариц, водохранилищ и на террасах северных рек Сев. Двины, Мезени и Кулоя. В период вегетации очень высокий масштаб миграции ВОВ зафиксирован как в профиле иллювиальной дерновой почвы

(почвы пойм – это площадной геохимический барьер) дельты р. Сев. Двины – 117, так и в глее-подзолистой – 93,5 г/м²·год⁻¹. Мигрируемые компоненты ВОВ слабо сорбируются оглеенными горизонтами и сравнительно легко выщелачиваются водой как из нативных почв, так и из почвенных образцов лабораторном опыте (И.М. Яшин, 1993).

Таблица 6

Масштаб нисходящей абиогенной миграции ВОВ и их состав в лесных почвах низовья р. Сев. Двины Архангельской области в осенне-весенний период: наблюдения с 12 сентября по 29 мая 1989 г. (259 суток).

Генетический горизонт, глубина и варианты установки сорбционных лизиметров, см	Объем воды в приемниках лизиметров, л	C _{орг} ВОВ в приемниках лизиметров, мг/л	Общий масштаб миграции C _{орг} ВОВ, г/м ²	Вынос C _{орг} ВОВ по сорбции на Al ₂ O ₃ , г/м ²	C _{орг} ВОВ в элюатах из Al ₂ O ₃ , мг/л			Доля C _{орг} * вытесненных элюентами из Al ₂ O ₃ , % C _{общ} в Al ₂ O ₃
					1 н. H ₂ SO ₄	1 н. NaOH	вынос г/м ²	
Холмогорский стационар. Разрез 71. Почва: глее-подзолистая легкосуглинистая на бескарбонатной морене. Сорбент в колонках — два слоя Al ₂ O ₃ для хроматографии.								
1-й вариант (контроль) O ^r – 5	1,1	30,5± 2,6	22,2	13,5	100,5± 7,3	91,4 ±5,9	2,2	16,3
2-й вариант O ^m – 9 (без A ₀ ^T)	0,5	36,5± 3,1	29,9	20,3	48,7± 3,9	60,9 ±4,2	1,3	6,4
3-й вариант EL _g – 28	1,0	не опр.	25,6	25,6	не опр	не опр	не опр	не опр

- C_{орг} по методу Тюрина определяли в средних порциях Al₂O₃ (3-5 г), добавляя немного прокаленной пемзы, чтобы исключить при кипячении выброс K₂Cr₂O₇. Определение C_{орг} ВОВ непосредственно в Al₂O₃ позволяет получить более корректные результаты. При этом заметная масса ВОВ необменно сорбируется оксидом алюминия, очевидно, по типу хемосорбции.

В аллювиальной дерновой почве источником ВОВ являются не только луговые травы (мощная дернина, опад растений и корневые выделения), но и гумусовые соединения **наилка**, отложенные в виде нескольких аллохтонных слоев в почвенном профиле. Компонентный состав ВОВ в аллювиальной почве характеризуется некоторым преобладанием в почвенных растворах низкомолекулярных фракций фульвосоединений, доля которых заметно возрастает после сорбционного (органоминерального) барьера A₁. Здесь относительное содержание ФК достигает 67% в составе ВОВ. В глее-подзолистых почвах среди веществ индивидуальной и специфической природы (ФК) отмечается определенное динамическое равновесие. Из торфяно-перегнойного слоя O^m лесной почвы в летний сезон выщелачивается больше **индивидуальных** органических продуктов полифенольной природы, которые с мобильными формами железа и марганца образуют водораство-

римые мигранты, имеющие почти **черный цвет**. При нисходящем массопереносе (в насыщенной влагой почве) они слабо сорбируются оглеенными почвенными минералами, окрашивая лишь их тонкие поверхностные слои.

Таблица 7

Масштаб абиогенной нисходящей миграции ВОВ и их состав в почвах низовья р. Сев. Двины Архангельской области **за период вегетации** (26 июня — 14 сентября — 81 сут.)

Генетический горизонт и глубина установки колонок, см	Объем воды в сосудах лизиметров, л	Углерод ВОВ в приемниках вод лизиметров, мг/л	C _{орг} ВОВ в элюатах из активированного угля, мг/л		Масштаб миграции C _{орг} ВОВ, г/м ² (за период вегетации)	Общий вынос C _{орг} ВОВ за год, г/м ²
			в водно-ацетоновом	в аммиачном (ФК)		
Стационарная площадка «Холмогорский». Лес. Разрез 71.						
Почва: глее-подзолистая легкосуглинистая на бескарбонатной морене.						
O ^{тп} ...8	0,61	$\frac{30,7 \pm 2,2}{6,8}$	$\frac{254,4 \pm 10,9}{56,5}$	$\frac{165,4 \pm 9,7}{36,7}$	41,4	93,5
E _g ...8	1,00	$\frac{45,9 \pm 2,8}{13,9}$	$\frac{137,7 \pm 7,5}{41,7}$	$\frac{146,9 \pm 6,3}{44,4}$	24,7	50,3
E _g /B _g ...46	0,49	$\frac{42,8 \pm 3,1}{12,6}$	$\frac{140,8 \pm 5,4}{41,8}$	$\frac{153,0 \pm 7,4}{45,6}$	21,6	37,4
Стационарная площадка «Приморский»: островная дельта р. Сев. Двины. Разрез 15.						
Почва: аллювиальная дерновая слоистая глееватая супесчаная на аллювии						
A _д ... 3	0,44	$\frac{8,6 \pm 1,6}{2,4}$	$\frac{152,6 \pm 3,7}{41,8}$	$\frac{203,5 \pm 5,7}{55,8}$	24,2	117,4
A ₁ ... 11	0,50	$\frac{24,8 \pm 3,7}{6,6}$	$\frac{96,5 \pm 2,5}{25,7}$	$\frac{254,0 \pm 7,3}{67,7}$	33,9	115,1

В лабораторных опытах (в динамике) было установлено, что подобные мигранты легко элюируются из гор. E_{Lhg} пятью порциями 0,001 н. раствором щавелевой кислоты по 50 мл, а мелкозем становится сизовато-белесопалевым. И в лесных таежных экосистемах низкомолекулярные органические кислоты и полифенолы, мобилизуемые в раствор из опада и лесных подстилок, интенсивно десорбируют из верхних горизонтов глее-подзолистых почв темноокрашенные продукты почвообразования. Часть их выщелачивается за пределы почвенного профиля и попадает в грунтовые воды, значительная же масса минерализуется до CO₂, минеральных солей и воды, а часть мигрантов с восходящим пленочно-капиллярным потоком **возвращается в верхние слои почвы** при ее иссушении летом, промерзании зимой и интенсивной транспирации. Показано также, что гравитационный массоперенос ВОВ в почвах осложнен диффузией, осадкообразованием и сегрегацией C_{орг} в Fe-Mn конкреции. Эти явления требуют дальнейших исследований, поскольку диагностика таких новообразований затруднена в полевых условиях: мелкие шарообразные конкреции плотно завуалированы

тонкодисперсными частицами почвы и визуально плохо различимы. Лессиважную «шубу» нужно разминать и удалять пальцами, чтобы добраться до Fe – Mn конкреций, отобрав их образцы. Конкреции в гор. EL_g обычно располагаются в горизонтах хаотично и гнездами по 4-7 редко 11 штук.

Известное представление о составе и формах нативных веществ-мигрантов можно получить с помощью метода сорбционных лизиметров (МСЛ), функционирование которых в профиле подзолистых почв протекает, в известной мере, по аналогии с самой почвой.

Несоблюдение авторских рекомендаций приводит к **артефактам**:

1. если рабочая поверхность сорбционной колонки неплотно (и не горизонтально) прилегает к «потолку» ниш, то почвенные растворы частично ее обтекают,
2. когда в колонки закладываются чередующиеся **сухие слои** сорбентов и кварцевого песка (этот вариант возможен при набивке колонок в полевых условиях), тогда над ними в почве образуется воздушный «пузырь», воздушная пробка, резко ухудшающая инфильтрацию растворов через сорбционную установку;
3. если неверно подобрана масса сорбента (обычно берется ее избыток, хотя эта величина весьма точно рассчитывается по результатам снятия в лабораторных опытах кривых кинетики, статики и динамики сорбции ВОВ, ФК... конкретными сорбентами), то можно получить заниженные результаты вследствие эффекта «разбавления» массы мигранта в сорбенте;
4. если заранее не проверяется соотношение скоростей миграции растворов в сорбционной колонке и изучаемом слое почвы (песок, суглинок...), то сорбционная установка будет работать или как барьер, или как дренаж. Вся конструкция сорбционного лизиметра аккуратно замуровывается сырой почвой. В этом случае ее **дренажная функция** будет примерно соответствовать аналогичному параметру изучаемого генетического горизонта.

В полевых опытах была проведена дальнейшая апробация совместного использования в сорбционных лизиметрах различных типов поглотителей (в виде автономных стационарных слоев): оксида алюминия для хроматографии (нижний 1,5 см слой) и синтетических органических ионитов (катионита КУ-2 в H⁺ форме и полифункционального анионита ЭДЭ-10п в OH⁻ форме). Сорбированные в колонках активированным углем компоненты ВОВ, в лаборатории количественно вытесняются химически малоактивными летучими элюентами: 1% водным раствором NH₄OH, водой и 90% водным ацетоном. Последний десорбент был отобран нами из аналитической методики W. Forsyth при выделении ФК. После проведения специальных лабораторных опытов по сорбции и десорбции ВОВ на угле из методики W. Forsyth были автором в 1972 г. были **изъяты следующие** аналитические операции: диализ (здесь теряется > 80% низкомолекулярных органических веществ), а также обработка угля водными растворами сильных химических реагентов - 0,5н. NaOH и 0,1н. HCL. Первый десорбент вызывает частичную пептизацию частиц угля, а второй - кислотный гидролиз нативных ВОВ. Высокозольный березовый активированный уголь (БАУ) был заменен на низкозоль-

ный животный - «карболен», поскольку из БАУ органическими лигандами (во время полевого опыта) в раствор мобилизовалась некоторая масса ионов металлов, смещавшая соотношение масс индивидуальной и специфической групп в составе ВОВ в сторону фульватных продуктов. Указанные положения имеют принципиальный характер, поскольку их обоснование позволило выявить направленность начального этапа трансформации опада растений, формирование и соотношение групп веществ в составе ВОВ.

Таблица 8

Форма и масштаб восходяще-нисходящих потоков миграции соединений **Fe** и **Si** в глее-подзолистой почве стационара «Холмогорский». **Разрез 71.**

Горизонт и глубина закладки лизиметров, см	H ₂ O в лизиметрах, л	C _{орг} ВОВ, г/м ²				Вынос, мг/м ²			
		по сорбции сорбентами			Общий вынос	Fe		Si	
		КУ-2	ЭДЭ-10п	Al ₂ O ₃		по сорбции сорбентами			
						ионитами	Al ₂ O ₃ *	ионитами	Al ₂ O ₃
А. Вертикальная нисходящая миграция (с 26.06. по 14.09)									
O^{тп} – 8	0,52	24,6±7,8	33,8±15,4	<u>11,5±9,8</u> 16,5	69,9	78,4	<u>584,4</u> 88,2%	174,1	<u>1547,0</u> 89,9
EL_g – 28	0,43	3,8±13,5	20,4±29,3	<u>15,4±20,4</u> 38,9	39,6	57,3	<u>897,5</u> 94,0	219,5	<u>1841,4</u> 89,3
EL_g/B_g - 46	0,35	5,2±30,4	7,4±20,5	<u>14,9±35,3</u> 54,2	27,5	29,6	<u>733,1</u> 96,1	304,3	<u>2028,4</u> 87,0
Вертикальная восходящая миграция (с 12.09. по 29.05)									
O^{тп} – 8	не опр	12,6±35,7	21,8±11,8	<u>8,7±29,4</u> 20,2	43,1	51,6	<u>384,4</u> 88,1	219,4	<u>1028,0</u> 82,4
EL_g – 28	не опр	2,4±26,2	12,3±23,9	<u>6,3±34,5</u> 30,0	21,0	38,7	<u>519,7</u> 93,1	193,2	<u>1914,7</u> 90,8
EL/B_g- 46	не опр	4,3±2,7	5,4±8,5	4,8±12,3	14,5	42,4	<u>874,2</u> 95,4	345,7	<u>3492,1</u> 91,0

*В числителе — масштаб выноса коллоидов по сорбции на Al₂O₃, в знаменателе — % поглощенных Fe и Si оксидом алюминия для хроматографии (Na⁺ форма).

Вышеуказанные сорбенты используются специалистами при оценке роли компонентов ВОВ с кислотными свойствами, как движущей силы миграции ионов Fe³⁺, Si⁴⁺ и ряда тяжелых металлов (ТМ), табл.3, 4.



Рис. 6 Сорбционный лизиметр, извлеченный из-под горизонта оторфованной лесной подстилки **р.71** стационара «Холмогорский»: на многочисленных гифах микроскопических плесневых грибов гирляндами расположены частицы кварцевого песка и «зерна» катионита КУ-2; становится более ясной высокая кислотность и большой масштаб миграции ВОВ, обусловленные не только миграцией ВОВ, но и деятельностью плесневых грибов-кислотообразователей, проникающих в сорбционные лизиметры (фото И.М. Яшина, 2004).

Изучение формы и масштаба нисходящей миграции соединений Fe и Si в глее-подзолистых почвах показало, что ионообменными смолами сорбируется от 3,9 (гор. EL_g/V_g) до 11,8% (гор. O^m) общей массы мигрирующих соединений Fe и от 13 (гор. EL_g/V_g) до 10,1% водорастворимых соединений кремния (табл. 3). При этом катионит КУ-2 в H⁺- форме поглощает железорганические соединения с положительным знаком заряда, а анионит ЭДЭ-10п — с отрицательным. Соединения Fe и Si наиболее полно сорбируются оксидом алюминия. Они отнесены нами предположительно к коллоидным системам, поскольку в лаборатории при просасывании через свечу Шамберлена кислотных и щелочных элюатов, полученных из сорбента (Al₂O₃), отмечалось осаждение коллоидов на внешних стенках данного керамического фильтра, а элюаты опалесцировали.

В модельных лабораторных, при очистке почвенных растворов, оксид алюминия оказался самым эффективным поглотителем коллоидных форм Fe, Si, Mn. Почвоведом хорошо известно, что коллоиды Fe, Si и Mn в почвах и природных водах активно сорбируют и ВОВ, и различные сопутствующие ионы металлов, а также микроорганизмы (рис. 6).



Рис. 7 Аналитическое определение ионов ТМ в вытяжках из сорбентов на атомно-абсорбционном спектрофотометре Л.П. Яшиной (2003).

Нами была проведена диагностика мобильных форм ряда ТМ, поскольку изучаемый регион прилегает к Беломорско-Кулойскому плато - зоне промышленной добычи алмазов (трубки «Пионерская», имени М.В. Ломоносова и другие, расположенные примерно в 90 км на С-В от г. Архангельска). По мнению геологов, часть кимберлитовых пород, содержащих очень большое количество валовых форм **Cd, Ba, V и Sr**, была размыва еще в гипергенезе и переотложилась не только в почвообразующих породах, но и, возможно, в палеопочвах (рис. 7). Исследования показали, что в глееподзолистых почвах, сформировавшихся на 1-й эрозионной террасе р. Сев. Двины, ионы тяжелых металлов мигрируют в концентрациях, заметно превышающих их **фоновые** значения (ПДК для подвижных форм взяты из издания СанПиН 2.1.7.573 - 96: Pb- 6,0; Zn - 23,0 мг/л; для ионов Cd^{2+} норматива пока нет. По валовым формам Cd ПДК варьирует от 0,5 до 2,0 мг/кг; с. 42-43). При этом в отдельных образцах, например в Fe-Mn конкрециях, содержание мобильных форм кадмия и свинца возрастает весьма существенно: в 3,4 - 8,7 раза (в частности, на глубине 37-47см). Наиболее высокие концентрации изученных ионов ТМ обнаружены **в погребенных наносах** (с высоким содержанием $S_{орг}$ - 6,4 – 8,3 %) местного базиса эрозии р. Корелки: **Cd^{2+} -12,7, а Pb^{2+} - 44, 9 мг/л, табл.4.** Однако эти величины на 1,5-2,3 порядка меньше, чем аналогичные значения в кимберлитовых породах Поморья, залегающих на глубине 108-145 м. В профилях изучаемых глееподзолистых почв сорбция компонентов ВОВ **ионитами в колонках** заметно снижается, а величина поглощения органических лигандов оксидом алюминия увеличивается, достигая 54,2% от общего поглощения сорбентами (гор. EL_g/V_g). Это связано, очевидно, с появлением химически активных и более термодинамически устойчивых форм ВОВ - ФК в почвенных раст-

**Мобилизация и нисходящая миграция мобильных форм тяжелых металлов
в глееподзолистой супесчаной почве на двучленах. Стационар
«Малые Корелы». Наблюдения: 14.08.02 - 08.08.03 гг. Разрез 37а.**

Вариант опыта, глубина установки колонок, см	Значения признака	ТМ, вытесненные из сорбентов, мг/м ² ·год ⁻¹						Общий масштаб миграции ионов тяжелых металлов за 1 год (акт. уголь + КУ-2), мг/м ²		
		Из акт. угля — 2% NH ₄ OH			0,1 н. HNO ₃ из КУ-2					
		Pb ²⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺
Контроль*: гор. O ^{III} , 5	\bar{x} σ	11,6 8,4	1,2 0,8	32,4 14,0	18,7 15,6	3,8 8,9	48,3 14,8	30,3	5,0	80,7
Вариант 1: гор. EL _{hg} (без Fe-Mn конкреций), 10	\bar{x} σ	19,3 8,7	2,2 0,4	61,4 21,8	33,7 9,6	3,4 17,2	117,5 34,8	53,0	5,6	178,9
Вариант 2: EL _{hg} (над «гнездом» с Fe-Mn конкрециями), 10	\bar{x} σ	25,7 13,9	3,3 2,5	91,7 36,2	40,2 8,1	7,9 0,8	148,4 73,3	65,9	11,2	240,1
Вариант 3: гор EL _g /B _g , 37	\bar{x} σ	12,5 9,3	1,7 0,6	57,8 25,8	22,4 12,3	2,9 1,7	63,3 24,6	34,9	4,6	121,1
Сорбция ТМ углем: % от общего по горизонту O ^I		38,3	24,0	40,1	61,7	76,0	59,9	100	100	100

- В контроле колонки установлены в 3-4-х кратной повторности с катионитом КУ-2 в H⁺-форме (верхний слой) и активированным углем (нижний слой)- над дренажем; в других вариантах опыта была 2-х кратная повторность.

ворах. ФК присущи не депонирующие функции, а свойства мобильных органических лигандов, вызывающих интенсивную химическую трансформацию почвенных соединений и водную миграцию новообразованных продуктов: в частности, их органоминеральных соединений. В подзолистых почвах тайги реализуются три механизма образования молекул ФК: ассоциативный, миграционный и комплексообразовательный (И.М. Яшин, 1993). Своеобразную роль в генезисе ФК играют восходящие потоки веществ.

Изучение **восходящей** плёночно-капиллярной миграции в северотаежных почвах показало, что среди компонентов ВОВ преобладают соединения, сорбируемые ионообменными смолами — низкомолекулярные органические и уронные кислоты (глюкуроновая, галактуруновая). Более сложные ВОВ, составляющие 20,2-30,0% мигрантов (полифенольные соединения и фрак-

ции ФК), сорбировались Al_2O_3 . Миграция коллоидных соединений Fe и Si происходит под «защитой» ВОВ. Эта форма мигрантов заметно преобладала над ионно-молекулярной (очевидно, диффузионной). Опыты показали, что основной зоной образования коллоидных систем Fe, Si в изучаемых почвах является контактно-глеевый горизонт, залегающий на границе смены двухчленных пород. В отличие от верхних супесчаных (элювиально - оглеенных) горизонтов здесь ведущую роль в процессах превращения минералов играют физико-химические реакции с участием ВОВ, которым присущи восстановительные, кислотные и комплексообразующие функции.

ВОВ и мобильные органоминеральные соединения не формируют в глееподзолистых почвах четкого *иллювиального горизонта*, как это наблюдается в подзолах иллювиально-железистых боровых террас, в частности, рек Мезени, Пезы и Кулоя. Вероятно, этому способствует длительное сезонное переувлажнение, отсутствие в почве окислительного геохимического барьера, «ненасыщенность» металлами мигрируемых органо-минеральных комплексов, высокие концентрации подвижных органических соединений, их низкие величины молекулярных масс (преобладают фракции фульвокислот с величинами ММ менее 1000-3600 а.е.м.), малая сорбционная емкость почвенно-поглощающего комплекса (18-24 мг $C_{орг}$. ВОВ на 1г. почвы), гидратация и кислотный гидролиз минералов, относительно высокая линейная скорость потока влаги в супесях. Миграция продуктов почвообразования при сезонной пульсации обуславливает развитие верхних горизонтов изучаемых почв в режиме комплексных (двусторонних) барьеров миграции: вынос ВОВ из верхних генетических горизонтов в дождливые летний и раннеосенний периоды, сопровождается возвратом значительной массы мигрантов в зимний и ранневесенний сезоны. Динамика содержания $C_{орг}$ в твердой фазе почвы также выражена достаточно четко: в августе в гор. EL_g и EL_g/V_g количество $C_{орг}$ варьировало соответственно с 0,8 до 1,1%, а к предзимью, конец октября, оно уменьшилось с 0,6 до 0,8% или на 25-27%. В то же время в слое 5-9 см, под подстилкой, к предзимью содержание $C_{орг}$ несколько возросло - с 1,2% до 1,5% (или на 12,5%), что недостоверно с математической точки зрения.

Сезонная пульсация миграционных потоков в глееподзолистых почвах Севера была образно названа В.О. Таргульяном (1978) эффектом «гумусовой занавески». Причем природа гумусовых веществ таежных экосистем определяется не только химическим составом и генезисом почвы, но и функционирующей биотой, существующей в суровой биоклиматической обстановке тайги с устойчивым элювиальным вектором водной миграции веществ. В этих условиях депонирующие функции гуминовых веществ выполняют биополимеры растительного опада и лесной подстилки. ВОВ и ФК с полным основанием следует рассматривать как почвенные, так и экосистемные продукты, эффективно выполняющие важные экологические функции: почвенно-генетические, биогеохимические и гидрохимические. Разнообразные по составу, свойствам и структуре компоненты ВОВ очень эффективны для биоты таежных экосистем *при кодировании и передаче ин-*

формации по трофическим цепям и экологической пирамиде масс. С экологической точки зрения миграционные потоки ВОВ и мобильных форм органо-минеральных соединений в ландшафтах тайги выполняют уникальную роль связующего звена в биогеохимическом круговороте веществ, а также в постоянном обновлении почвенных структур и удалении из них экотоксикантов. Круговорот воды и водная миграция веществ способствуют развитию в почвенном покрове неравновесных процессов сорбции и фракционированию компонентов ВОВ. В этой связи формирование гор. А₁ в подзолистых почвах на бескарбонатных породах маловероятно: стационарное состояние и насыщение почвенной матрицы слабо конденсированными гумусовыми веществами не достигаются, поскольку процесс гумусообразования сильно растянут во времени и осложнен промывным водным режимом, оглеением почвенных минералов и высокой кислотностью.

Полученные данные позволяют уточнить диагностику и классификацию почв Севера. Так, горизонт ЕL_{gh} иногда диагностируют как гумусово-аккумулятивный гор. А₁, а почву называют дерново-подзолистой, завышая ее бонитет и базовую стоимость. Ранее нами было установлено, что гуминовых веществ в составе ГС глееподзолистых почв почти нет, преобладают низкомолекулярные фракции ФК, а они не могут сформировать гор. А₁ вследствие высокой химической активности и миграционной способности. В автономных почвах подзолистого типа, в частности в Архангельской области, высокомолекулярные гуминоподобные соединения образуются и аккумулируются в гор. А₁ только при близком залегании (0,6-0,8м) к дневной поверхности дериватов известняков, доломитов и пермских мергелей геологического генезиса. В подзонах средней и северной тайги почвы с дерновым горизонтом имеют крайне незначительное распространение: чаще всего это небольшие по площади и уже заброшенные пахотные участки и сенокосы. Поморы очень часто на естественную подзолистую почву (после сведения леса) насыпали новый дерновый слой, заимствованный из поймы реки, низкой озерной террасы или торф низинного болота. Использовался и сапропель. Поэтому вблизи монастырей и деревень на Европейском Севере распространены плодородные, так называемые «монастырские» почвы, имеющие уникальную историю, но занимавшие небольшие участки.

Рассмотрим свойства сорбентов, используемых в сорбционных лизиметрах.

4.2. Краткая физико-химическая характеристика сорбентов, используемых в сорбционных лизиметрах

Сорбент, используемый в сорбционных лизиметрах, должен удовлетворять следующим требованиям: обратимо сорбировать большие количества исследуемых веществ (т.е. быть **достаточно емким**); не вступать в химическое взаимодействие с растворителем (водой) и сорбируемыми веществами (ВОВ...); обладать устойчивостью к агрессивной почвенной среде и спо-

способностью возможно легкой регенерации; обеспечивать приемлемую скорость фильтрации раствора — не менее 0,5 мл/мин.

Компоненты почвенных растворов в сорбционном лизиметре передвигаются в слое сорбента с различными скоростями, что зависит от природы мигрантов и активности поглотителя по отношению к сорбируемым веществам (сорбату). Лимитирующими факторами сорбции являются: рН почвенного раствора, концентрация в нем веществ, размеры колонки (диаметр, длина), объем проходящего раствора, скорость фильтрации, наличие микроорганизмов...

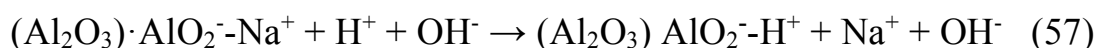
При полевых почвенно - экологических исследованиях, с использованием МСЛ, наиболее часто применяются следующие доступные сорбенты: оксид алюминия (Na^+ - форма) для хроматографии и «безводный» Al_2O_3 ; активированный уголь (березовый высокозольный активный уголь — БАУ; кровяной низкозольный активный уголь — «карболен», осветляющий уголь - ОУ...), органические синтетические ионообменные смолы: катиониты КУ-2 и Дауэкс-50 (в H^+ и Ca^{2+} - формах); аниониты АВ-17, ЭДЭ-10П, в Cl^- и OH^- формах. Рассмотрим кратко их особенности [15, 57, 62].

Оксид алюминия

Это тонкодисперсный гидрофильный, полярный сорбент. В зависимости от рН среды оксид алюминия может быть как катионообменником (щелочная среда), так и анионообменником (кислая среда):



В.В. Рачинский (1964) полагает, что оксид алюминия при контакте с водой гидролизует по схеме:



с чем и связано подщелачивание раствора. Действительно, водная суспензия основного оксида алюминия имеет рН 9,2-9,4. При обработке оксида алюминия раствором минеральной кислоты происходит разрушение алюминатного иона с выделением в раствор ионов алюминия по схеме:



далее: $\text{Al}^{3+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$ (рН менее 5,4).

Подобные реакции протекают в подзолистых почвах при подзолообразовании (И.М. Яшин, 1993, 2006).

Оксид алюминия наряду с активированным углем наиболее широко используется в сорбционных колонках для поглощения органических и мобильных железо - органических (и иных) соединений из почвенных растворов и сточных вод. При этом нами отмечалась некоторая **необратимая**

сорбция Al_2O_3 небольшой массы ВОВ. В этой связи следует определять $C_{орг}$ ВОВ в самом сорбенте с дихроматом калия по методу Тюрина. Органические вещества лизиметрических вод на Al_2O_3 в Na^+ - форме сорбируются верхними 3 – 4 мм слоями поглотителя по типу молекулярной, полярной (ионообменной) и гомеопольярной (необменной) сорбции, окрашивая сорбент в бурый цвет. При молекулярной сорбции поглощенные ВОВ непрочно удерживаются силами межмолекулярной связи и их можно десорбировать водой.

Вообще, Al_2O_3 находит самое широкое применение в научных и практических целях, в частности, как **катализатор**, а также для фракционирования углеводородов нефти на фракции (А.Д. Семенов, 1977). В настоящее время большое внимание уделяется стандартизации не только сорбентов, но и условий хроматографирования сложных природных веществ в специальных колонках (хроматографах) с компьютерным оформлением результатов анализов. Например, фирма Вельм (Германия) еще в 60-х годах прошлого столетия стандартизировала как оксид алюминия, так и процессы сорбции.

Активированный уголь

Это гидрофобный, неполярный сорбент, использующийся и в качестве тонкодисперсного порошка, и в виде мелких гранул. В отличие от Al_2O_3 уголь почти не сорбирует воду, но растворенные в ней вещества, особенно различные группы органических кислот, полифенолы, фенолы, нитробензол в кислом интервале рН поглощаются им очень активно и полно. Уголь является пористым материалом, причем поры имеют различную величину. Высокая пористость угля определяет его сильно развитую внутреннюю поверхность — от 200 до 2000 м²/г (в среднем — 1600-1700 м²/г). Напомним, что у Al_2O_3 величина удельной поверхности частиц составляет в среднем 175 м²/г (В.М. Комаров, 1977).

Активированный уголь (это углерод $C_{норг}$) представляет собой сложный конгломерат графитоподобных микрокристалликов, прочно связанных друг с другом. Сорбция на активированном угле носит универсальный характер, а компоненты ВОВ - как показали опыты с радиоактивным изотопом ¹⁴C - в колонках поглощаются самыми верхними 1,5 – 2 мм слоями сорбента. Хотя в колонки закладывают слои 1,5 - 2 Активированный уголь не набухает в воде, имеет достаточно жесткую структуру, он химически, термически и радиационно устойчив. В отличие от ионообменных смол, он не подвергается деструкции при контакте с различными растворами, не выделяет в раствор органических примесей. Все эти особенности сорбента не осложняют исследуемые процессы сорбции - десорбции веществ. Процессы сорбции органических веществ из почвенных растворов на активированном угле полностью обратимы, хорошо изучены, что выгодно отличает данный сорбент, например, от оксида алюминия.

Указанные положения особенно актуальны при оценке сорбционных параметров активированного угля, поскольку типы данного сорбента весьма

разнообразны, а их свойства все еще неполно освещены в почвенной и экологической литературе. Уголь используется при глубокой очистке препаратов в фармакологии, для гемодиализа в медицине, осветления вин и коньячных изделий, при водоподготовке и выделении из почв фульвокислот, глубокой очистке воздуха – марки угля СКТ и др.

Кроме сорбции сложных по составу веществ, при нисходящем перемещении растворов в колонках, наблюдается их фракционирование. Исходя из теоретических предпосылок по сорбционным взаимодействиям, изложенных в 1-й главе, нами была усовершенствована аналитическая схема W. Forsyth (1947). Модификация этой схемы фракционирования фульвокислот и ВОВ опиралась на фактические авторские сведения по кинетике, статике и динамике сорбции компонентов ВОВ на оксиде алюминия и активированном угле (И.М. Яшин, 1972, 1974).

Известно, W. Forsyth (1947), английский биохимик, первым выполнил основополагающую работу по фракционированию фульвосоединений почвы на активированном угле. В 1970-1993 гг. изыскания в данном направлении были продолжены И.М. Яшиным (1972, 1974, 1993). Данный автор установил, что высокозольные марки активированных углей (БАУ, ОУ) в процессе сорбции проявляют свойства катализаторов ряда физико-химических реакций, что наблюдается в эффекте перегруппировки низкомолекулярных фракций ВОВ в новые – более высокомолекулярные соединения. Поэтому в сорбционных лизиметрах лучше использовать низкозольный активированный уголь «**карболен**» с наиболее высоким содержанием углерода. Отметим и другие важные особенности данного сорбента: высокая эффективность, экономичность (возможность многократного использования после регенерации — в среднем 15 лет), надежность (процессы сорбции и десорбции ВОВ и других веществ хорошо изучены) и безопасность.

Активированный уголь также широко применяется при осветлении сахарных сиропов, поглощении летучих органических веществ в лакокрасочном производстве, в противогазах, диагностике токсичных органических продуктов в промышленных стоках. Но уголь - дорогостоящий сорбент.

После сорбции на угле растворимых органических веществ, находящихся в составе сточных вод, можно специальными десорбентами (СCL₄) вытеснить малополярные и неполярные органические вещества, не характерные для водной миграции в нативных экосистемах : нефтепродукты, фенолы, ароматические амины, пестициды, нитрилы, диоксины, 3,- 4 бензапирен, триглицериды...Использование в качестве десорбента хлороформа позволяет ввести групповой критерий ССЕ для оценки качества сточных вод и оценить масштабы миграции этих экотоксикантов (А.Д. Семенов с соавт.,1975). Таким образом, данный сорбент находит широкое применение при экологическом мониторинге почв и природных вод.

Ионообменные смолы

Свойства ионитов, а также подготовка их к работе охарактеризованы ранее, поэтому в этом разделе данная информация не рассматривается.

4.3. Оценка сорбционно-десорбционных параметров некоторых сорбентов

Эффективность опытов, выполненных с помощью метода сорбционных лизиметров, в значительной мере определяется правильным выбором как сорбента, так и лизиметрической колонки, а также использованием эффективного метода хроматографического фракционирования и анализа изучаемых мигрантов. В этой связи специальные лабораторные модельные опыты по сорбции-десорбции ВОВ и иных соединений предшествовали установке лизиметров (И.М. Яшин, 1972, 1973). Еще в начале 60-х годов двадцатого столетия была изучена сорбция водорастворимых железо-органических соединений почвенных растворов оксидом алюминия (И.С. Кауричев, 1965).

В дальнейшем эти процессы изучались нами комплексно, включая кинетику, статику и динамику сорбции ВОВ на различных сорбентах (И.М. Яшин, 1973). Получены важные сведения, которые можно применять, например, при оценке современного загрязнения почвенного покрова в водоохраных зонах реки экотоксикантами, в том числе и углеводородами нефти. В лабораторных опытах, наряду с ионообменными смолами, широко использовались два вида сорбентов: гидрофильный — «безводный» оксид алюминия и гидрофобный (неполярный)—низкозольный активированный уголь марки «карболен», реже БАУ (березовый высокозольный активированный уголь).

Напомним кратко аналитическую подготовку сорбентов к опытам.

Оксид алюминия для хроматографии предварительно просеивали через сито 0,25 мм и обрабатывали магнитом для удаления механических примесей Fe_2O_3 . Иногда этот сорбент обрабатывают раствором HNO_3 для перевода из Na^+ в H^+ - форму (при этом десорбируются и все другие катионы из матрицы сорбента).

Та2-блетки **активированного угля** «карболен» вначале размельчали в фарфоровой ступке, а затем просеивали через сито 0,5 и 0,25 мм с поддоном и крышкой. Фракцию частиц угля, прошедшую через сито 0,5 мм и оставшуюся на сите 0,25 мм, использовали для опытов.

Активирование угля проводилось в большой воронке со стеклянным фильтром № 3 1%-м водным раствором аммиака, дистиллированной водой и 1 н. H_2SO_4 . Порошок угля⁵ тщательно отмывали в динамике от небольших количеств минеральных солей, в частности от ионов железа. Как правило, этот процесс занимает 3-4 суток и требует больших количеств (5-8 л) 1 н. H_2SO_4 . После удаления из угля ионов железа (реакция с роданистым калием) сорбент отмывали от сульфат-ионов дистиллированной водой (реакция с хлористым барием). Восстанавливали активность угля прокаливанием при температуре 500-600 °С в течение 1 ч, после этого обрабатывали 1 н. H_2SO_4 и дистиллированной водой до отрицательной реакции на ионы SO_4^{2-} .

⁵ Масса ~ 150 г.

После проведения модельных опытов по сорбции ВОВ осуществляли их вытеснение из сорбентов в динамическом режиме. Для этого в стеклянные хроматографические колонки диаметром 2,8 см и длиной 23 см (с капроновым тампоном в нижней части) вносили сорбент с поглощенным веществом: использовали навески сорбента, которые испытали насыщение (для оксида алюминия) или которые взаимодействовали с максимальной по условиям опыта концентрацией вещества (для активированного угля). Скорость вытекания вытеснителя из хроматографической колонки составляла 60 мл/ч.

Органический углерод $C_{\text{орг}}$ ВОВ в растворах определяли по методу Тюринна, предварительно упаривая аликвоты и внося 5-10 мл насыщенного раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ для нейтрализации кислот. При этом использовали в расчетах мольные отношения между реагирующими компонентами – дихроматом калия, с одной стороны и углеродом органических веществ почвы – с другой. Это одна окислительно-восстановительная реакция. В другой реакции также учитывали отношение молей окислителя и восстановителя при взаимодействии дихромата калия с сульфатом железа (II) соли Мора. Низкомолекулярные органические кислоты диагностировали с помощью бумажной распределительной хроматографии, а на завершающем этапе путем титрования аликвотной части элюата (10-20 мл) 0,02 н. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ с фенолфталеином; вещества группы полифенолов (таннины) выделяли из ВОВ сорбцией на полиамидной смоле «капрон»; галактуроновою кислоту – с карбазолом.

На основании модельных лабораторных опытов по сорбции-десорбции ВОВ были сделаны следующие выводы:

1. при сорбции индивидуальных органических веществ на оксиде алюминия сорбционное равновесие, как правило, устанавливается за 12-48 час, а на активированном угле – за 3-6 час;
2. на активированном угле отмечается более активная и более полная сорбция компонентов ВОВ, чем на оксиде алюминия (за исключением таннина);
3. кривые десорбции индивидуальных органических веществ свидетельствуют об обратимом характере сорбции ВОВ на угле, а на оксиде алюминия наблюдалось некоторое необменное их поглощение;
4. сорбционные характеристики активированного угля (емкость и обратимый характер сорбции) позволяют рекомендовать его наряду с оксидом алюминия для использования в сорбционных лизиметрах при определении состава и масштаба миграции как ВОВ, так и мобильных органоминеральных соединений в профилях почв нативных и антропогенно-измененных ландшафтах;
5. ионообменные смолы особенно эффективны при изучении водной миграции комплексных соединений с разными знаками зарядов (экоотоксикантов и продуктов почвообразования) в песчаных иллювиально-железистых подзолах.

4.4. Подготовка сорбционных лизиметров и их установка в профиле почвы (почвенной траншее)

Подготовка сорбционных колонок к полевым стационарным опытам одинакова для всех конструкций [15, 63, 74]. Сначала отмывают белый кварцевый песок от железа (аморфные и несиликатные формы) и органических веществ. Известно, что существующий способ очистки с помощью раствора неорганической кислоты (10% HCL) весьма длителен по времени и не всегда эффективен. Хлористоводородная кислота в основном переводит соединения железа из оксидов в иные формы, например, в оксигидраты. Часть Fe остается.

Разработанный автором экспресс-метод химической очистки кварцевого песка от органических и железосодержащих (слабо окристаллизованных, аморфных и органоминеральных) соединений для сорбционных лизиметров заключается в следующем. *Песок вначале просеивали через сито 0,25 мм, рассыпали тонким слоем на бумаге и обрабатывали магнитом. Промывали в горячей воде и помещали в полиэтиленовые 5-ти литровые сосуды с раствором 1 н. H₂SO₄ (одна часть песка и две части кислоты); оставляли на 1 сутки. Вновь промывали водой и заливали на сутки раствором 1 н. NaOH. После чего песок долго промывали водопроводной водой и заливали на сутки специальным раствором (pH = 8,2-8,6), содержащим оксалат, пирофосфат и цитрат натрия. На 1 л воды использовали по 20-25 г каждой соли.*

Массу песка в растворе пептизаторов периодически (4-5 раз) тщательно разминали руками с интервалами по 10-20 мин. Мутные красновато-бурые элюаты сливали путем декантации, а песок в течение длительного периода времени промывали водой от коллоидов Fe и повторно заливали свежим раствором указанных десорбентов. Если исходная партия песка была получена со стеклозавода (с низким содержанием соединений железа), то его очистка на этом заканчивалась. В противном случае указанные операции повторяли еще 3-4 раза до полного осветления зерен SiO₂ и их освобождения от пленок железосодержащих соединений.

Общее время химической очистки кварцевого песка - 5-6 сут. (для ожелезненных Подмосковных песков - 8-9 сут.) в отличие от 30-35 сут., затрачиваемых с помощью водного раствора 10% HCL. Последний десорбент вреден для здоровья. Порог очистки песка по сведениям И.М. Яшина (1993) составляет $1,5 \cdot 10^{-2}$ мг/л Fe³⁺.

После химической очистки песка приступали к набивке сорбционных колонок. На нижний слой дренажа в колонке (2-3 см песка) вносили обычно суспензию сорбента в воде, например чистого оксида алюминия для хроматографии, предварительно отвесив на весах необходимую массу. Для колонок объемом 600 см³⁶ она варьирует от 90 до 110 г (и более), исходя из цели эксперимента и характера расположения слоев: один или несколько. Для улучшения фильтрационных свойств Al₂O₃ добавляли чистый кварцевый песок при соотношении масс песка и оксида алюминия 1:2, 1:5... так, чтобы добиться примерно равных скоростей фильтрации воды в сорбционных ко-

⁶ Рабочая площадь сечения колонок ~ 66 см².

лонках и в исследуемых горизонтах суглинистых подзолистых почв стационаров. Слои сорбента в колонке могут быть представлены как одним типом (например, только Al_2O_3), так и несколькими (например, слой Al_2O_3 , слой катионита или анионита; возможны и другие сочетания сорбентов, исходя из цели эксперимента). Самый верхний слой поглотителя также покрывали кварцевым песком (вровень с краями сорбционной колонки), который экранировал сорбент. Затем вся колонка обильно смачивалась дистиллированной водой через бумажный фильтр. Сорбционную колонку в руках слегка встряхивали 2-3 раза в горизонтальной плоскости с целью более плотной упаковки частиц сорбента и кварцевого песка; при этом избыток воды свободно удалялся. Готовые к работе колонки ставили в пластмассовый таз или противень для маркировки. На этикетке (лейкопластырем опоясывали колонки) указывали номер почвенного разреза, район изысканий, горизонт почвы и глубину установки колонок. Этикетка заклеивалась скотчем (рис.4).

Сорбционные колонки перед транспортировкой на дальние стационары упаковывают в целлофановые пакеты и прочно связывают попарно: встык рабочей поверхностью. Бутыли и шланги складывают отдельно. Готовят также и инвентарь: полевой дневник, склянку с 10% HCl, этикетки для отбора проб почвы, воды, растительности, мешочки, металлическую рулетку и оргтехнику: цифровую фотокамеру, ноутбук, штатив. Оформляют командировки и разрешение для работы в урочищах заповедников.

Особое внимание уделяют стеклянным фрагментам колонок. Вообще предпочтительнее использовать колонки из таких материалов, как пластмасса, эбонит, полиэтилен, плексиглас. Их очень удобно использовать, например, при проведении лизиметрических опытов на труднодоступных стационарах (тундра, дельты рек, тайга, болотные массивы после масштабных пожаров, несанкционированные свалки, водоохранные зоны рек и водохранилищ).

Транспортировку колонок лучше проводить в рюкзаках, что весьма удобно для их доставки на очень отдаленные стационары, куда можно добраться только пешим маршрутом. Свободный провоз колонок в ящиках на самолете и по железной дороге уже запрещен. Одновременно с колонками маркируют приемники лизиметрических вод, апробируют соединительные вакуумные шланги, упаковывают другой необходимый инвентарь (нож, мерную ленту, малую саперную лопату, накомарник, резиновые перчатки, рабочую одежду, полиэтиленовую пленку размером 5x5м, топокарту или фотоплан).

На стационарах предварительно проводится рекогносцировка или детальная почвенная съемка в М 1:200 или 1:500 для выявления мозаичности почвенного покрова. Сорбционные лизиметры устанавливаются соответственно парцеллярной структуре лесного биогеоценоза, в однородных почвенных ареалах и катенах. Располагают колонки в почвенном профиле (или траншее длиной 3-4 м, шириной 0,8 м и глубиной 1,8 м) под генетическими горизонтами в 2-3-х кратной повторности в виде нисходящего каскада (уступом).

При таком порядке верхние сосуды не экранируют нижние лизиметрические установки при водной миграции веществ (рис. 8).



Рис. 8 А - установка сорбционных лизиметров аспирантом Петуховой А.А. в профиле подзола контактно-глееватого трансформированного на двучленах на вырубке в таежном лесопарке вблизи г. Петрозаводска (район «Перевалка») - 2011 г.; В – закладка колонок в профиле лугово-черноземной почвы в пойме р. Б. Колышлей аспирантом Кузнецовым П.В. (учхоз «Михайловское» Саратовской области, 2006 г.), фото И.М. Яшина.

Сорбционные колонки помещают в профиле почвы в заранее подготовленные ниши, которые по объему несколько больше их размера. Потолок ниш выравняется и зачищается строго горизонтально. Обеспечивают плотный контакт рабочей площади колонок с потолком ниш, временно подкладывая под сорбционные сосуды 2-3 деревянных брусочка.

Колонки плотно замуровывают влажной почвой того же генетического горизонта и проверяют их сочленение с приемниками вод. *Очередность установки сорбционных лизиметров — снизу вверх, как и при отборе почвенных образцов.*

После закладки всей серии колонок (20-24) траншею закапывают, хорошо маскируют, а в дневнике зарисовывают схему траншеи, ее размеры и расположение лизиметров. На местности оставляют надежные ориентиры, что особенно важно для пахотных почв стационара. Данные заносят в дневник или в ноутбук, записывая координаты по GPS и ГЛОНАСС; ведут фотосъемку с помощью цифровой фотокамеры, например, LUMIX Panasonic (2005). Информацию вначале заносят на цифровой диктофон, а на базе её дублируют в полевом дневнике и ноутбуке. Отобранные образцы почв и растений высушивают в тени и упаковывают в пакеты из крафт-бумаги.

Особое внимание обращают на морфологию химически поврежденных растений: листья, хвою, кору деревьев и корни. Отбирают их образцы на анализ.

4.5. Схема и методы анализа веществ из сорбентов

По истечении указанного в научной программе периода (сезон, год...) сорбционные лизиметры извлекают из траншеи: сначала верхние, потом и нижние. Колонки очищают от почвенных частиц, протирают и упаковывают в целлофан. Измеряют объем воды в приемных бутылках, добавляя в каждую по 2-3 капли толуола. Траншею аккуратно закапывают и маскируют. Новые колонки устанавливают только в новый почвенный профиль.

После доставки лизиметров в лабораторию колонки разбирают, извлекая поочередно слои песка и сорбентов. Песок направляют на регенерацию⁷, а сорбенты после 2-3 суток просушивания при $t^{\circ} \sim 30^{\circ} \text{C}$ взвешивают и упаковывают в пакеты из плотной бумаги. Подготовленные к анализу сорбенты группируют по разрезам и катенам (плакор – склон – подошва склона).

Лизиметрические воды, прошедшие через сорбенты в колонках, анализируют в первую очередь: измеряют рН, отмечают окраску, мутность. Проводят определение состава химических соединений. Указанные операции целесообразно осуществить в первые дни после извлечения сорбционных колонок из почвы, начиная с диагностики сухого остатка, рН и $C_{\text{орг}}$ в водах.

При вытеснении сорбированных продуктов из сорбентов необходимо отметить в рабочей тетради объем элюентов и массу сорбента, используемых затем при расчете выноса химических соединений из генетических горизонтов почвы. С помощью метода сорбционных лизиметров осуществляют, в частности, выделение групп ВОВ (например, компонентов фульвокислотного характера) и устанавливают их молекулярно-массовый состав при фракционировании на гелях — декстрана Молселект, Сефадекс... G-10, G-50 (А.И. Карпухин, 1986; И.М. Яшин, 1993, 2005).

Сорбционные лизиметры позволяют выделить и изучить нативные компоненты ВОВ природных растворов, мигрирующих в почве и в ландшафтах. Здесь в отличие от традиционного химического подхода не используются очень агрессивные водные растворы HCl и NaOH. «Мягкие» приемы препоративного выделения фульвокислот из почв подзолистого типа были апробированы А.Д. Фокиным, А.И. Карпухиным, В.А. Черниковым, И.М. Яшиным, Г.М. Варшал, Н.К. Семеновой, И.В. Колосовым... Рассмотрим особенности десорбции компонентов ВОВ из сорбентов, использованных в лизиметрах.

Оксид алюминия

Низкомолекулярные органические кислоты, сорбированные оксидом алюминия в сорбционных колонках, довольно полно вытесняются **75%-м** раствором этилового спирта (80,2% от сорбированного количества). Ду-

⁷ Регенерировать можно также активированный уголь и ионообменные синтетические смолы. Al_2O_3 используется как одноразовый поглотитель.

бильные вещества (полифенолы), количественно десорбируются нормальным раствором серной кислоты (на 83%). При этом полнота десорбции повышается при многократной обработке сорбента вытеснителем (до 3-4 раз, отношение вытеснителя к сорбенту - 10:1). 1 н. водный раствор H_2SO_4 практически полностью вытесняет из оксида алюминия галактуроновую кислоту, а 1 н. раствор $NaOH$ активно десорбирует аспарагиновую кислоту.

Фульвокислоты, количественно вытесняются последовательной обработкой сорбента в динамике дистиллированной водой 0,1 н. раствором H_2SO_4 (52%) и 0,1 н. раствором $NaOH$ (И.М. Яшин, 1973).

Активированный уголь

Компоненты ВОВ, сорбированные активированным углем в лизиметрах, фракционируют в лаборатории в динамике, последовательно вытесняя органические вещества 90%-м водным уксусом, дистиллированной водой и 1%-м водным гидратом окиси аммония. Подобным способом можно добиться почти полного вытеснения и разделения сорбированных углем компонентов ВОВ кислотной природы на две группы: группу органических веществ индивидуальной природы (вода-уксусная фракция) и группу специфических органических веществ (фульвосоединения: кислоты и соли). Данная аналитическая схема представляет усовершенствованный нами вариант метода W. Forsyth (1947), из которой были исключены 0,1 н. раствор HCl , 0,5 н. $NaOH$ и диализ, поскольку в специальных лабораторных опытах была установлена трансформация (18 - 27% от массы) молекулярных структур фульвокислот вследствие кислотного гидролиза. Активированный уголь марки «БАУ» в опытах заменили на «карболен» вследствие мобилизации в раствор из угля некоторого количества железа, кремния и кальция, смещавших соотношение масс веществ в составе ВОВ. При диализе потеря ФК составляла 62-74% $C_{орг}$, наблюдалась также гидрофилизация молекулярных структур фульвосоединений. Более перспективным приемом очистки ФК как от НОВ, так и от солей является гель – хроматография (А.И. Карпухин, 1986; А.И. Карпухин, И.М. Яшин, В.А. Черников, 1996).

Ионообменные смолы

Ионообменные смолы применяются в сорбционных лизиметрах для сорбции из почвенного раствора катионов и анионов. Ионообменные смолы также активно поглощают из почвенного раствора компоненты ВОВ: катионит КУ-2 в H^+ - форме сорбирует различные аминокислоты и органические основания (пуриновые и пиримидиновые); аниониты АВ-17 и ЭДЭ-10п в OH^- форме сорбируют как индивидуальные, так и специфические органические соединения: НМОК (алифатические — щавелевую, лимонную, янтарную...) и гетероциклические (коричную, галловую и др., которые являются компонентами полифенолов), а также фульвокислоты. Аниониты активно сорбируют анионы фосфорной ($H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}), кремневой $Si(OH)_2^{2-}$...

азотной, серной и других кислот, а также отрицательно заряженные органо-минеральные комплексы.

Особенно перспективно использование ионообменных смол для сорбции ВОВ и комплексных органо-минеральных соединений в подзолах песчаного и супесчаного гранулометрического состава, что обусловлено высокими скоростями инфильтрации гравитационной влаги как в профиле почвы, так и в сорбционных колонках.

4.6. Модификация метода сорбционных лизиметров

Изучение процесса мобилизации ВОВ с кислотными свойствами в раствор из разнообразных органо-генных субстратов (растительных остатков, торфо-навозных компостов, отходов дерево-перерабатывающей промышленности) актуальна не только для познания гумусообразования, формирования генетических горизонтов почв, но и в связи с выяснением биогеохимических функций ВОВ в таежных экосистемах.

Количественная оценка миграционных потоков ВОВ наиболее эффективна при сопряженном использовании методов радиоактивных индикаторов и сорбционных лизиметров. Первый метод позволяет диагностировать, в частности, перераспределение метки (например, радиоактивного изотопа ^{14}C) в составе ВОВ по группам формирующегося гумуса, а второй целесообразен для прямой идентификации качественного состава новообразованных ВОВ в различных горизонтах почвенного профиля (И.М. Яшин, 2003).

С целью решения вышеуказанных вопросов авторами был разработан модифицированный вариант метода сорбционных лизиметров (И.М. Яшин, И.С. Кауричев, 1989). Сорбционная колонка (использовали стеклянные фильтры-воронки № 3 цилиндрической формы) заполнялась последовательно снизу-вверх: дренаж (кварцевый песок мощностью 2 см), слой 3-4 см активированного угля (частицы < 0,5 мм), который экранируется от расположенных выше в капроновом мешочке сухих растительных остатков 6-10 г, слоем 2-3 см чистого кварцевого песка. «Свежие» и гумифицированные растительные остатки сверху закрывались вровень с краями колонки влажным кварцевым песком. Вместе с приемниками вод сорбционные колонки в 2-х кратной повторности устанавливались в «окне» между деревьями в почвенный профиль, предварительно удалив с 1 м² лесную подстилку. Края колонок⁸ на 4-5 см должны выступать над поверхностью почвы. Одновременно в почву устанавливали контрольные сорбционные лизиметры (только с сорбентом) — активированным углем и Al_2O_3 . В этих опытах участвовал проф. И.Г. Платонов.

Стационарные наблюдения за процессами мобилизации ВОВ из различных органо-генных материалов проводили в почвах подзолистого типа подзон южной, средней и северной тайги европейской России.

⁸ Колонки опоясываются 2-3 рядами лейкопластыря, чтобы предотвратить возможное разрушение корпуса, а также для маркировки колонок.

Показано, что трансформация наземного растительного опада (в том числе компонентов оторфованной лесной подстилки) в биоклиматической обстановке таежной зоны европейского Севера сопровождается активной мобилизацией ВОВ кислотной природы в водный раствор. Новообразованные и сосуществующие в природных растворах группы ВОВ отличаются весьма неоднородным составом. Они изменяются во времени и пространстве, частично минерализуясь до конечных элементарных продуктов (воды, газов и минеральных солей), и участвуют в сложных реакциях формирования собственно гумусовых соединений (ФК), а также в водной миграции продуктов почвообразования, синтезе комплексных металлорганических соединений, обновлении педогенного органического вещества почвы (органические вещества, образовавшиеся в процессе биогенного круговорота).

Накопленный нами экспериментальный материал позволяет констатировать, что с помощью модификации МСЛ можно изучать трансформацию не только органогенных субстратов фотосинтетической природы, являющиеся биогенным энергетическим материалом (опад растений, лесные подстилки, торф, навоз, коро-компосты, древесные опилки), но и целевых антропогенных химических соединений (минеральных удобрений, мелиорантов, отходов производств перед их внесением в агроландшафтах). При этом можно установить количественные закономерности (масштаб миграции, коэффициент мобилизации) и, что особенно актуально, сопряженно выявить характер формирующихся водорастворимых продуктов. Подобных фактических материалов в почвенно-экологической литературе пока недостаточно.

Определение абсолютных (возможных) масштабов мобилизации ВОВ из органогенных субстратов в почве

Системные стационарные наблюдения, выполненные в период 1979-2004 гг. в почвах подзон крайне северной тайги (п. Мезень), северной (п. Холмогоры и острова дельты р. Северной Двины), средней (гг. Няндама и Каргополь) и южной тайги (п. Белый Раст и учхоз «Михайловское» РГАУ - МСХА имени К.А.Тимирязева Московской области), показали, что процессы мобилизации ВОВ из лесных подстилок и их миграция в профиле почв сопровождаются активным использованием этих продуктов микроорганизмами (в частности, происходит их глубокая минерализация до CO_2 , H_2O и минеральных солей). Одновременно образуются новые и более устойчивые компоненты ВОВ — фульвосоединения.

Для оценки абсолютных масштабов мобилизации ВОВ из разнообразных органогенных субстратов в поверхностных слоях почв использован метод сорбционных лизиметров. Сорбент — активированный уголь и аналитическая схема W. Forsyth в модификации И.М. Яшина.

По результатам изучения сезонной трансформации растительных остатков (месяц, сезон, год) рассчитывали коэффициент мобилизации ВОВ ($k_{\text{моб}}$), исходя из соотношения новообразованной массы ($m_{\text{моб}}$) органического углерода ВОВ и исходного его содержания в субстрате (A):

$$k_{\text{моб}} = m_{\text{моб}}/A, \quad (59)$$

где $k_{\text{моб}}$ — безразмерная величина.

Натурные исследования показали, что наибольшие значения $k_{\text{моб}}$ (18-47%) ВОВ характерны для «свежих» растительных остатков, трансформирующихся в осенне-ранневесенний периоды. Весьма незначительное количество ВОВ, при $k_{\text{моб}}$ (2-6%), продуцируется в раствор из гумифицированного опада.

Исходя из экспериментально установленных в полевых опытах величин $k_{\text{моб}}$ и запасов органогенных субстратов, рассчитывают абсолютный (возможный) масштаб мобилизации ВОВ за определенный интервал времени.

Пример. В спелых ельниках подзоны средней тайги Архангельской области (Няндомский стационар) запасы лесной подстилки в среднем составляют 4,5 кг/м². При $k_{\text{моб}} = 7\%$ за осенне-ранневесенний периоды (8-9 мес.) из этой массы возможна мобилизация в раствор 157,0 г углерода ВОВ на 1 м² (при учете 50%-го содержания углерода⁹). Следует учесть и массу растительного опада, равную 0,5 кг/м², из которой дополнительно мобилизуется 17,5 г/м² $C_{\text{орг}}$ ВОВ. С учетом экспериментально найденной массы ВОВ в составе атмосферных осадков, стекающих с крон и стволов деревьев (92,5 г/м²), получается возможный масштаб мобилизации ВОВ под кроной зрелой ели порядка 267,0 г/м² углерода ВОВ (без учета массы ВОВ в составе корневых выделений древесно-кустарничковой растительности). К полученной величине необходимо прибавить массу ВОВ, мобилизованную в раствор за летний период.

Показатель $k_{\text{моб}}$ характеризует, таким образом, возможный масштаб мобилизации в раствор компонентов ВОВ из известной массы органогенного субстрата за единицу времени в реальной почвенно-геохимической обстановке.

Теоретическое и прикладное значение параметра $k_{\text{моб}}$ весьма актуально. Его следует определять при выявлении прихлывающих статей гумусового баланса почв агроценозов; оценки возможных масштабов мобилизации в раствор ионов радионуклидов и тяжелых металлов из труднорастворимых соединений, попавших в те или иные экосистемы в результате неосторожной или масштабной технологической деятельности человека.

Необходимо накапливать фактические данные по оценке $k_{\text{моб}}$, полученные в натурных опытах и охватывающие самые разнообразные почвенно-экологические ситуации и экосистемы: нативные, техногенные.

⁹ В органическом веществе растительного опада.

4.6. Параметры абиогенной миграции водорастворимых органических веществ в почве

Расчет величины масштаба миграции ВОВ в почве. При расчете величины масштаба миграции водорастворимых химических соединений из генетических горизонтов почвы целесообразно использовать единую размерность — массу вещества (мг, г, кг).

Для этого искомую концентрацию, например компонентов ВОВ в элюатах, полученных из определенной массы конкретного сорбента (Al_2O_3 , ионитов, угля и т.д.), переводят в содержание (концентрацию углерода ВОВ умножают на объем элюата). Находят массу ВОВ во всей навеске сорбента и пересчитывают ее на 1 м^2 , исходя из рабочей площади сечения сорбционного лизиметра.

Пример. В 0,1 н. NaOH элюате ($V = 250$ мл) из 50 г Al_2O_3 установлена концентрация углерода ВОВ, равная 125,0 мг/л. Следовательно, масса (m) мигранта, перешедшая в щелочной раствор, будет равна:

$$C \cdot V = 125\text{ мг} \cdot \text{л}^{-1} \cdot 0,25\text{ л} = 31,25\text{ мг} \quad (60)$$

А на всю навеску сорбента в сорбционной колонке она составит 62,5 мг. Исходя из соотношения рабочей площади лизиметра ($66,4\text{ см}^2$) и расчетной поверхности почвы (1 м^2), находят искомую величину массы мигранта для щелочного элюата.

Затем используют водный раствор 0,1-1,0 н. H_2SO_4 , который пропускают через сорбент после его промывки порцией воды (200-300 мл). Диагностированную массу углерода ВОВ суммируют с предыдущей.

Поскольку часть компонентов ВОВ сорбируется Al_2O_3 (по типу химической сорбции) необратимо, следует определять углерод ВОВ также непосредственно в сорбенте по методу Тюрина в модификации Симакова (соблюдая меры предосторожности при нагревании хромовой смеси). Искомая величина общего органического углерода в Al_2O_3 выражается массовыми долями процента (%).

Пример. Допустим, в верхнем слое Al_2O_3 (общей массой 125 г) содержание $C_{орг}$ равно 0,35% (т.е. 350 мг углерода на 100 г поглотителя, а на всю навеску в колонке — 437,5 мг). В нижнем слое Al_2O_3 содержание $C_{орг}$ равно 0,17% (общая масса Al_2O_3 — 109 г), или 185,3 мг $C_{орг}$ ВОВ на всю навеску.

По первому слою вынос углерода ВОВ составит $65,9\text{ г/м}^2$, а по второму (нижнему) — $27,9\text{ г/м}^2 \cdot \text{год}^{-1}$.¹⁰ Общий вынос — $93,8\text{ г/м}^2$. Полученную величину целесообразно сравнить с расчетами по кислотно-щелочным

¹⁰ Вынос рассчитывают из следующего соотношения:

$437,5\text{ мг} - 66,4\text{ см}^2$ (рабочая площадь лизиметра);

$x - 10^4\text{ см}^2$ (расчетная площадь поверхности почвы) отсюда $x = 65,9\text{ г/м}^2$.

элюатам и сделать вывод о природе миграционных групп ВОВ. Отдельно рассчитывают массу ВОВ в приемниках вод.¹¹

В принципе ориентировочный вынос мигранта, например, ВОВ из гор. А₀ подзолистой почвы при использовании метода сорбционных лизиметров можно прогнозировать, исходя из соотношения следующих реальных (выявленных в натурном опыте) величин:

$$m = \frac{Q \cdot C_0}{S \cdot t} = \frac{2,7 \text{ л} \cdot 0,250 \text{ г/л}}{6,64 \cdot 10^{-3} \cdot 1 \text{ год}} = 101,7 \text{ г/м}^2 \cdot \text{год}^{-1}, \quad (61)$$

где: m — масса углерода ВОВ, поступившего из лесной подстилки в зону действия лизиметрической установки ($\text{г/м}^2 \cdot \text{год}^{-1}$) в условиях Няндомского стационара;

Q — объем воды, профильтровавшейся через сорбционную колонку (с активированным углем и Al_2O_3) и поступивший в приемник — 2,7 л;

C_0 — концентрация углерода ВОВ в исходном почвенном растворе (0,250 г/л);

S — площадь сечения потока гравитационной воды, заданная в виде площади сечения сорбционного лизиметра (в опыте 66,4 см^2);

t — время функционирования лизиметров (1 год).

Исходя из выражения (61), одним из приемов повышения эффективности действия сорбционных колонок является как увеличение продолжительности их функционирования, так и площади сечения лизиметров, а также использование емких, с обратимым характером сорбции, поглотителей.

В большинстве случаев реальные величины вертикальных миграционных потоков ВОВ в почвах таежной зоны обычно в несколько раз меньше. Это обусловлено, на наш взгляд, не только использованием в сорбционных лизиметрах некоторыми авторами только одного типа сорбента, например Al_2O_3 , но и вследствие глубокой минерализации компонентов ВОВ в сорбентах, поскольку последние активно сорбируют разные группы почвенных микроорганизмов. Объем фильтрующейся (гравитационной) влаги, поступившей в зону функционирования лизиметра, можно ориентировочно оценить, исходя из водного баланса почвы.

Ниже приведен водный баланс подзолистой почвы ЦЛГПБЗ в еловом лесу.

Анализ данных табл. 10 показывает, что в расходной части баланса занимает десукция древостоем (24-45%), **второе** — испарение осадков с крон (22-25%) и третье — разные виды стока (в т.ч. и инфильтрация воды в почву — 3-24%). Рассматриваемые параметры весьма динамичны во времени. Ис-

¹¹ Концентрацию углерода ВОВ в приемных водах лизиметров умножают на объем раствора (л). Затем, исходя из массы $C_{\text{орг}}$ ВОВ (г), рассчитывают вынос ВОВ. Полученный результат суммируют с прежним, получая величину масштаба миграции по данному лизиметру ($\text{г/м}^2 \cdot \text{год}^{-1}$).

ходя из средней величины **3-х летних** годовых осадков (579 мм), представленных в табл.7, и 24% их массы, фильтрующейся в профиле подзолистой почвы, получим 139 мм. Известно, что масса воды 1 мм жидких осадков на 1 га составляет 10 т. Отсюда масса воды, просочившаяся через 1 м², будет

Таблица 10

Водный баланс среднеподзолистой легкосуглинистой почвы под сложным ельником (т.е. парцеллы — И.Я.) в ЦЛГПБЗ Тверской области, А.А. Роде, (1963)

Статья баланса	С 1.11.37 г. по 31.10.38 г.		С 1.11.38 г. по 31.10.39 г.		С 1.11.39 г. по 31.10.40 г.	
	мм	%	мм	%	мм	%
Приход:						
осадки	569	—	438	—	730	—
приход от грунтовых вод	79	—	45	—	31	—
Итого в приходе	648	—	483	—	761	—
Расход:						
задержано кронами	151	22	118	27	148	25
испарение надпочвенным растительных покровов	81	12	71	16	74	12
десукция древостоем	292	42	197	44	184	30
Сток:						
поверхностный	0	0	5	1	6	1
почвенный	165	24	17	4	107	18
грунтовой	0	0	35	8	85	14
Итого в расходе	689	100	443	100	604	100
Изменение запаса	-41	—	40	—	+157	—

равна 0,139 т/м², или 139 кг/м². На основе соотношения площадей сорбционного лизиметра и поверхности почвы (1 м²) найдем искомую величину инфильтрата: 139 кг (л) — 1 м²;

$$x - 407 \text{ см}^2 \quad x = 5,7 \text{ л} \quad (62)$$

При рабочей площади лизиметра 66,4 см² эта величина будет равна примерно 1 л за 1 год.

Мобилизующиеся в растворимое состояние из опада и лесных подстилок ВОВ претерпевают различные превращения, участвуя, в частности, в миграции различных соединений с потоком гравитационной влаги по профилю почв и в ландшафтах. При абиогенной миграции в почвах наряду с сорбционно-десорбционными взаимодействиями и фракционированием сложной смеси веществ наблюдаются коагуляция коллоидных систем, механический перенос тонкодисперсных частиц по защите ВОВ, а также переход химических элементов из одних состояний и форм в другие. Например, углерод, фосфор и азот могут находиться в твердом, жидком и газообразном состоянии; железо и марганец легко меняют валентность, в частности при оглеении, и переходят из ионно-молекулярного в коллоидное состояние, активно образуют устойчивые водорастворимые органо-минеральные соединения. Поэтому одни сорбционные параметры не всегда позволяют дать достаточ-

но обоснованный прогноз, в частности, линейной скорости миграции тех или иных химических соединений по генетическим горизонтам и профилю почв подзолистого типа.

В реальном почвенно-географическом пространстве существуют различные масштабы времени, отражающие не только неоднозначные по направленности и скорости процессы мобилизации вещества, но и их последующие трансформацию и массоперенос в сопряженных геохимических ландшафтах.

На формальном математическом языке рассматриваемые определения можно задать с помощью миграционной функции, обуславливающей характер перераспределения новообразованной массы (M), например ВОВ, в конкретном почвенном пространстве: S — генетическом горизонте, почвенном профиле, элементарном почвенном ареале (ЭПА) — в виде массы мигранта g за время t , в форме дифференциального уравнения (63):

$$\frac{dM}{dS} = g(x, y, z, t) \quad (63)$$

При этом для ЭПА целесообразно выделить время t_1 и масштаб мобилизации абсолютной (возможной) массы ВОВ в заданной точке пространства, а также время t_2 и масштаб миграции данных продуктов с учетом специфики взаимодействия с минеральными и гумусовыми соединениями согласно изотерме сорбции и кинетике сорбционного процесса. Миграционная функция вследствие неоднородного сложения профилей почв и пестроты почвенного покрова в пределах ЭПА, экосистемы будет иметь разрывы в изучаемой области, а в некоторых точках вообще может быть неопределенна. Вектор скорости миграции \vec{V} массы мигранта ВОВ в почвах таежной зоны заметно дифференцирован и зависит также от структуры, типа экосистем и географических условий почвообразования. Данные параметры в принципе трудно поддаются математической формулировке. Поэтому весьма важно накапливать фактическую информацию о путях миграции ВОВ и проводить анализ составляющих уравнения (63) для нахождения полной производной перераспределения мигранта g в конкретном пространстве ЭПА и оценки «поля миграции» ВОВ.

4.7. Параметры абиогенной миграции веществ в почве

4.7.1. Оценка линейной скорости миграции ВОВ по профилю почвы

Миграционный поток веществ складывается из вертикального нисходящего, бокового внутрипочвенного (по гор. A_{2g} (E_{lg}) или контактному слою в почвах с двучленным сложением профиля), поверхностного и вертикального восходящего [3, 36, 39, 40, 56, 66, 72]. Характер и соотношение потоков миграции соединений зависят от генезиса почв, их сложения и гранулометрического состава, рельефа и гидрологии территории. Необходимо отметить, что до сих пор не осуществлено изучение указанных абиогенных по-

токов ВОВ и водорастворимых органо-минеральных комплексных соединений в конкретной почве в едином варианте опыта...

Натурные наблюдения, выполненные с использованием радиоиндикаторного метода (А.Д.Фокин, 1975, 1986) показали, в частности, что наземный мохово-лишайниковый покров лесных южно-таежных экосистем выполняет функцию биогенного фильтра, задерживая необходимые биофильные элементы, не поглощая с той же активностью другие элементы, например Fe, Mn...

Почвы песчаного гранулометрического состава - подзолы - характеризуются фронтальным сорбционно-десорбционным процессом водной миграции, обуславливающим активное элювиально-иллювиальное перераспределение ВОВ в профиле. Вертикальный нисходящий перенос веществ в суглинках имеет локальный и диффузионный характер; перераспределение продуктов почвообразования происходит по трещинам (В.О. Таргульян, 1978; И.М. Яшин, 2005). Здесь важно правильно отбирать индивидуальные почвенные образцы.

Наряду с фронтальным переносом наблюдается также и быстрый «проскок» мигрантов, которому способствуют единовременное обилие выпавших атмосферных осадков, не полностью оттаявшая почва, наличие сети почвенных трещин, ходов корней и т.д.

Для уточнения процессов современного почвообразования важно иметь фактические данные не только о количестве мигрирующих веществ через площадь, определяемую лизиметром за конкретный промежуток времени, но и абсолютную скорость, а также пути (восходяще-нисходящие потоки) миграции веществ в почвенном профиле.

В почвах тайги мигранты чаще всего перемещаются в насыщенной влагой почвенном профиле. Причем водорастворимые соединения находятся одновременно и в жидкой, и в твердой фазах, т.е. в состоянии динамического сорбционно-десорбционного взаимодействия. Поэтому линейная скорость вертикального нисходящего перемещения химического соединения будет меньше скорости переноса носителя — гравитационной воды: водорастворимые вещества при миграции запаздывают и отстают от фронта движения воды.

В почвоведении пока нет универсальной величины, которая бы позволяла оценить среднюю скорость миграции водорастворимых соединений в профиле почвы. Опираясь на известные в теории динамики сорбции и хроматографии положения, А.Д. Фокин предложил в качестве меры миграционной активности вещества показатель R_f по аналогии с параметром, используемым в бумажной распределительной хроматографии:

$$R_f = \frac{v}{u}, \quad (64)$$

где: R_f — безразмерная величина, характеризующая миграционную способность водорастворимого соединения; изменяется от 0 до 1;

v — линейная скорость перемещения изучаемого вещества в почве ($\text{см} \cdot \text{год}^{-1}$);

u — линейная скорость потока воды в почве (горизонте) известного гранулометрического состава ($\text{см} \cdot \text{год}^{-1}$).

Величина R_f устанавливается экспериментально или путем измерения скоростей, или путем оценки переноса мигранта и воды в почве (в натуре и в лабораторном модельном опыте).

Используют также расчетный метод, основанный на определении распределительного отношения h (В.В.Рачинский, 1964):

$$h = \frac{n_o}{N_o} \quad (65)$$

где: n_o — масса исследуемого вещества в жидкой фазе (мг); находится из выражения $n_o = Q \cdot C$ ($\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$);

N_o — содержание вещества в твердой фазе (г/см); находится из соотношения $N_o = L (\text{г} \cdot \text{см}^{-1}) \cdot S_o (\text{г} \cdot \text{г}^{-1})$;

L — линейная плотность образца почвы (или сорбента) в колонке;

S_o — сорбционная емкость (почвы, сорбента...), которая выявляется по изотерме сорбции (мг/г).

В данном методе важное место отводится сорбционным явлениям, в частности, получению в лаборатории изотермы сорбции того или иного вещества. При диагностике выпуклой изотермы сорбции и формирования стационарного фронта скорость движения всех «точек» линии фронта будет непостоянна¹² и может быть определена по закону Вильсона:

$$V = \frac{n_o}{n_o + N_o} u = u \frac{h}{1 + h} \quad (66)$$

Пример. Скорость миграции носителя (воды) в гор. A_2 (EL) и A_2B (EL/B) сильноподзолистой среднесуглинистой почвы (u) составляет $42 \text{ см} \cdot \text{год}^{-1}$, в частности, при дефиците осадков.

Находят параметры выражения (66) на основании сорбционных исследований. Так, линейную плотность образца ($\text{г} \cdot \text{см}^{-1}$) в хроматографической колонке определяют из соотношения плотности почвы ($\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$) и площади сечения колонки (см^2). Параметр n_o равен $40,5$ мг углерода ВОВ, поскольку через хроматографическую колонку пропускали $0,5$ л раствора с концентрацией $C_o = 0,081$ г/л углерода ВОВ.

Параметр N_o составляет $23,1$ мг/см, исходя из линейной плотности изучаемого образца ($L=2,6 \text{ г} \cdot \text{см}^{-1}$) и сорбционной емкости поглотителя ($S_o=8,9$ мг/г сорбента). Найдя распределительное отношение h , равное $1,75$, определяют величину V , равную $26,7 \text{ см} \cdot \text{год}^{-1}$. С помощью МСЛ в почвенных профилях определяют не только масштаб миграции ВОВ, их состав и

¹² Точки с большей концентрацией на выходной кривой будут двигаться (согласно закону Вике) с меньшей скоростью, а точки с меньшей концентрацией — с большей. Точка половинной концентрации движется с $V = \text{const}$.

свойства, но и изучают иные миграционные параметры. Рассмотрим их особенности и диагностику.

Таблица 11

Параметры оценки годовой миграции ВОВ в целинной супесчаной глее-подзолистой почве (Мезенский стационар, Р. 365)

Горизонт и его мощность, см	Содержание $C_{\text{общ}}$, %	Плотность массы, г/см ³	Масса слоя почвы, кг/м ²	Запасы $C_{\text{орг}}$ по горизон-там G_x , г/м ²	Средний вынос $C_{\text{орг}}$ в год m , г/м ²	Время* миграции $C_{\text{орг}}$ от поверхности до границы слоя (G_x/m), год ⁻¹	Линейная скорость миграции, см/год
$A_0^{\text{тп}}$, 8	9,9**	0,24	5,2	1900,8	55,4-53,9	34,3-35,3	0,23
E_g , 24	0,6	1,50	360,0	2160,0	54,9-30,3	39,3-71,3	0,47
EL/B_g , 23	0,4	1,66	382,0	1528,0	39,4-7,8	38,8-195,9	0,35
B_g , 30	0,5	1,68	504,0	2520,0	29,8	84,6	0,35

* Время сорбционно-десорбционной миграции.

** Валовой углерод в оторфованной лесной подстилке определяли по методу Анстета в модификации Пономаревой-Николаевой.

После выполнения указанных вычислений с использованием данных лизиметрических опытов (табл. 11), можно определить время миграции водорастворимых соединений, в частности ВОВ, по генетическим горизонтам и профилю в целом¹³, используя выражение:

$$T = \frac{G}{m} \quad (67)$$

где: T — время миграции углерода ВОВ от поверхности почвы до заданной глубины (год);

G — запас углерода органических веществ от поверхности до заданной глубины на конкретной площади (г·м²);

m — среднее количество ВОВ, мигрируемых через данную площадь (1 м²) за единицу времени (год); определяется с помощью МСЛ. Для любого генетического горизонта, например глее-подзолистой почвы района Мезени, рассчитывают долю обновляющегося органического вещества (λ_m) за счет его мигрируемой мобильной формы при промывном водном режиме:

$$\lambda_m = m / G_x \quad (68)$$

где: G_x — запас органического углерода¹⁴ в изучаемых горизонтах почвы

¹³ В 1980 г. выпало 385,4 мм осадков, из которых 48,3% в июне-сентябре, в 1981 г. — соответственно 632,8 и 43,8 в 1982 г. — 513,5 мм и 39,6% (метеостанция г. Мезени).

(г·м⁻²). В табл. 11, 12 приведены значения (m⁺), равные количеству ВОВ, поглощаемых оглеенными супесчаными горизонтами почвы. По значениям (m⁺) определяют параметры обновления гумуса за счет их водной миграции — m⁺/G_x.

Таблица 12

Миграционное обновление гумуса глее-подзолистой почвы
(Мезенский стационар, Р. 365)

Генетический горизонт и его мощность, см	Общий вынос* C _{орг} (\bar{m}), г/м ² ·год	Внесено в слой C _{орг} (m ⁺), г/м ² ·год	Накопление ВОВ, % выноса из подстилки	Доля обновляющегося вещества (λ_m) за счет миграции m ⁺ /G _x , год ⁻¹	1/λ _m , годы
A _o ^{тп} , 8	55,4-53,9	Не опр.	Не опр.	—	Не опр.
E _g , 24	54,9-30,3	0,5-23,6	0,9-43,1	23·10 ⁻⁵ -11·10 ⁻³	90,9**
EL _g /B _g , 23	39,4-7,8	15,5-22,5	28,0-41,1	1·10 ⁻² -15·10 ⁻³	100-66,7
B _g , 30	29,8	9,6	17,3	38·10 ⁻⁴	253
BC _g , 42	17,4	12,4	22,3	9·10 ⁻³	111

* Часть ВОВ в верхнем (органогенном) горизонте минерализуется; этот вопрос нами не изучался. **Минимальный показатель.

Наблюдения показали, что оглеенные минеральные горизонты почв подзолистого типа очень слабо поглощают компоненты водорастворимых органических веществ с кислотными и комплексообразующими свойствами. Сезонная аккумуляция ВОВ возможна лишь в тех частях генетических горизонтов супесчаных почв, где скапливаются гидрогели гидроксида железа.

Последние являются емкими сорбентами и при переувлажнении горизонтов почв трансформируются из гидрогелей в активные гидрозолы. При этом под «защитой» ВОВ гидрозолы железа способны мигрировать с гравитационной влагой.

Продолжим анализ данных таблицы 12. Для наглядности нами введен обратный показатель 1/λ_m, указывающий время пребывания углерода органических веществ в генетических горизонтах с учетом полного миграционного обновления гумуса почвы. Характер подобных физико-химических взаимодействий существенно варьируется по генетическим горизонтам: в местах задержки ВОВ (горизонты EL/B_g и B_g) время обновления меньше, чем в транзитном отрезке почвенного профиля (E_g).

Интенсивность миграции молекул ВОВ в определенной мере обусловлена вещественным составом и процессами трансформации различных соединений почвы, в частности, железа. В этой связи отметим важную особенность современного развития супесчаных глее-подзолистых почв — не только формирование больших масс ВОВ, но и своеобразие их взаимодействия с минералами при миграции (яркая элювиальная направленность).

Соотношение масс почвенного гумуса и мигрируемых органических продуктов G_x/m — весьма узкое и изменяется по горизонтам A_o^{тп}, EL_g, EL/B_g и B_g соответственно в пределах 34,3-35,2; 39,3-71,2; 38,8-195,8; 84,6-144,8.

Это, на наш взгляд, указывает на ведущую роль мобильных органических компонентов в формировании гумусового профиля, вследствие чего ВОВ глее-подзолистых почв отличается ярко выраженной подвижностью («потечным» характером).

Слабое закрепление новообразованных групп ВОВ химическими соединениями супесчаных глее-подзолистых почв Крайнего Севера, по-видимому, обусловлено, с одной стороны, их своеобразным составом и ненасыщенностью металлами, а с другой — спецификой продуктов почвообразования, в частности составом и свойствами водорастворимых органико-минеральных соединений и длительным оглеением почвы.

4.7.2. Оценка коэффициента водной миграции ($k_{\text{миг}}$)

Существуют различные подходы для оценки скорости миграции веществ, в частности, в почвах подзолистого типа. При использовании показателя R_f можно достаточно точно установить меру запаздывания мигрируемого вещества по сравнению со скоростью перемещения растворителя (гравитационного потока воды) в конкретном горизонте и почве в целом.

А.И. Перельман (1978) считает, что скорость миграции того или иного химического элемента можно охарактеризовать по масштабу его мобилизации в подвижное состояние (в почвенный раствор, природные воды) в единицу времени с учетом его Кларка (% оксида, или валовое содержание).

По мнению И.С. Кауричева и И.М. Яшина (1973, 1989), масштаб выноса водорастворимых соединений в известной мере отражает особенности их мобилизации и активности миграции в почвенном профиле на современном этапе развития таежной экосистемы. Однако здесь не учитываются исходные масса вещества (химического элемента) и его состояние (способность к трансформации) в том или ином генетическом горизонте и биогеоценозе. Между тем эти показатели весьма актуальны, нередко они определяют результаты оценки интенсивности водной миграции того или иного химического соединения.

В связи с этим относительную скорость миграции ВОВ (а также иных продуктов почвообразования) в почвах и ландшафтах оценивают с учетом их массы в жидкой (масштаб миграции вещества) и в твердой фазах.

Рассмотрим высказанные положения на примере оценки скорости миграции **Si** и **Fe**. Как видно из данных табл.13, масштаб водной миграции **Si** по профилю супесчаной глее-подзолистой почвы на порядок больше, чем **Fe** — соответственно 3108 и 326 мг/м². Следует ли из этого, что **Si** более энергичный мигрант, чем **Fe**? Судя по концентрации в растворе, **Si** мигрирует активнее, в то же время его Кларк (86%) в горизонтах почвы в среднем заметно выше, чем у **Fe** (1,4%). С помощью выражения (69), предложенного А.И. Перельманом (1975), можно рассчитать коэффициент водной миграции:

$$k_{\text{миг}} = \frac{m \cdot 100}{a \cdot n}, \quad (69)$$

где m — концентрация химического элемента в почвенном растворе, г/л; a — сумма минеральных веществ, растворенных в речной воде, г/л; n — среднее валовое содержание элемента в генетических горизонтах (в почве), %; 100 — переводной коэффициент.

Таблица 13

Параметры оценки интенсивности нисходящей водной миграции Si (числитель) и Fe (знаменатель) в глееподзолистой супесчаной почве ельника зеленомошного бассейна р. Мезени

Горизонт почвы и его мощность, см	Масса слоя почвы, кг/м ²	Запасы, элементов кг/м ²	Валовое содержание, %	Масштаб водной миграции, г/м ² ·год ⁻¹	$k_{\text{миг}}$
$E_g - 24$	360,0	$\frac{315,4}{1,94}$	$\frac{87,6}{0,54}$	$\frac{3,4 \cdot 10^{-3}}{0,3 \cdot 10^{-3}}$	$\frac{1,1 \cdot 10^{-5}}{1,6 \cdot 10^{-4}}$
$E/B_g - 23$	382,0	$\frac{340,4}{3,17}$	$\frac{89,1}{0,83}$	$\frac{3,1 \cdot 10^{-3}}{0,3 \cdot 10^{-3}}$	$\frac{9,1 \cdot 10^{-6}}{9,2 \cdot 10^{-5}}$
$B_g - 30$	504,0	$\frac{444,5}{4,89}$	$\frac{88,2}{0,97}$	$\frac{3,1 \cdot 10^{-3}}{0,3 \cdot 10^{-3}}$	$\frac{7,0 \cdot 10^{-6}}{6,3 \cdot 10^{-5}}$

Подставив экспериментальные данные (m для Si — 0,200 г/л; m для Fe — 0,003 г/л; a для кремния и железа — 0,015 г/л), получим $k_{\text{Si}} = 0,09$ и $k_{\text{Fe}} = 1,07$. Следовательно, интенсивность водной миграции Fe в профиле супесчаной глее-подзолистой почвы в 12 раз выше, чем кремния, хотя концентрация **Si** в лизиметрических водах оказалась значительно больше.

Данный факт указывает на то, что интерпретация миграционного параметра по одной концентрации мигранта в растворе некорректна. Важно учитывать соотношение масс мигранта в жидкой и твердой фазах реального геохимического ландшафта.

При расчетах значений $k_{\text{миг}}$ в почвенном покрове тайги опытным путем определяют среднее значение m по сезонам года и умножают его на среднегодовой расход воды, исходя из объекта изысканий (генетический горизонт, ручей, река, поверхностный сток). В почвах целесообразно использовать сведения о масштабе миграции вещества (кг/м²), полученные с помощью метода сорбционных лизиметров. Преобразуют и показатель n с учетом реальной массы изучаемого слоя породы, почвы. Полученная размерность m (кг/м²) удобна при дальнейших расчетах, в которых используются результаты лизиметрических наблюдений. После преобразований выражение (69) принимает вид:

$$k_{\text{миг}} = m_{\text{миг}}/A \quad (70)$$

где: $m_{\text{миг}}$ — мигрирующая масса вещества, кг/м² ;

A — исходная масса химического элемента в горизонте почвы, кг/м².

Рассчитанные нами реальные коэффициенты интенсивности водной миграции Si и Fe, находящихся в ионно-молекулярном состоянии, свидетельствуют о слабой растворимости минеральных веществ глее-подзолистой почвы в условиях северной тайги. Одной из характерных форм миграции железа и кремния является образование и перераспределение их коллоидов (в частности, внутригоризонтная сегрегация). В этом процессе активную и

своеобразную роль играют низкомолекулярные компоненты ВОВ. Механизм абиогенной миграции этих элементов в основном диффузионный и реализуется он на фоне интенсивного оглеения всего профиля почвы (И.М. Яшин, Е.В. Мухин, А.И. Карпухин, 2004).

Вещества, находящиеся в растворенном и во взвешенном состоянии, при миграции взаимодействуют как между собой, так и с твердой фазой почвы. Процессы сорбции, соосаждения, комплексообразования и ионного обмена способствуют переходу Fe и Si из одного состояния в другое: тонкодисперсные взвеси, коллоиды, ионы... В то же время реакции взаимодействия компонентов различных фаз почвы протекают при непосредственном участии продуктов жизнедеятельности таежных живых организмов, в частности ВОВ. Следует учитывать и биогенный цикл миграции изучаемых веществ.

В этой связи результаты исследований абиогенного потока веществ являются хотя и весьма важной, но лишь составной частью общего биогеохимического потока веществ.

Используя выражение (70) и фактические данные о составе ВОВ и свойствах природных вод таежной зоны, были рассчитаны величины $k_{\text{миг}}$. Исходя из результатов исследований, следует, что коэффициент интенсивности водной миграции, в частности углерода ВОВ в таежных ландшафтах, заметно дифференцирован в почвенном пространстве.

В зонально-провинциальном аспекте скорость водной миграции углерода ВОВ определяется прежде всего наличием в структуре почвенного покрова болотных, болотно-подзолистых и подзолистых почв, ареалами залегания карбонатных почвообразующих пород (являющихся мощным сорбционным геохимическим барьером) и характером дренированности местности. Так, в подзоне северной тайги (в пределах болотистого взморья дельты р. Сев. Двины) величина $k_{\text{миг}}$ больше, чем в пойменных (супераквальных) ландшафтах дельты той же реки, где отмечено его существенное варьирование по сезонам года.

Интенсивность водной миграции углерода ВОВ также высока в бассейне р. Пинеги, в ландшафтах Няндомской конечно-моренной увалистой равнины и в прибрежной (заболоченной) части озера Лача, на Каргополье. Указанные таежные ландшафты характеризуются не только активным водообменом, но и контрастным залеганием в пространстве автоморфных, полу-гидроморфных и гидроморфных почвенных структур [62, 67].

Скорость внутрипочвенной водной миграции углерода ВОВ в почвах подзолистого типа подзоны южной тайги (учхоз «Михайловское» МСХА) оказывается весьма высокой, что косвенно подтверждает положение о важной роли абиогенной миграции ВОВ в почвенно-геохимических процессах.

Абиогенные потоки вещества могут быть изучены также с использованием методов математического моделирования. Подобный подход отражает рождение новой методологии научных изысканий, включающей, в частно-

сти, оценку «поля» биогеохимических миграционных процессов и рассмотрение функциональных категорий миграционных механизмов.

К числу последних в первую очередь относится дифференцированное исследование водного режима конкретного ландшафта. Вода, как известно, является ведущим фактором процессов биогеохимической миграции. В этой связи целесообразно идентифицировать количественно статьи баланса распределения воды атмосферных осадков по всем категориям структуры «поля миграции».

В.Л. Анохин (1974), в частности, разработал оригинальный подход для количественной оценки статей водного баланса конкретного ландшафта (лесного, степного и др.), основанный на применении графа квадратной матрицы. Так, в лесном биогеоценозе из общего среднегодового количества осадков (624 мм) в самый верхний генетический горизонт почвы за год поступает 53,6%, или 334 мм (т.е. 334 л на 1 м²). А в средний слой почвы – 107 мм или 107 л/ м². Это большой объем влаги.

Глава 5. Диагностики почвенно-геохимических барьеров

5.1. Общие положения

В работах И.М. Яшина (1973, 1989, 1993, 2003) и в статье И.М. Яшина, А.И. Карпухина, Е.В. Мухина (2004) дана оценка масштаба миграции ВОВ и их компонентного состава в почвах нижнего течения р. Сев Двины. Охарактеризованы некоторые барьеры миграции.

Примечательно, что долина и дельта реки Сев. Двины пересекает Поморский регион на две ландшафтные территории — Северо-Западную, именуемую географами как «Летний» берег Беломорья и Северо-Восточную — «Зимний» берег. В этом регионе геологами в 1980-1981 гг. обнаружены и с 2003 года стали разрабатываться открытым промышленным способом крупные залежи алмазов (Экология Северной Двины, 1998). При этом оказалось, что вмещающие алмазы породы (кимберлитовые брекчии) абсолютно не похожи ни морфологически, ни по химическому составу на их аналоги, в частности из южной Африки и Якутии. Поэтому ряд геологов вообще не допускал наличия в этом регионе алмазоносных месторождений. Специалисты института Экологических проблем Севера установили, что породы Беломорья обогащены ТМ (Cr, Ni, V, Pb) и щелочно-земельными основаниями (Sr, Ba), имеют повышенную радиоактивность (А.И. Малов, 1995; Ф.Н. Юдахин, Г.П. Киселёв, 1996). Эти элементы поступают в артезианские (и иные) воды, загрязняя их. Геологи закартировали на территории Зимнего берега Беломорско-Кулойского плато ряд речных палеодолин на глубине 150-250 м, занимающих примерно 20% площади четвертичных отложений этого региона. Доказали, что древние воды этих речных долин могли размывать и переотложить значительное количество пород кимберлитовых трубок, диагностируемых здесь как «трубки взрыва». Очевидно, это несостоявшиеся масштабные вулканические извержения и вполне возможно, что их реализация в будущем не исключена. Переотложившийся кимберлитовый материал при гипергенезе аккумуляровался частично в донных отложениях, четвертичных породах, палеопочвах и корках выветривания. Поэтому диагностика и мониторинг химического загрязнения ландшафтов Беломорья весьма актуальны. Тем более, что морские акватории и арктические тундры о. Новая Земля испытали в 50-60-х годах 20-го столетия активное радиационное загрязнение, локально сохранившееся и до настоящего времени.

Необходимо подчеркнуть, что современные речные долины Беломорско-Кулойского плато (в пределах залегания мощных пластов доломитов и известняков) имеют узкие днища и крутые, часто обрывистые берега. Долины небольших рек здесь находятся на стадии активного врезания в коренные осадочные породы.

дочные породы. Руслу рек прямолинейны¹⁴. Ввиду высоко инфильтрационной проницаемости осадочной толщи карбонатных пород, перекрываемых маломощными водно-ледниковыми и мореными отложениями (5-10 м); поверхностный (эрозионный) сток здесь практически не выражен, поскольку поверхность почв (подзолов, подбуров и глееподзолов) полностью покрыта наземным растительным покровом. Атмосферные осадки весьма интенсивно выщелачивают из лесных подстилок, опада и биоты ВОВ, которые активизируют миграцию тонкодисперсных и коллоидных частиц из почвообразующих (и подстилающих) пород — а именно они и обогащены ТМ — и перераспределяют их под «защитой» ВОВ в карбонатные породы, где те и аккумулируются. Так формируется карбонатный (сорбционно-щелочной) геохимический барьер с ТМ. Это один из реальных примеров защитного сорбционного (карбонатно-кальциевого барьера миграции) в ландшафтах Европейского Севера.

Рассмотрим генетические и функциональные особенности основных почвенно-геохимических барьеров.

5.2. Краткая характеристика барьеров миграции

Специалисты выделяют 2 типа барьеров: природные и техногенные. Среди первых различают три класса: механические, физико-химические и биогеохимические (А.И. Перельман, 1975).

Механические барьеры — это участки почв и ландшафтов резкого уменьшения интенсивности переноса какого-то субстрата ветром или водой без радикального изменения их форм миграции и химического состава. Так образуются наносы почвенного мелкозема у изгороди при пыльных бурях.

Биогеохимические барьеры формируются на территориях, занятых биотой, например хвойным лесом. На этом барьере химические элементы не только аккумулируются, но и радикально изменяют форму миграции и свойства за счёт комплексообразования. Так, в частности, в экосистемах образуются генетические горизонты и профили почв, система специфических гумусовых соединений, сорбционно закрепленных на почвенной матрице. Концентрацию биогенных, биофильных и техногенных элементов рассчитывают по известному выражению, используя коэффициент биологического поглощения $k_{БП}$ или коэффициент биогенного накопления ($k_{к,н} = m_{раст}/m_{почва}$). Отметим, что эти коэффициенты достаточно условны, поскольку они не учитывают «прокачку» массы мобильных форм химических элементов через живой организм за период его жизнедеятельности: пока неполно изучены циклы «поглощения-выделения», например культурными растениями, различных веществ и химических элементов. Как правило, также выделяют фито- и зообарьеры миграции.

¹⁴ В 1979-1983 гг. автор совместно со студентами — почвоведками Тимирязевской академии проводил крупномасштабное почвенное картирование и стационарные наблюдения в экосистемах, прилегающих к посёлкам **Сояна**, **Долгощелье** и г. **Мезень**. П.Сояна расположен в восточной части Беломорско-Кулойского плато, недалеко от р.Кулой.

Физико-химические барьеры включают обширный класс барьеров, формирование которых связано с резким изменением физико-химических условий миграции элементов как по ординате, так и в пространстве на коротких расстояниях. Обычно имеют ввиду латеральные площадные (или пространственные) барьеры, образующиеся, в частности, по окрайкам болот или у «подошвы» склона моренного увала. В последнем случае наблюдается резкий типовой переход почв: на склоне в еловом лесу (на морене) развиты сильноподзолистые среднесуглинистые почвы, а у подошвы-перегнойно-глеевые (или глее-подзолистые и торфяные подзолисто-глеевые) аналоги. Радиальные (или вертикальные) барьеры залегают в профилях почв, пород и корках выветривания.

Подобные барьеры важно знать при техногенном загрязнении ландшафтов, например в местах складирования каких-то отходов производств (включая отходы животноводства...), ЦБК, деревоперерабатывающих предприятий, свалок. Такие барьеры являются зонами накопления и осаждения различных экотоксикантов из миграционного потока в почвах и породах.

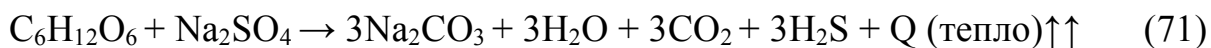
Охарактеризуем кратко следующие физико-химические барьеры:

1. кислородный,
2. глеевый (в т.ч. и сероводородный),
3. щелочной,
4. кислый (кислотный),
5. испарительный,
6. сорбционный (органогенный, карбонатный...),
7. термодинамический,
8. солевой, а также комплексные барьеры миграции.

Кислородные барьеры очень широко распространены в ландшафтах Земли, образуясь вновь и вновь в местах разгрузки так называемых «глеевых вод» на участках, богатых свободным O_2 . Из металлов осаждаются Fe и Mn; совместно с ними, но гораздо реже, и Co. Кроме указанных элементов здесь аккумулируются также сера и селен, в частности в местах выхода сероводородных вод. Одним из таких уникальных мест на Северном Кавказе является гора Машук и «Провал» на южном склоне горы, где в виде большой лужи скопилась сероводородная кислота естественного генезиса. Вблизи подобного сероводородного источника заметны новообразования серы в виде её самородной формы, являющейся антисептиком. H_2S может находиться и в растворе, и в газовой фазе. Кстати, на горе Машук подобных горячих сероводородных и радоновых источников достаточно много и они используются (как и гидротроилитовые (черные) грязи озера Тамбуканское, вблизи г. Пятигорска) при лечении радикулита, остеохондроза и иных болезней суставов.

Сероводородный (глеевый) барьер образуется в восстановительной почвенно-геохимической обстановке при наличии источников серы и углерода. В глубинах Земли при $t^\circ \geq 150$ °C в породах и газах, содержащих CH_4 и сульфаты, возможно образованные H_2S по схеме: $CH_4 + SO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow CO_2 +$

$2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{S}$. Однако гораздо большее значение в образовании H_2S имеет деятельность сульфатредуцирующих бактерий:



Формирование H_2S сопровождается активным осадкообразованием Fe, Mn, Pb, Zn, Cu, Cd, Ag, Hg, Sb, Bi, Mo. Сероводородные барьеры ярко выражены в дельтах северных рек, впадающих в морские бассейны: Сев. Двины, Мезени, Кулоя, Печоры, Енисей, по побережьям которых формируются своеобразные маршевые почвы и солончаки.

Глеевые барьеры (без участия H_2S). Возникают на участках интенсивного разложения растительных остатков и ВОВ без соединений серы и без доступа молекулярного O_2 . Показателем глеевой обстановки чаще всего являются очень низкие величины окислительно-восстановительного потенциала (Eh), большие концентрации ВОВ, наличие свободных H_2 и CH_4 , а также закисные формы Fe^{2+} и Mn^{2+} , которые с полифенолами образуют почти чёрные растворы, мигрирующие из гор. A_0 и временно прокрашивающие минеральный субстрат под лесной подстилкой в темно-серый цвет. Часто такие горизонты ошибочно принимают за гор. A_1 , а почву (в пределах подзон средней и северной тайги на бескарбонатных породах) также ошибочно диагностируют или как дерново-глеевую, или дерново-подзолистую глеевую.

Глеевые горизонты почв и пород имеют белёсую, сизую, голубовато-белесую, зеленую и ржаво-серую окраску. При окислении глеевых вод в местах их разгрузки (например, в ландшафтах курорта «Марциальные воды» Карелии где подобные воды на слабо выраженной озёрной террасе выходят у «подошвы» сельг на поверхность) отмечается интенсивное окисление Fe^{2+} , образование коллоидных систем $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и их выпадение в осадок. Через 12 часов стояния такая грунтовая вода буквально «насыщается» бурыми мелкими хлопьями гидроксида Fe(III), являющегося весьма ёмким сорбентом для многих анионов (фульвокислот, PO_4^{3-}), ионов металлов и микроорганизмов. На глеевых барьерах (например, концентрические окрайки болот) — на гидрозольях $\text{Fe}(\text{OH})_3$ — осаждаются Cu, Mo, U, Ag, Cr, V, As. Глеевые барьеры, как правило, являются двусторонними, а в краевых частях болот находятся комплексные барьеры: кислый, сорбционный, глеевый и биогеохимический.

Щелочные барьеры образуются на участках ландшафта, где реакция среды скачкообразно изменяется от кислой ($\text{pH} = 4,1-5,0$) до щелочной ($\text{pH} \geq 7,9$). В этих условиях из водных растворов осаждаются многие вещества, относящиеся к карбонатам, гидроксидам металлов, фосфатам, арсенатам и ваданатам. На карбонатных щелочных барьерах (в донных осадках озера Лача, в частности, вблизи г. Каргополя), наблюдается осаждение соединений Fe, Mn, Pb, Zn, Cu, Cd и многих других ионов металлов, а также компонентов ВОВ. Привнос частиц почвенного мелкозёма при эрозии способствует формированию в озере слоев сапропеля; поскольку он обогащён Са и ГС, его нужно использовать как удобрение.

Кислый геохимический барьер диагностируется при резкой смене реакции среды от слабощелочной до кислой. На подобных барьерах осаждаются анионные мигранты: Si, Ge, Mo, As, Se, V, U, ... Сочетание кислого и восстановительного (глеевого) барьеров может возникнуть за счет жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий при наличии доступных форм органических веществ, например, мигрируемых ВОВ. Такие барьеры весьма сорбционно активны: здесь накапливаются кремний, молибден и уран.

Испарительный барьер возникает при интенсивном зимнем и летнем испарении почвенных растворов особенно в степных, сухо-степных и пустынных ландшафтах. Подобные барьеры способствуют вторичному засолению почв, при близком залегании грунтовых вод, что крайне негативно сказывается на развитии культурных растений. Масштабы вертикальной восходящей миграции водорастворимых солей в аридных почвах можно изучить с помощью МСЛ. Сорбенты — ионообменные смолы.

Сорбционные барьеры относятся к наиболее распространённым. Они формируются на участках почв, пород, донных осадков..., где водные или газовые миграционные потоки встречаются с природными сорбентами: доломитами, глинами, коллоидами Fe, Mn, Si... На формирование таких барьеров большое влияние оказывают гумусовые соединения и вторичные минералы — каолинит и монтмориллонит. Активными сорбентами в почвах являются коллоиды Fe, Mn, Si, Cr... Коллоиды гидроксида Fe, например сорбируют As, V, P, Sb, Se; а $Mn(OH)_2$ — Ni, Co, K, Ba, Cu, Zn, Gh, Au, W; коллоиды кремния — радиоактивные элементы; известняки и доломиты — Pb, Zn, Sr.

Глинистые минералы сорбируют ионы металлов лучше в слабощелочной среде, чем в кислой. Поэтому в чернозёмах более активно и более полно сорбируются различные тяжёлые металлы, в последствии загрязняющие различные виды сорбционных почвенно-геохимических барьеров: органо-генный (гор. O^f ...), органо-минеральный (гор. A_1), минеральный, (нижние горизонты почв), карбонатный, сульфидный, фосфатный (в гор. A_1 пахотных почв Европы) и сельскохозяйственную продукцию.

Наряду с качественной важна и количественная оценка барьеров по ряду параметров: градиент барьера, контрастность барьера и другие.

Градиент барьера (G) — показатель, характеризующий почвенно-геохимическую обстановку в миграционном потоке (восходящем-нисходящем, боковом...) сразу после барьера. Для расчёта величины G, например, для элювиального горизонта EL в подзолистой среднесуглинистой почве, необходимо знать миграционную массу изучаемого вещества (фульвокислот, Fe — ФК комплексных соединений) до и после барьера (в нашем примере — гор. EL имеет мощность $l = 25$ см). Учёт масс мигранта проводят с помощью МСЛ — колонки с приёмниками лизиметрических вод устанавливают на «входе» и на «выходе» мигранта из барьера. Величину G определяют по выражению: $G = (m_1 - m_2)/l$. Так, для компонентов ВОВ гор. EL является малоактивным барьером. Если m_1 — миграционная масса ВОВ перед барьером (допустим, $50 \text{ г/м}^2 \cdot \text{год}^{-1}$), а после барьера $63 \text{ г/м}^2 \cdot \text{год}^{-1}$. То-

гда получим $G = -13 \text{ г/м}^2/0,25 \text{ м} = -53 \text{ г/м}^3 \cdot \text{год}^{-1}$. Знак минус G означает, что вместо сорбции на барьере (гор. EL) происходит какая-то дополнительная мобилизация в раствор компонентов ВОВ и их активный вынос. Подобным образом, кстати, обнаруживаются в природных водах различные экотоксиканты давным-давно попавшие в почву, но сорбционно удерживаемые ею. Это характерно, в частности, для радионуклидов (^{90}Sr , ^{137}Cs ...), основным механизмом миграции которых, по-видимому, является диффузия.

Для расчета массы мигранта (на барьере) эмпирическим путём используют следующее выражение:

$$h = k_{\text{моб}} (C_1 - C_2)/(\alpha_1 - \alpha_2)/l, \quad (72)$$

где: l — мощность барьера (м),

$k_{\text{моб}}$ — коэффициент мобилизации (безразмерная величина) химического элемента из сложного (труднорастворимого) химического соединения в раствор; равен 0,05.

C_1 и C_2 — масштаб миграции изучаемых элементов до и после барьера (целесообразно рассчитать массу мигранта, а не только концентрацию — И.Я.);

α_1 и α_2 — сухой остаток аликвотов лизиметрических вод до и после барьера (единица измерения - %).

В расчетах следует обратить внимание на сопоставимость единиц измерения.

Пример. $k_{\text{моб}} C_{\text{орг}}$ ВОВ для хвойного опада в почвах подзолистого типа Подмосковья равен 5%: C_1 и C_2 — соответственно полученные с помощью МСЛ 21 и 3 $\text{г/м}^2 \cdot \text{год}^{-1}$; $l = 25 \text{ см}$; α_1 и α_2 — соответственно 0,25 и 0,15%. Подставив указанные опытные данные в выражение для расчета h , получим:

$$h = 0,05 \cdot \frac{(21 - 3)100}{(0,25 - 0,15) \cdot 0,25 \text{ м}} = 90 \text{ г/м}^2 \cdot \text{год}^{-1} / 0,025 \text{ м} = 3600 \text{ г/м}^3 \cdot \text{год}^{-1} \quad (73)$$

Откуда в числителе появился коэффициент 100? Поскольку проценты сухого остатка — это 0,1г/100 г, граммы сокращаются, а 100 идет в числитель. Расчёты показывают, что в данном случае — это очень активный органоминеральный сорбционный барьер (горизонт A_1).

В таёжных ландшафтах природные и лизиметрические (почвенные) воды, как правило, ультрапресные по уровню минерализации, но сильно обогащены мобильными формами гумусовых соединений (ГС) — ВОВ. Поэтому эти разнообразные по молекулярно-массовому составу и физико-химическим свойствам органические и органо-минеральные соединения играют чрезвычайно важную и уникальную роль в формировании почв и биоты тайги, их эволюции, перераспределении в профилях продуктов почвообразования и экотоксикантов, в частности ТМ (Pb, Cd, Be, Zn, Hg, Cu...); выполняют своеобразные экологические функции в ландшафтах (И.М. Яшин, 1973, 1993, 2004).

Контрастность (технофильность) барьера рассчитывают, используя следующее выражение: $K_{\text{б}} = C_i/C_{\text{фон}}$, где C_i — реальное содержание мигранта в

массе барьера (% , моль...) и $C_{\text{фон}}$ — фоновое содержание (или Кларк) изучаемого элемента (вещества), %. Например, содержание мобильных форм свинца в гор. Отт составило 0,11%, а Кларк Pb в коре выветривания составляет $1,6 \cdot 10^{-3}\%$. Отсюда $K_6 = 0,11/0,016 = 68,8$. Таким образом, несмотря на низкие концентрации ионов Pb^{2+} в почвенных растворах тайги, данный элемент очень активно накапливается на некоторых сорбционных барьерах. Пренебрегать низкими величинами экотоксикантов в ландшафтах и почвах нельзя. Следует организовать стационарные наблюдения за миграцией экотоксиканта.

Комплексные барьеры наиболее широко распространены в ландшафтах земного шара. С этими барьерами связаны максимальные по динамике изменения форм миграции веществ. Например, в Чёрном море на глубинах 150-200 м от поверхности начинается сероводородный барьер и здесь нет биоты. Подобный барьер был изучен и в Красном море, причём, на дне отложились сульфидные полиметаллические рудные отложения Pb, Cu, Zn. Глубинные металлоносные рассолы, поднимающиеся по трещинам горных пород вверх, претерпевают трансформацию на кислородном барьере (в поверхностных слоях моря): закисное Fe(II) окисляется и переходит в Fe^{3+} с последующим образованием коллоидных частиц $Fe(OH)_3 \downarrow$. Последние представляют собой прекрасные сорбенты как для ВОВ, так и многих металлов, поэтому вода хорошо очищается. При осаждении $Fe(OH)_3$ увлекает растворимые формы Cu, Pb, Cd, а сам превращается в гетит. Здесь важную роль играют и сульфатредуцирующие бактерии, деятельность которых можно диагностировать как биогеохимический барьер.

Наряду с диагностикой барьеров миграции МСЛ успешно применяется для моделирования процессов мобилизации и трансформации ВОВ в экосистемах (см. стр. 98), а также уточнения подвижности в почвах кислотных реагентов: анионов Cl^- , NO_3^- в агроландшафтах, что актуально при диагностике химической (почвенной) кислотности и «кислотных дождей».

Другими важным показателем активности мигрантов является их интенсивность миграции P_x . Она отражает количество вещества (моль, г...), мигрирующее за определенный промежуток опыта (месяц, сезон, год...) через заданную площадь сечения или точнее объём почвенно-геохимического барьера (m^3). Рассчитывается P_x по выражению:

$$P_x = db/dt \text{ или } P_x = (b_2 - b_1)/(t_2 - t_1) \quad (74)$$

Однако данное выражение без учёта общей массы (валовой) формы мигранта отражает параметр P_x как скорость мобилизации элемента из твердой фазы в раствор. Если теперь величину db/dt разделить на массу химического элемента в форме оксида (валовое содержание) или его Кларк в коре выветривания (%), то получим следующее выражение:

$$P_x = \frac{1}{b_x} \cdot \frac{db}{dt} \quad (75)$$

Приняв db/dbx за U (импульс миграции), найдем:

$$P_x = U/dt \quad (76)$$

Выражение db/dbx — это приращение небольшой мобильной массы мигранта к валовой на расчетной площади (в принципе, это соотношение масс мигранта в жидкой и твердой фазах). По смыслу оно подобно $k_{\text{моб}}$.

Из выражения $P_x = U/dt$ можно найти значение импульса миграции $dU = P_x \cdot dt$. Импульс миграции — это плотность потока мигранта (модуль потока) за конкретный промежуток стационарного опыта через заданную (расчетную) площадь (m^2) почвы.

Поскольку $dU = db/dbx \cdot dt$, то взяв определенный интеграл, получим:

$$dU = \int_{b_1}^{b_2} \frac{db}{dbx_o} \int_0^t dt = \ln \frac{b_2}{b_1} \cdot t^{-1} \quad (77)$$

После преобразования найдем вид функции. Это восходящая экспонента:

$$b_2 = b_1 \cdot \exp(U) = b_1 \cdot \exp[P_x(t_2 - t_1)] \quad (78)$$

Пример. В результате техногенного загрязнения одной из агроэкосистем Подмосквья с дерново-подзолистыми почвами в гор. A_{max} содержание мобильной формы меди (Cu-R , CuCl_2) за 1 год достигло экологически опасного уровня — 2%, а Кларк меди в коре выветривания $\div 4,5 \cdot 10^{-3}\%$. Отсюда:

$$U = \ln b_2/b_1 = \ln 2 - \ln 4,5 \cdot 10^{-3} = 0,693 - (-5,404) = 6,1. \quad (79)$$

Величина $\ln b_1$ не изменяется, поскольку $\ln t$ (1 год) равен нулю.

Таким образом, импульс миграции ионов Cu^{2+} в гор. $A_{\text{пах}}$ довольно значительный.

5.3. Условия и процессы деградации физико-химических барьеров

В современных условиях экосистемы Земли функционируют при всё более усиливающихся антропогенных нагрузках. Особенно масштабное и негативное воздействие экотоксиканта испытывают ландшафты и почвенный покров вблизи промышленных объектов, свалок..., а также лесопарковые массивы в крупных городах. В этой связи весьма актуальной становится проблема, связанная с разработкой простых и надёжных полевых методов оценки потоков мигрантов, в том числе и многообразных экотоксикантов. Подобные методики особенно необходимы при экологическом мониторинге вблизи водо-охраных зон рек, озёр и водохранилищ, а также вокруг крупных свалок и хранилищ различных отходов производств: ЦБК, хвостохранилищ сырья и горных выработок, складирования ОСВ, опилок и окорки древесины, отходов крупных животноводческих комплексов, складов удобрений, ядохимикатов и т.д.

Для решения выше указанных задач и был разработан метод сорбционных лизиметров или устройство, являющееся своеобразной целевой «ловушкой» для мигрантов в почвах.

В данном разделе речь пойдёт о деградации ряда почвенно-геохимических барьеров и условиях, в которых реализуется внутрипочвенная и ландшафтная миграция веществ.

Деградация физико-химических барьеров происходит вследствие совместного действия внешних и внутренних факторов. Эти факторы, определяющие трансформацию и миграцию веществ, можно обобщить в три группы условий:

1-я группа — условия, влияющие на накопление и передвижение носителя (воды) в почвах и грунтах. Например, необоснованное осушение больших массивов болот в Шатурском районе Подмосковья вызвало резкое обеднение ландшафтов поверхностными водами, что привело к масштабным и трудно ликвидируемым пожарам. В результате мощные торфяники после пожаров превратятся в песчаные пирогенные почвы, а органогеохимический барьер полностью уничтожится; накопленные экотоксиканты включатся в миграционные водные потоки.

2-я группа — условия, определяющие химический и минералогический состав почвенно-грунтовой толщи, включая поступающие продукты антропогенного воздействия (удобрения, пестициды, вещества техногенного загрязнения).

3-я группа — условия, определяющие свойства и режимы почв. Они влияют на подвижность и мобилизацию ионов и веществ из компонентов почвы, а также поступающие в нее чуждые вещества — экотоксиканты.

Первая группа условий предусматривает оценку, с одной стороны, климатических параметров региона и их влияние на увлажнение территории (количество осадков, их режим, мощность снегового покрова, режим снеготаяния, КУ), а с другой — учет комплекса конкретных локальных факторов, определяющих водопроницаемость и водоподъемную способность почв (как миграционного барьера), а также поверхностный сток: гранулометрический состав, мощность гумусового слоя, почвогрунтов, условия рельефа и наличие растительности. Для примера сопоставим условия миграции на покатоном склоне мореного увала при различном гранулометрическом составе почвенно-грунтовой толщи: в одном случае — это мощные покровные тяжелые суглинки, в другом — флювиогляциальные крупнозернистые супеси на песках или флювиогляциальные песчано-супесчаные отложения мощностью до 60 см на суглинистой морене. Здесь наблюдаются существенные различия в абиогенной миграции веществ из-за неоднозначных процессов поверхностной эрозии, внутрипочвенного и латерального потоков, а также механизмов инфильтрации.

На моренном увале будет преобладать поверхностный (эрозионный) сток без измерения химического состава и свойств мигрантов. В песчано-супесчаном субстрате — внутрипочвенный (боковой) вынос веществ с радикальной химической трансформацией молекулярно-массового состава ВОВ,

изменением свойств и форм миграции в частности, ионов металлов: Fe, Mn, Ca, Cu, Zn, Cd, Be...

Рассматривая первую группу внешних условий, необходимо оценить дифференциацию ландшафтов в связи с их конкретной гидрологической характеристикой и прежде всего с состоянием зоны выщелачивания.

Зона выщелачивания — это часть вертикального профиля почв ландшафта, в которой вещества перемещаются под влиянием силы тяжести и кинетической энергии масс атмосферных осадков, достигших поверхности почвы. Возможны следующие варианты и характеристика зон выщелачивания:

1) Выщелачивание мигрантов происходит до грунтовых вод, которые сопряжены с верхней толщей геохимического профиля ландшафта. Зона выщелачивания этого вида свойственна супераквальным (пойменным) ландшафтам. Здесь продукты водной миграции достигают грунтовых вод с возможными их загрязнением и выносом далее за пределы пойменного ландшафта в морские и речные бассейны и т.д.;

2) Выщелачивание веществ наблюдается глубже границы распространения корней, но не достигает грунтовых вод (элювиальный ландшафт тайги); Здесь типичны пульсации мигрантов;

3) Поверхностно-элювиальная зона выщелачивания веществ отличается тем, что атмосферная влага не проникает глубже корнеобитаемого слоя (20-40 см), что наблюдается в полупустынных и пустынных ландшафтах (при $KY \ll 1,0$).

4) Зона выщелачивания веществ, формирующихся в условиях мерзлотных элювиальных ландшафтов.

Вторая группа условий, определяющих химический и минералогический состав почво-грунтов, характеризует потенциальные возможности мобилизации в растворимое состояние химических элементов почвенных соединений и вносимых (поступающих извне) в почву веществ. Например, наличие солевых горизонтов в почвах указывает на возможность мобилизации легкорастворимых солей при орошении и резком изменении масштабов их миграции в пределах ЭГ ландшафта, а также негативном влиянии на произрастающие растения вследствие вторичного (восходящего) засоления почвенных горизонтов.

Систематическое применение легкорастворимых удобрений (калийные соли, растворимые азотные удобрения) на песчано-супесчаных почвах способствует повышенной миграции в почвах и ландшафтах ионов K^+ , NO_3^- , Cl^- , F^- , загрязнению ими грунтовых вод и усилению подвижности ТМ.

Третья группа условий характеризует свойства и режимы почв, усиливающие или затормаживающие перевод химических элементов из сложных соединений в растворимую и доступную для растений формы. К ним следует отнести: щелочно-кислотные свойства, ОВ-состояние (режимы) почв, сорбционную способность, микробиологическую активность и факторы, их определяющие. Например, возникающие в почве временные восстановительные условия (поверхностно-оглеенные почвы) способствуют развитию процесса денитрификации ($NO_3^- \rightarrow N_2 \uparrow$) и потере азота за счет его миграции

в форме NO_3^- и N_2 при воздухообмене; эти же условия приводят к образованию повышенного количества ВОВ и, как следствие, возникновению более интенсивной трансформации различных элементов в растворимые и миграционные формы соединений: например, катионные формы пестицидов, образование фосфорорганических соединений. Почвы хорошо гумусированные более полно поглощают многие пестициды, ослабляя на время их водную (абиогенную) миграцию в ландшафтах.

Кроме торфяников другим характерным примером деградации является эрозионный смыв песчано-супесчаного наноса (и деградация иллювиально-железистого V_f барьера) у почв подзолистого типа, имеющих двухчленное сложение почвенного профиля, после сведения леса. Вышедшие на поверхность глинистые или тяжелосуглинистые субстраты на европейском Севере менее благоприятны по свойствам, чем супеси и пески. Их весьма сложно окультуривать и лучше перевести в земли запаса (а частично и в неудобья).

В современный период наблюдается химическая деградация гор. $\text{V}_f(\text{h})$ в альфе-гумусовых подзолах, приуроченных к борovým террасам рек Сев. Двина, и зандровым полям Карелии. Механизм деградации, по-видимому, связан или с усилением биогенной активности микроскопических плесневых грибов-кислотообразователей, более активной миграцией окисленных форм ВОВ, действием «кислотных дождей» и совместной реализацией этих процессов. Наряду с указанными в почвах реализуется множество реакций, результаты которых визуально не отражаются на морфологии и химических свойствах, но приводящих к химической (структурной) деградации гумусовых веществ. Это сказывается на инертности гумуса, его слабой химической активности и изменении ряда экологических функций ГС. Такой гумус напоминает хранилище информации, которую пока биоте невозможно использовать.

Разработка экологических критериев деградации гумусовых соединений и нормирование техногенных нагрузок на почвы и другие компоненты агроландшафтов — сложные и актуальные проблемы. Они обусловлены негативными результатами часто необоснованного, а нередко и агрессивного техногенного воздействия на компоненты биосферы — почву, растительность, природные воды и т.д. Результат подобной деятельности сейчас уже хорошо известен почвоведом, геохимикам, экологами и земледельцам: повсеместное загрязнение и даже разрушение геосфер Земли.

Возникает острая необходимость в комплексных эколого-геохимических исследованиях, т.е. в экологическом мониторинге, на разных уровнях организации веществ в ландшафте. Для отдельных экосистем необходимо осуществлять и экологическую экспертизу объектов. Решение указанных задач зависит от правильного выбора системы методов исследований, которые должны отличаться определенностью выявляемых диагностических параметров и быть по возможности совершенными. Таким критериям отвечают современные инструментальные методы физико-химического анализа: они настроены на конкретные технологические (аналитические) процессы и «язык» ряда фундаментальных научных дисциплин — физики, химии и ма-

тематики. Кроме того, чтобы получить достоверную информацию, например, о ГС и мигрантах почв, необходимо отобрать репрезентативные образцы (в вертикальной и горизонтальной координатах почвы), используя фактические сведения, например, о структуре почвенного покрова стационара (Б.Ф. Апарин, 2001).

Процесс деградации ГС (т.е. органо-минерального почвенного барьера) — это совокупность различных по природе и направленности реакций, протекающих в генетических горизонтах конкретной почвы, в ответ на целенаправленное (или неосмотрительное) воздействие тех или иных продуктов техногенеза (легкорастворимых солей, кислот, щелочей и других соединений), приводящее не только к изменению состава, свойств и структуры ГС, но и трансформации их некоторых функций в почве.

Когда уничтожается естественная растительность и распахиваются целинные почвы, наблюдается резкое изменение биогенного круговорота веществ (его емкость), гидротермического режима и состава групп живых организмов в экосистемах различных географических зон Земли, что обуславливает прежде всего изменение биогеохимического цикла углеродсодержащих соединений в системе: жидкие водорастворимые органические вещества (ВОВ) ↔ газообразные (CO_2 , CH_4 и др.) ↔ твердые продукты (ГС).

Нами выделены две группы макропроцессов, определяющих особенности деградации гумуса: внешние и внутренние. Внешние - действие солнечной радиации (в виде энергии - лучистой и тепловой), атмосферных газов и сопутствующих веществ, которые при контакте с атмосферной влагой, превращаются в агрессивные химические продукты («кислотные дожди»), кинетическое воздействие латеральных потоков воды, воздуха, а также воздействие льда, вызывающих как пространственное перемещение и перераспределение мелкозема в пределах макро- и мезорельефа, так и внутригоризонтные (почвенные) превращения высокомолекулярных и коллоидных структур и их «очистку» от минеральных солей, и, наконец, непосредственное тепловое влияние Солнца, особенно на не защищенную растениями поверхность почв и почвенного покрова (Яшин И.М., Черников В.А., 1998).

Внутренние факторы присущи почвам и определяются спецификой взаимодействия и взаимовлияния растительных сообществ (имеющих наибольшую биомассу) с компонентами почв, т.е. процессами почвообразования и биогеохимического круговорота веществ. Указанные факторы непосредственно воздействуют на ГС на ионно-молекулярном уровне через миграцию ВОВ, газов ионов H_3O^+ , продуцируемых не только растениями и микроорганизмами, но и активно мобилизуемых в раствор из растительного опада и лесных подстилок. Своеобразие внутренних факторов существенно зависит от гидротермического, окислительно-восстановительного и пищевого режимов, а также генезиса почв.

Деградацию ГС, по мнению Д.С. Орлова (1990), могут вызывать не только продукты техногенеза, но и естественные факторы, которые в аномальных биосферных условиях приводят к полному или частичному уничтожению растительного покрова - пожары, землетрясения, извержения вулканов,

наводнения, засухи и др. Их следствием становится резкое уменьшение биомассы растений и опада основных поставщиков ВОВ как источника ГС почв. Эти уникальные процессы изучены слабо.

Продукты техногенеза в основной массе являются токсикантами, поскольку не типичны для биосферы (в ней не воспроизводятся) и представляют угрозу как для живых организмов, так и для ГС почв. В отличие от внешних факторов действие продуктов техногенеза прослеживается на наиболее уязвимом для биоты и ГС направлении - ионно-молекулярном уровне, где господствуют химические и физико-химические, в том числе и сорбционно-десорбционные, ионообменные взаимодействия и превращения веществ (И.М. Яшин, 1993).

Выделяются следующие основные группы мезопроцессов, вызывающих деградацию ГС в почвах ландшафтов:

а) механические — водный сток и эоловый перенос ГС в составе фракций мелкозема по поверхности почв;

б) фотохимические — воздействие лучистой энергии (квантов $h\nu$) Солнца;

в) химические — воздействие легкорастворимых солей, щелочей, органических и минеральных кислот.

г) биохимические — связанные с активизацией ферментов новых групп микроорганизмов, способствующих более быстрой трансформации, в том числе и минерализации, консервативных — устойчивых ГС, сорбционно закреплённых на матрице почвы;

д) биогеохимические — обуславливают образование новых и трансформацию зрелых молекулярных структур ГС за счет внутрипрофильной (водной) миграции ВОВ, мобилизующихся в раствор из растительных остатков и корневых выделений живых растений (Черников В.А., Яшин И.М., 1996).

Деградация ГС почв может быть вызвана прямым воздействием продуктов техногенеза, например, водорастворимых солей, содержащимися в орошаемых водах, удобрениях, эоловых и приморских отложениях, и вовлекаемых в циклы почвообразования в сухо-степной зоне.

Продукты техногенеза (в частности, ионы тяжелых металлов — Cd, Pb, Zn и др.) могут оказывать и опосредованное влияние — через биоту. Так, в шведских, австралийских и американских фосфатных туках обнаружено до 17...90 мг Cd на 1 кг. То же иногда наблюдается и в отношении Zn и Sr (Я.М. Аммосова и др., 1988). В условиях таежной зоны (при активном формировании ВОВ с ярко выраженными кислотными и комплексообразующими свойствами) ионы тяжелых металлов активно мобилизуются в раствор и приводят к сукцессиям групп микрофлоры — доминированию грибов (плесневых), которые являются активными кислотообразователями. Новообразованные ВОВ, связывая ионы тяжелых и типоморфных металлов в водорастворимые органо-минеральные и иные соединения, способствуют их более активной внутрипочвенной и геохимической миграции. Главное, что такие соединения более доступны живым организмам, чем их нахождение в ти-

пичных (труднорастворимых) для почв и кор выветривания формах. Констатируется усиление процессов мобилизации ВОВ, в частности, их наиболее миграционно способных компонентов — низкомолекулярных органических (НМОК), уоновых и фульвокислот. Последние при водной внутрипочвенной миграции вступают во взаимодействие с нативными ГС почв, обуславливая их трансформацию (И.М.Яшин и соавт., 2004).

Заметный ущерб функционированию системы растительные фитоценозы ↔ ГС почв наносят «кислотные дожди» (термин введен английским химиком А. Смитом). Климат европейской части России формируется при активном участии воздушных масс Атлантики. Поэтому на европейскую территорию страны привносится в 8...10 раз больше промышленных выбросов, чем возвращается в обратном направлении. В северной Европе, например, на 1 га ежегодно выпадает 30...60 кг серы и 15...30 кг азота. Вообще в атмосферу Земли за год выбрасывается > 100 млн. т. оксидов серы и 50 млн. т. азота. «Кислотные дожди» (с рН 2...3,6) приводят к выщелачиванию из почв щелочноземельных оснований, кислотному гидролизу ГС и минералов, угнетению, а нередко гибели живых организмов почв. Одновременно наблюдается скачкообразный переход в мобильное состояние тяжелых металлов — Zn, Cd, V и Cu. Из-за «кислотных дождей» в последние годы в 2000 озер Швеции исчез лосось, в ФРГ погибло 1500 га зрелого леса. Дожди на севере США стали более кислыми в 30...40 раз. По данным канадских авторов, водорастворимые органические вещества, содержащиеся в озерной воде в динамическом потоке, извлекают из медных трубопроводов соответственно (мкг/л): 5 (Cu^{2+}), 3 (Pb^{2+}) и 44 (Zn^{2+}), а в статике (настаивание 10 сут): 4267 (Cu^{2+}), 329 (Pb^{2+}) и 2080 (Zn^{2+}). Таким образом, чем продолжительнее контакт ВОВ кислотной природы с различными металлами, тем активнее мобилизация в раствор ионов металлов и формирование новых металлорганических и иных комплексов, активно реагирующих затем с ГС, особенно в периоды сезонного переувлажнения верхних генетических горизонтов почв (Ф.Р. Зайдельман, 1998, 2003).

Своеобразное химическое влияние на ГС оказывают легкорастворимые минеральные удобрения (активные химические электролиты) и различные мелиоранты — фосфогипс, фосфорит и известковые материалы. А.Ю. Кудеяровой (1991), например, установлено, что высокие дозы ортофосфатов, вносимые в дерново-подзолистую почву, способствуют заметной мобилизации в раствор мобильных форм ГС и их миграции в генетическом горизонте ($A_{\text{пах}}$). Однако механизмы таких взаимодействий и особенности трансформации удобрений и мелиорантов с участием ВОВ, солей и других соединений остаются экспериментально слабо обоснованными.

Установлено, что эти вещества влияют, прежде всего, на пищевой режим, величину рН и Eh, на состояние почвенно-поглощающего комплекса и биологическую активность почв агроландшафтов. Однако и эти вопросы требуют дальнейшего обоснования. Растворимость ГС в лабораторных условиях, например, может уменьшаться из-за повышения активности ионов Ca^{2+} (мобилизуемых из мелиорантов), Fe^{2+} и Al^{3+} . Пептизация ГС протекает

наименее активно после внесения фосфогипса. Использование CaCO_3 резко снижает долю фракций ГС, извлекаемых непосредственно водным раствором 0,1 н. NaOH. Критерии и параметры диагностики гумусового состояния почв охарактеризованы и совершенствуются лишь в последние годы 20-го столетия (Д.С. Орлов, 1974, 1988; Л.А. Гришина, 1986; Р. Тейт, 1991; И.М. Яшин, 2005). Представления о биогеохимических принципах гумусообразования сформулированы Д.С. Орловым (1990): они требуют экспериментального обоснования в ландшафтах.

Диагностические же критерии структурной деградации ГС в почвах агроландшафтов только начинают разрабатываться, во-первых, не так давно существовала точка зрения, что удобрения и мелиоранты, вносимые в почву, не могут негативно воздействовать на ГС почв. Во-вторых, диагностика гумусового состояния в принципе не завершена, как и не завершены научные изыскания по проблеме формирования системы ГС в почвах различных геохимических ландшафтов. «...Ни одну из разработанных схем превращения гумусовых веществ нельзя считать доказанной. Почти каждый факт, используемый для подтверждения какой-нибудь схемы, может быть почти с тем же успехом обращен в пользу другой» (Л.А. Гришина, 1986), отмечая далее, что «...конечный итог гумусообразования будет... зависеть от двух факторов — термодинамической устойчивости образующихся молекул и кинетики трансформации (ГС и растительных остатков — И.Я.) под воздействием почвенной биоты».

Поэтому специалисты вполне обоснованно предлагают новые методические подходы при разработке параметров диагностики гумуса почвы (В.А. Черников, 1986; И.М. Яшин, 2005).

5.4. Оформление и анализ результатов исследований

Ранее были рассмотрены особенности применения метода вариационной статистики при оценке масштаба миграции ВОВ в почвах, а также охарактеризованы типичные ошибки при химическом анализе веществ. В данном разделе будут охарактеризованы особенности оформления табличных экспериментальных данных и показана возможная интерпретация фактически результатов опытов.

Охарактеризуем указанные положения на примере Лесной опытной дачи (ЛОД) Российского государственного аграрного университета (РГАУ — МСХА им. К.А. Тимирязева); отметим, что ЛОД — уникальный заповедник, расположенный в северной части г. Москвы, который уже 140 лет успешно выполняет функции природного учебного и научного центра. Ниже представлены некоторые результаты полевых (стационарных) исследований, выполненные дипломниками и аспирантами совместно с И.М. Яшиным. Использовались также опытные данные проф. Л.В. Мосиной и иных специалистов.

Установлено, что величины pH_{KCl} изучаемого дерново-подзола контактно-глееватого супесчаного на двучленных отложениях находятся в пределах 3,0-4,4 (за исключением квартала 7; сосна пробная площадь «П»); это очень сильно кислая реакция среды. Причем эта ситуация характерна для всех 8-ми изученных профилей. Наиболее высокие значения pH_{KCl} ($\bar{x} = 3,4$) отмечены в гумусово-аккумулятивном гор. A_1 ; вглубь по профилю они незначительно уменьшаются до 3,5-3,7. Высокая степень кислотности, по видимому, обусловлена не только естественными факторами: генезисом почвы, спецификой функционирования хвойных лесопарковых фаций, но и выпадением «кислотных дождей» (с преобладанием HNO_3). По данным Л. Комаревцевой (1972) в этих почвах обнаружено повышенное содержание такого кислотообразователя как обменный алюминий: 5-7 мг/100 г.

Сумма поглощенных щелочноземельных оснований ($Ca^{2+} + Mg^{2+}$) в изученных почвах весьма низкая и лишь в почвах кварталов 10 и 7 на старовозрастных посадках лиственницы и сосны достигает 6-12 мг-экв/100 г почвы. Отмечен высокий коэффициент пространственного варьирования (V) этого показателя, достигающий в среднем для гор. A_1 — 82,9%, гор. A_1/EL_h — 89,7% и EL/B — 93,6% . Для данного параметра правило трёх сигм ($x \geq 3\sigma$) не выдерживается по генетическим горизонтам. Это свидетельствует о высокой динамике щелочноземельных катионов в почве и их мозаичной аккумуляции. Полученные данные с математической точки зрения не достоверны: необходимо совершенствовать методику отбора проб почвы с учётом микро,- мезо,- и макроструктуры почвенной массы (педы, кутаны, новообразования — конкреции и т.д.) по генетическим горизонтам. Усреднение образцов (их смешивание) приводит, очевидно, к трудно объяснимым артефактам или неопределенности. Такой подход использовался в производственных целях.

Содержание общего гумуса, диагностированное по методу И.В. Тюрина в гор. A_1 лесопарковых дерново-подзолов ЛОД, характеризуется как высокое; обычно оно не превышает 2,5-3,2% (почвы Краснопахорского лесничества и учхоза «Михайловское» МСХА: Л.О. Карпачевский, 1978; И.М. Яшин, 1993). Содержание гумуса рассчитывается как $C_{орг} \cdot 1,724$, а коэффициент 1,724 находят из соотношения 1/0,58 при условии содержания 58% $C_{орг}$ в ГС. Хотя подобный подход не совсем корректный: не во всех почвах среднее содержание $C_{орг}$ равно 58%.

Судя по аналитическим данным и результатам изучения миграции ВОВ, в верхних горизонтах почв ЛОД активно выражена их нисходящая миграция. Поэтому гор. E (супесчаный, залегающий на тяжелом суглинке) пропитывается ВОВ, например, полифенолами и в летний сезон при изучении почв часто ошибочно принимают как гор. A_1 . Точнее, этот горизонт нужно обозначить как A_1/E поскольку с глубины 12-17 см гумус становится очень мобильным (слабо удерживается супесью); а про составу — фульватным см. фото 1. С математической точки зрения достоверными являются результаты опытов только по горизонтам A_1 и A_1/E_h , то есть до глубины 25-35 см.

Величины гидролитической кислотности очень высокие как в гор. A_1 , так и в нижних EL/V. Старовозрастные посадки лиственницы и сосны, как правило, отличаются более высокими значениями H_r . Очевидно, этот факт генетически связан с мобилизацией в раствор ВОВ и ФК с ярко выраженными кислотными свойствами. При этом, как и содержание щелочно-земельных оснований, величины H_r не достоверны для горизонтов A_1 и A_1/EL_h : \bar{x} заметно меньше величины 3σ .

Исследование современной экологической ситуации, в частности, специфики загрязнения почв лесопарковых ландшафтов ТМ показало, что верхние генетические горизонты изучаемых почв заметно загрязнены **Pb**, **Zn** и **Cu**, в частности, в парцеллах ЛОД, прилегающих к автомагистралям города. Защищая от загрязнения почвенный покров, приземный слой воздуха и воды, древесные насаждения чутко реагирует как на аэрозоли, содержащие кислотные компоненты (анионы Cl^- , F^- , NO_3^- , SO_4^{2-} ...), так и на пыль и сажу с ТМ. Поэтому древесные породы страдают суховершинностью, а часть их вегетативной массы опадает. В результате среднестатистический запас лесной подстилки в таких лесопарковых фациях временно возрастает, что можно зафиксировать по скачку водной миграции ВОВ с кислотными свойствами из гор. A_0 .

В этой связи использование метода сорбционных лизиметров позволяет получить новую информацию как о трансформации веществ в почве, так и о миграции различных химических соединений в ландшафтах. Становится понятным интерес исследователей к изучению экологических функций ВОВ таежных экосистем (И.М. Яшин, 1993).

Ниже представлен фактический экспериментальный материал по диагностике продуктов трансформации известковых мелиорантов в сорбционных лизиметрах. Цель стационарного опыта, проведенного на ЛОД: во-первых, оценить масштаб нисходящей (водной) миграции ряда ТМ из гумусово-аккумулятивного горизонта A_1 и A_0 уже загрязненных в той или иной степени ТМ; во-вторых, установить масштаб миграции ВОВ кислотной природы, как движущей силы миграции ТМ и, в-третьих, выяснить особенности мобилизации ионов ТМ из мелиорантов в сорбционных лизиметрах и определить их формы миграции.

На основе полученных данных по миграции ВОВ рассчитаем градиенты барьеров миграции по верхним генетическим горизонтам. Для первой группы сорбционных лизиметров (СЛ), установленных на глубине 10 см, получим следующее значение $G_{A_1} = (41,4 - 18,7) / 0,06 \text{ м} = 378,3 \text{ г/м}^3 \cdot \text{год}^{-1}$; для 2-й группы СЛ, установленных на глубине 12 см, получим:

$$G_2 = (18,7 - 11,5) / 0,02 \text{ м} = 360 \text{ г/м}^3 \cdot \text{год}^{-1} \quad (80)$$

Величины барьера миграции G_1 и G_2 достаточно близки, что указывает на функционирование сорбционных лизиметров (СЛ) в однородном элементарном почвенном ареале (ЭПА). Для 3-й группы СЛ, установленных под гор. A_1 (14 см), величина G_3 равна:

$$G_3 = (11,5 - 14,9) / 0,02 \text{ м} = -170 \text{ г/м}^3 \cdot \text{год}^{-1} \quad (81)$$

В этом случае данный элементарный почвенный ареал (ЭПА) функционирует «на вынос», а не на поглощение ВОВ, причем это не постоянная величина: с изменением внутренних условий миграции знак G может становиться и положительным, и отрицательным. Суммируя значения всех G , получим среднее $G = 189,4 \text{ г/м}^3 \cdot \text{год}^{-1}$.

Рассмотрим особенности поведения Pb, Cd и Zn на органо-минеральных сорбционных барьерах (гор. А₁). Для 1-го слоя гор. А₁ по свинцу имеем: $G_{\text{Pb}}^1 = (45,2 - 24,3) / 0,02 = 1045 \text{ мг/м}^3 \cdot \text{год}^{-1}$; для второго слоя: $G_{\text{Pb}}^2 = (24,3 - 33,7) / 0,02 = -470 \text{ мг/м}^3 \cdot \text{год}^{-1}$. А в итоге $G_{\text{Pb}}^1 + G_{\text{Pb}}^2 = G_{\text{Pb}}$ ($575 \text{ мг/м}^3 \cdot \text{год}^{-1}$) из гор. А₁ (14 см). По Cd и Zn расчеты не проводим. Для них сорбционный барьер в слое 14 см также функционирует на мобилизацию и вынос. Таким образом, даже такой ёмкий и универсальный барьер миграции как гумусово-аккумулятивный горизонт А₁ функционируют в разных «точках» почвенно-геохимического ландшафта неоднозначно: и на поглощение мигрантов, и на их «сброс» из зоны сорбции в глубь профилей почв с загрязнением грунтовых вод..

Полученные сведения позволяют рассчитать фактические величины $k_{\text{моб}}$ ионов Pb^{2+} из техногенной пыли, поступившей в почвы ЛОД. $k_{\text{моб}} = m_{\text{ж.}}/m_{\text{тв.}} = 34,4 \text{ мг/м}^2 / 15550 \text{ мг/м}^2 \text{ PbO} = 0,0022$. Умножив на 100, найдем массовую долю ионов Pb^{2+} , мобилизуемую ежегодно из PbO в раствор, получим:

$$0,002 \cdot 100 = 0,22\% \text{ или } 0,22 \text{ г/100 г.} \quad (82)$$

Проанализируем среднестатистические параметры миграции в контрольных вариантах стационарного опыта по мобилизации в раствор ионов ТМ и их сорбция целевыми сорбентами: катионитом КУ-2 в H^+ - форме и низкотемпературным активированным углем «карболен» в колонках, установленных в профилях почв ЛОД. Из результатов опытов по вариантам 4-6 вычитались данные, полученные по «контролю», т.е. часть массы мигрантов, которая циркулирует в профиле самой почвы. Установлено, что масштаб миграции ионов Cd^{2+} в сравнении со свинцом оказался на порядок меньше: $4 \text{ мг/м}^2 \text{ Cd}^{2+}$ и $34,4 \text{ мг/м}^2 \text{ Pb}^{2+}$. При этом бóльшая часть Cd^{2+} мигрирует в форме простых и сложных солей с положительным знаком заряда и сорбируется катионитом в колонках (55,0% от общей массы Cd). Причем заметная часть миграционных форм Cd поглощается активированным углем (45%), т.е. мигрирует или в виде отрицательно заряженных Cd-органических комплексных соединений, или сложных молекул с нулевым знаком заряда.

Цинк мигрирует в гор. А₁ преимущественно в форме положительно заряженных катионов (простых или сложных), что можно уточнить в дальнейших опытах с помощью метода гель-хроматографии. Например, А.И.Карпухин (1988) показал, что простые ионы металлов передвигаются по хроматографической колонке с гелем декстрана G-10 очень медленно в сравнении с устойчивыми металлоорганическими комплексами (с молеку-

лярными массами > 1000 и $< 10\ 000$ дальтон), поскольку они (как и ионы легкорастворимых солей) сначала диффундируют в частицы (гранулы) геля, а потом выходят из них.

В 4-м варианте опыта, где изучалась сорбция миграционно способных форм ТМ тонким слоем порошка доломита, было установлено:

1) ионы Pb^{2+} весьма активно сорбируются указанным химическим мелиорантом. В сорбентах, располагавшихся в колонках ниже слоя $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, было диагностировано — 5,3 мг/м² ионов Pb^{2+} (в контроле 21,3), 0,84 мг/м² Cd^{2+} (в контроле — 1,8) и 68,3 мг/м² Zn (в контроле — 62,3). В отношении ионов Zn^{2+} наблюдается «отрицательная сорбция»: мобилизация ионов Zn^{2+} из мелиоранта,

2) порошок доломита поглотил 75,1% Pb^{2+} , 53,3% Cd^{2+} , а Zn^{2+} на доломите не сорбировался: напротив, наблюдалась отрицательная сорбция, 3) часть катионов Cd^{2+} , вытесненных из КУ-2 0,1 н. HNO_3 , также была мобилизована из мелиоранта в раствор преимущественно в форме катионов.

В 5-м варианте (без доломита, но с внесением в лаборатории в виде раствора 10 мг $CdCl_2$) по сравнению с контролем сорбция Pb активированным углем несколько снизилась — с 61,9 до 46,9%; в отношении Cd она незначительно возросла — с 45,0 до 55,6, а Zn не сорбировался вообще, что связано, очевидно, с природной флуктуацией загрязнения экосистем поллютантами. На катионите КУ-2 присутствие ионов Cd^{2+} незначительно уменьшило поглощение катионов Pb^{2+} (с 38,1 до 23,7%) и Cd^{2+} (с 55,0 до 33,3%). Сорбция ионов Zn^{2+} осталась прежней: 79,4 (в контроле) и 76,0% в 5-м варианте.

Заключение

Настоящая книга посвящена не только экспериментальной оценке процессов сорбции-десорбционных взаимодействий веществ (в т.ч. и экотоксикантов) целевыми сорбентами Al_2O_3 для хроматографии, ионообменными смолами, активированным углём и т.д.), но и практическому применению полученных сведений при комплексном анализе конкретной экологической ситуации в почвах и ландшафтах, в частности, с помощью метода сорбционных лизиметров и хроматографии. Эти методы широко используются при региональном мониторинге экосистем. Сведения о сорбции ВОВ используются при глубокой очистке поверхностных природных вод.

Заметное внимание в разделе «сорбенты — один из факторов качества жизни и экологической безопасности биосферы» отводится современной оценке загрязнения почв, деградации ГС и методам их комплексного изучения. Отмечается, в частности, что наряду с экспериментальным моделированием студенты должны овладеть навыками и математического моделирования процессов миграции и трансформации веществ в почвах, а также решать специальные экологические задачи.

Как известно, миграция веществ в экосистемах диагностируется в виде двух основных потоков: биогенного и абиотического (водного). Последний играет уникальную роль во внутрисочвенном и поверхностном (эрозийном) переносе различных мобильных групп веществ, обуславливая развитие и деградацию почвенно-геохимических барьеров и связанные с ними гидрохимические свойства и качество природных вод. Особенно неблагоприятная экологическая ситуация в этом отношении отмечается специалистами вокруг крупных городов, промышленных центров, полигонов, аэродромов, карьеров и свалок. Здесь необходим эколого-геохимический мониторинг мигрантов, организованный в сети стационарных площадок, например с сорбционными лизиметрами по целевым научным программам (грантам). Использование сорбентов в лизиметрических устройствах позволяет изучить указанные вопросы наиболее эффективно и комплексно.

Известное внимание в настоящей книге уделено оценке физико-химических барьеров миграции с количественных позиций. Показано, как для этих целей может быть использован метод сорбционных лизиметров. Обращается внимание студентов на особенности поведения и растворимость токсичных веществ в почвах и ландшафтах.

Подчеркивается, например, что при оценке степени растворимости веществ в почвах и природных водах некоторые специалисты опираются на общие положения химии. В принципе, это правильно, но такой информации уже явно недостаточно. При моделировании и прямом изучении миграционных процессов в полевой обстановке необходимо использовать не столько индивидуальные показатели химического элемента (его порядковый номер, атомную массу, массовые числа его изотопов), сколько новые специ-

альные геохимические параметры — Кларки элементов, степень подвижности (коэффициент мобилизации $k_{\text{моб}}$ из твёрдой фазы в раствор, коэффициент миграции $k_{\text{миг}}$), способность к комплексообразованию, окислительно-восстановительные потенциалы различных валентных состояний химического элемента, устойчивость их к осаждению различными лигандами, токсичность, биогенность и коэффициент биогенного накопления, например, ионов тяжелых металлов биотой. Указанные параметры должны учитываться при оценке химического загрязнения экосистем. Хотя в настоящее время применяется и утвержден санитарно-гигиенический показатель ПДК. Каким образом он рассчитан и обоснован, пока неясно. Но рекомендован для всех типов почв и ландшафтов России, как будто бы все они находятся в одинаковых биоклиматических условиях. Второй методологический просчет подобного подхода связан с некорректной ориентацией ПДК на популяцию людей. Если такой подход будет действовать и дальше, то со временем будут уничтожены многие биогенные барьеры, стоящие на защите людей. Именно простые группы организмов и животные перехватывают патогенные микроорганизмы и охраняют человечество. Лишившись подобной поддержки, люди будут испытывать воздействие патогенов напрямую, без промежуточных биогенных барьеров. Эпидемии и болезни заметно активизируются. Отпадут сами собой и некоторые важные вопросы: «Кто хозяин на Земле; кто является самой мощной движущей силой изменения Биосферы?»

Издавая настоящую книгу, автор не ставил задачу полного освещения практического блока (дешифрирование аэрофотоснимков; составление фрагмента экологической карты в крупном масштабе М 1: 10 000). Наша цель — привлечь внимание студентов и тех специалистов, которые занимаются изучением фундаментальных вопросов почвоведения и экологии, исследуют динамику свойств почв, пытаются проникнуть в сложные физико-химические явления (в частности, сорбционные явления, диффузию и миграцию веществ в разных формах), определяющие локальные пути, формы миграции и трансформацию химических элементов в почвах и почвенном пространстве экосистем. При решении подобных вопросов приходится сталкиваться с большими трудностями, поскольку почва является «самостоятельным естественно-историческим природным телом», но в то же время почва — это незаменимый компонент экосистемы и её «конечный» продукт. Без биоты вряд ли сформировались не только специфические соединения (ГС), но и сама почва. Информация об экологических функциях ГС и ВОВ подтверждают высказанные положения. Поэтому так актуален мониторинг на региональном уровне аграрных и взаимосвязанных с ними экосистем.

Автор благодарит официального рецензента - профессора Савича В.И. за обстоятельный анализ рукописи и ценные замечания, а также аспиранта Яшину М.И. за компьютерный набор книги.

Отзывы и пожелания можно присылать по адресу: ivan.yashin2012@gmail.com; тел. раб - 8(495)-976-45-60 – проф. И.М. Яшину кафедры экологии РГАУ — МСХА им. К.А. Тимирязева.

Учебное пособие

**Мониторинг процессов миграции и трансформации
веществ в почвах**

Иван Михайлович Яшин

Компьютерный набор Яшина М.И.
Отпечатано с готового оригинал-макета в авторской редакции.

Подписано в печать.....	Формат 60-84 1/16	Гарнитура «Таймс»
Бумага офсетная	Печать офсетная	Усл. п.л.
Усл. кр.-отт.	Тираж 500 экз.	Изд. № 11. Заказ №
