

УДК 550.4

DOI 10.17513/use.38052

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОДЗОЛИСТОЙ ПОЧВЫ И ВЕРХОВОГО ТОРФА ПРИ ЦИКЛИЧЕСКОМ КРИОГЕННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Кузнецова И.А.

ФГБУН «Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики имени академика Н.П. Лаверова» Уральского отделения Российской академии наук, Архангельск, e-mail: kia.iepn@gmail.com

Арктическая и приарктическая зоны Северного полушария являются поглотителем загрязняющих веществ импактных и трансграничных источников. В приарктической зоне северо-запада России распространены подзолистые почвы и верховые болота, являющиеся конечными местами депонирования загрязняющих веществ – тяжелых металлов. В условиях хорошей изученности сорбционных свойств почв отмечается недостаток информации о перераспределении тяжелых металлов в почве под действием внешних факторов окружающей среды. Почвы арктических и приарктических территорий подвержены циклическому криогенному воздействию, влияние которого на их сорбционные свойства изучено недостаточно. В настоящем исследовании на примере подзолистой почвы и верхового торфа Архангельской области (Россия) показано изменение сорбционных свойств почв при криогенном воздействии. Установлено, что при сорбции ионов свинца горизонтами подзолистой почвы и торфом реализуется диссоциативный механизм адсорбции. Циклическое криогенное воздействие оказывает наибольшее влияние на вариативность показателя предельной адсорбции горизонтов почв с преобладающей минеральной составляющей. При этом абсолютное значение предельной адсорбции для иллювиально-железистого горизонта превышает таковое для органогенных почв при двух и трех циклах заморозки и может быть связано с особым строением органического вещества. При десорбции в условиях циклического криогенного воздействия отмечается наибольшая устойчивость богатых органическим веществом почв, что в связи с большим вкладом комплексообразования и ионного обмена в механизмы связывания свинца и лучшей устойчивостью почвенных органических почвенных коллоидов по сравнению с неорганическими гелями.

Ключевые слова: сорбция, подзолистая почва, торф, свинец, криогенез

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-35-00552 «Исследование роли криогенеза при формировании состава и физико-химических свойств почв северной тайги на примере почв Онежского района Архангельской области».

SORPTION PROPERTIES OF PODZOLIC SOIL AND UPLAND PEAT UNDER CYCLIC CRYOGENIC IMPACT

Kuznetsova I.A.

N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research, Arkhangelsk, e-mail: kia.iepn@gmail.com

The Arctic and subarctic regions of the Northern Hemisphere act as a sink for pollutants from impact and transboundary sources. In the northwestern subarctic region of Russia, podzolic soils and upland bogs are widespread, serving as final depositional sites for pollutants, including heavy metals. While the sorption properties of soils are well-studied, there is a lack of information on the redistribution of heavy metals in the soil under the influence of environmental factors. Soils in arctic and subarctic territories are subjected to cyclic cryogenic impact, but their sorption properties under such conditions have not been adequately studied. In this study, changes in the sorption properties of podzolic soil and upland peat from the Arkhangelsk region of Russia were examined under cyclic cryogenic impact. It was found that a dissociative adsorption mechanism is activated during the sorption of lead ions by the podzolic soil horizons and peat. Cyclic cryogenic impact has the greatest effect on the variability of the maximum adsorption capacity of soil horizons with a predominantly mineral composition. The absolute value of the maximum adsorption capacity for the illuvial-iron horizon exceeds that of organic soils after 2 and 3 freeze-thaw cycles and may be related to the unique structure of organic matter. During desorption under cyclic cryogenic impact, organic soils exhibit the greatest stability, which can be explained by the predominance of complexation and ion exchange mechanisms during the binding of lead and the greater stability of organic soil colloids compared to inorganic gels.

Keywords: sorption, podzolic soil, peat, lead, cryogenesis

The study was carried out with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research within the framework of scientific project No. 18-35-00552 “Investigation of the role of cryogenesis in the formation of the composition and physicochemical properties of soils in the northern taiga using the soils of the Onega district of the Arkhangelsk region as an example.”

Арктическая и приарктическая зоны являются поглотителем основных загрязняющих веществ в Северном полушарии, что делает их приоритетным местом для изуче-

ния миграции тяжелых металлов в объектах окружающей среды [1].

Одна из важных задач в вопросе загрязнения окружающей среды тяжелыми метал-

лами – это углубление текущего понимания их биогеохимического поведения в окружающей среде [2]. Б. Жанг [3] указывает на актуальную проблему установления взаимосвязи между пространственным распределением тяжелых металлов и факторами окружающей среды. Свинец среди тяжелых металлов долгое время находился на первом месте по объему антропогенного поступления в окружающую среду, исследователями отмечается его присутствие и накопление в отдаленных районах планеты [1], в связи с чем вызывает интерес направление миграции свинца в почвах разного типа.

Доступные сведения о процессах, протекающих в мерзлых почвах и породах, отражают в основном физическое преобразование минеральной составляющей почв и пород [4–6]. Несмотря на то, что было установлено влияние криогенеза на гранулометрический состав почв [6], их сорбционную способность [7], а также на седиментационную устойчивость металл-содержащих коллоидов природных водах [8], исследования не затрагивают вопрос изменения физико-химических свойств почвы, непосредственно связанных с ее сорбционной способностью. В приарктической зоне северо-запада России распространены подзолы, подзолистые почвы и верховые болота [9]. Почвы приарктической зоны подвержены циклическому криогенному воздействию и могут выступать моделями для изучения влияния криогенеза на их строение и свойства.

Цель исследования – уточнение механизма адсорбции ионов свинца компонентами подзолистой почвы и торфа при циклическом криогенном воздействии.

Материалы и методы исследования

Отбор проб типичных подзолистой почвы и верхового торфа Онежского района Архангельской области был произведен в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01-83 неподалеку от юго-восточной границы озера Радница Онежского района (63°50,114' С.Ш. 38°25,003' В.Д. – 63°50,338' С.Ш. 38°24,948' В.Д.), под пологом сосново-елового леса. Подробная характеристика места отбора и почвенных профилей представлена в статье [10].

Сорбционные свойства почвы и термодинамические показатели процесса (по уравнению Ленгмюра) были определены в статических условиях. Навески торфа и почвы заливали дистиллированной водой и после полного набухания образцов добавляли растворы свинца заданной concentra-

ции и выдерживали 12 ч. Затем суспензию отфильтровывали и определяли содержание свинца.

Исследование влияния числа циклов криогенного воздействия на сорбционную способность почвы и торфа проводили аналогично. После добавления раствора соли свинца пробирки встряхивали и помещали в морозильную камеру на 12 ч при температуре -18 °С, затем размораживали при температуре +4 °С. Циклы повторяли от одного до пяти раз в двух параллельных экспериментах.

Для моделирования десорбции ионов свинца в условиях криогенного процесса брали навеску почвы, заливали ее 25 мл дистиллированной воды и оставляли на ночь для набухания. Затем приливали раствор свинца заданной концентрации (13,7 мг/л). Далее суспензию выдерживали при температуре +4 °С 12 ч и помещали в хладотермостат с температурой -18 °С до полного заморозания (12 ч). По истечении заданного времени суспензию переносили в хладотермостат с температурой +4 °С до полного размораживания, после чего отбирали 20 мл раствора для анализа и добавляли в систему 20 мл дистиллированной воды. Затем процедуру повторяли. Для сравнения с условиями без замораживания проводили аналогичный эксперимент при температуре +4 °С.

Определение содержания ионов свинца осуществляли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе ContrAA-700 (Analytik Jena).

ИК-спектры получали для исходной почвы и после ее взаимодействия со свинцом под действием циклической заморозки и без такового. ИК-спектры высушенных и измельченных в агатовой ступке проб записаны с использованием ИК-Фурье-спектрометра Vertex 70 (Bruker, Германия) и приставки нарушенного полного внутреннего отражения с алмазной призмой GladiATR (Pike Tech., USA). В качестве фона использовался атмосферный воздух.

Результаты исследования и их обсуждение

Термодинамические показатели процесса приведены в табл. 1.

Величины термодинамических показателей адсорбции позволяют описать механизм процесса. Положительные значения изменения энтальпии сорбции указывают на эндотермический характер процесса, наиболее характерный для химической адсорбции.

Таблица 1

Термодинамические показатели сорбции Pb²⁺ горизонтами почв и торфом

Горизонт почвы	Энтальпия сорбции ΔH, кДж/моль	Энтропия сорбции ΔS, Дж/моль
Торф	15,2±0,2	35,6±0,3
Грубогумусовый	19,0±0,1	29,5±0,2
Подзолистый	21,4±0,3	57,7±0,1
Иллювиально-железистый	43,3±0,5	125,9±0,6

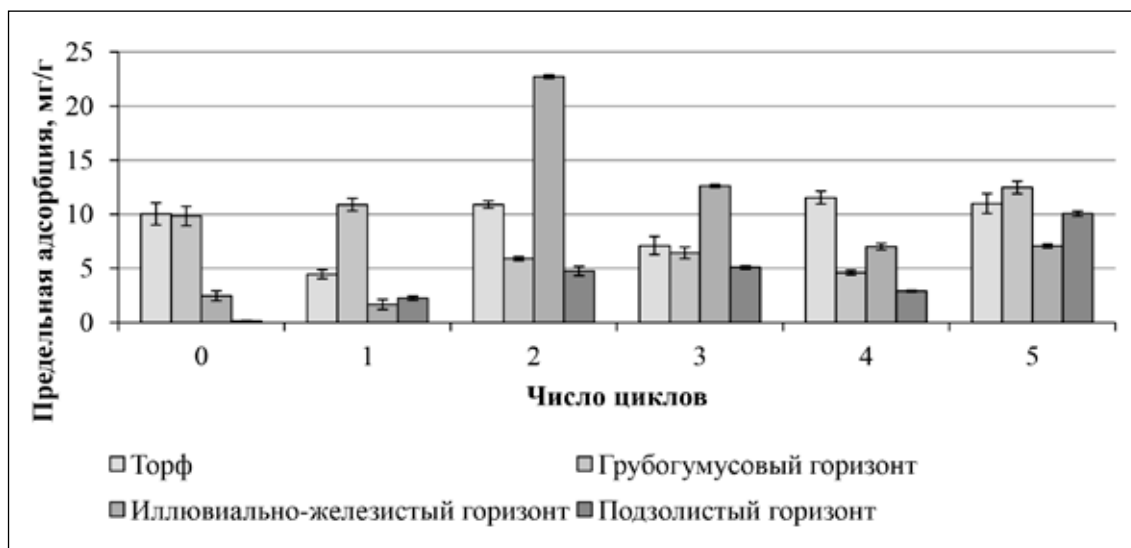


Рис. 1. Изменение предельной адсорбции при циклическом замораживании

Большое количество тепла расходуется на разрушение гидратной оболочки ионов, после чего они могут диффундировать во внутриассоциатный раствор [11] и адсорбироваться на активных центрах. По величине ΔH ионов свинца иллювиально-железистым горизонтом почвы (в отличие от остальных рассмотренных почв) можно утверждать, что стадия диффузии ионов к сорбенту не является лимитирующей стадией адсорбции, непосредственно адсорбция протекает быстро (ΔH > 42 кДж/моль) [12].

Положительные значения энтропии сорбции указывают на процессы разрушения гидратной оболочки ионов свинца [13]. Значение ΔS > -10 Дж/(моль·К) указывает на диссоциативный механизм адсорбции [14], при котором адсорбированные ионы находятся в менее упорядоченном состоянии, чем в растворе. Изменение энтропии процесса положительно для всех почв, т.е. во всех случаях наблюдается диссоциативный механизм адсорбции.

Циклическое криогенное воздействие оказывает наибольшее влияние на вари-

ативность показателя предельной адсорбции горизонтов почв с преобладающей минеральной составляющей (увеличение предельной адсорбции до 10–54 раз по сравнению с нормальными условиями) (рис. 1). При этом абсолютное значение предельной адсорбции для иллювиально-железистого горизонта превышает таковое для органомогенных почв при двух и трех циклах заморозки и может быть связано с преобразованием органического вещества.

Гуминовое вещество иллювиально-железистого горизонта почвы характеризуется высокой долей ароматических и алкильных соединений, что предполагает высокую связывающую способность по отношению к тяжелым металлам [15]. Кроме того, в сорбции ионов свинца иллювиально-железистым горизонтом участвуют также оксиды железа [16].

Криогенное воздействие снижает сорбционную емкость и устойчивость к десорбции свинца почв, что может быть связано с вымораживанием физически связанного

свинца. Наиболее чувствительными к криогенному воздействию оказались минеральные горизонты почв: для иллювиально-железистого горизонта наблюдалось постепенное снижение адсорбционной способности с ростом числа циклов воздействия, а для подзолистого горизонта такое снижение произошло при первом воздействии и далее не менялась. Богатые органическим

веществом грубогумусовый горизонт и торф показали устойчивость к криогенному воздействию (табл. 2). Наблюдаемые закономерности можно объяснить большей устойчивостью органических почвенных коллоидов по сравнению с минеральными гелями, обусловленной совокупностью реализуемых механизмов связывания – ионного обмена и комплексообразования.

Таблица 2

Содержание Pb в почве при десорбции
в условиях циклической заморозки и без нее, мг/г

№ цикла	Условия без замораживания			
	Торф	Грубогумусовый горизонт	Иллювиально-железистый горизонт	Подзолистый горизонт
1	1,892±0,090	1,812±0,065	0,708±0,032	0,824±0,037
2	1,892±0,072	1,812±0,084	0,708±0,039	0,756±0,033
3	1,882±0,093	1,797±0,072	0,694±0,037	0,758±0,024
4	1,880±0,050	1,765±0,081	0,613±0,029	0,661±0,031
5	1,880±0,088	1,754±0,090	0,556±0,024	0,661±0,028
№ цикла	Криогенные условия			
	Торф	Грубогумусовый горизонт	Иллювиально-железистый горизонт	Подзолистый горизонт
1	1,771±0,088	1,772±0,062	0,493±0,022	0,666±0,022
2	1,771±0,077	1,765±0,059	0,439±0,019	0,614±0,038
3	1,725±0,081	1,754±0,061	0,370±0,011	0,615±0,023
4	1,741±0,079	1,708±0,055	0,244±0,009	0,615±0,034
5	1,681±0,084	1,708±0,048	0,238±0,016	0,611±0,027

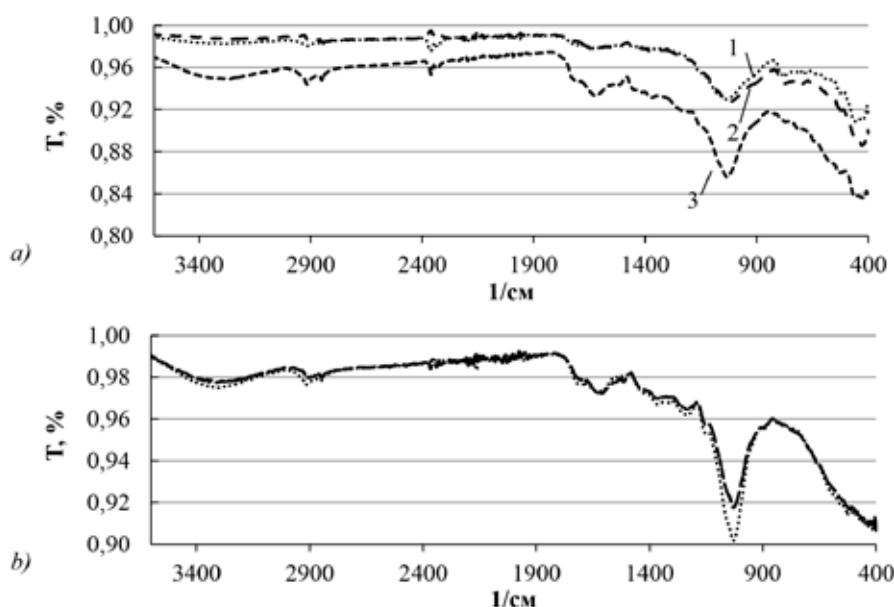


Рис. 2. ИК-спектры торфа (а) и грубогумусового горизонта (б): 1 – исходный образец, 2 – после криогенного воздействия, 3 – после криогенного воздействия в присутствии свинца

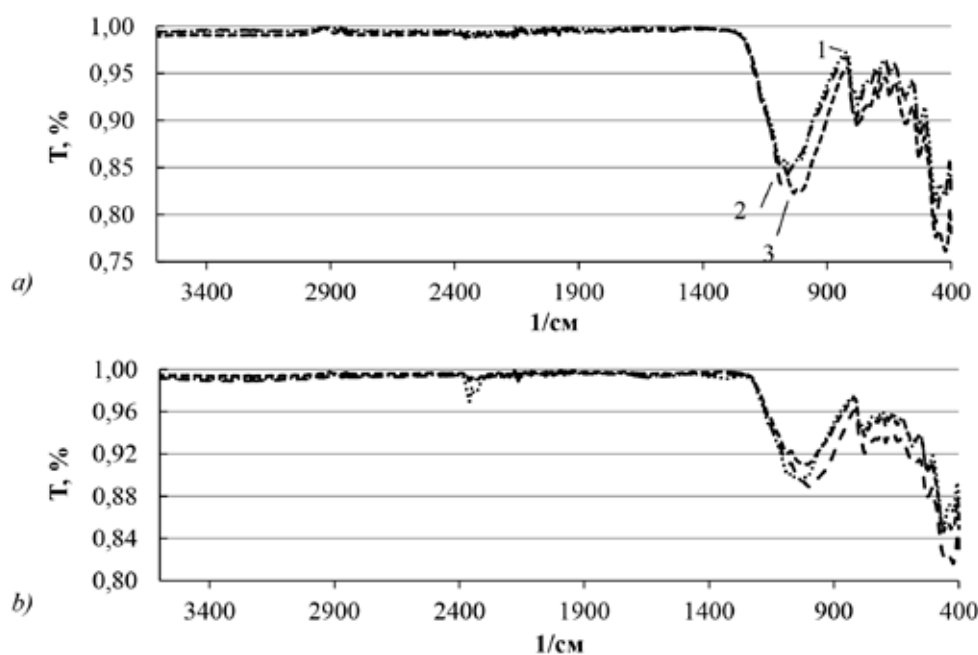


Рис. 3. ИК-спектры подзолистого (а) и иллювиально-железистого (б) горизонтов: 1 – исходный образец, 2 – после криогенного воздействия, 3 – после криогенного воздействия в присутствии свинца

ИК-спектры исходных образцов почвы содержат полосы поглощения активных групп минеральной (Al-O-Al, Si-O, O-Si-O) и органической (органических кислородсодержащих групп, ионизированных -COO- групп и C=C ароматических структур) составляющих [10].

ИК-спектрометрическое исследование горизонтов почв и торфа после взаимодействия со свинцом при циклическом замораживании-оттаивании и без него (рис. 2, 3) показало одинаковое снижение интенсивности полос поглощения во всем диапазоне для минеральной составляющей почвы. Увеличение интенсивности поглощения характеристических полос группировки – COO- органической составляющей указывает на активное протекание процесса ионного обмена и хелатообразования.

Заключение

Установлено, что при сорбции ионов свинца горизонтами подзолистой почвы и торфом реализуется диссоциативный механизм адсорбции. При этом наименьшие величины энтальпии адсорбции характерны для торфа, грубогумусового и подзолистого горизонта, где адсорбцию лимитирует стадия диффузии ионов к сорбенту.

Циклическое криогенное воздействие оказывает наибольшее влияние на вариатив-

ность показателя предельной адсорбции горизонтов почв с преобладающей минеральной составляющей (увеличение предельной адсорбции до 10–54 раз по сравнению с нормальными условиями). При этом абсолютное значение предельной адсорбции для иллювиально-железистого горизонта превышает таковое для органогенных почв при двух и трех циклах заморозки и может быть связано с особым строением органического вещества (более высоким содержанием ароматических и алкильных соединений).

Исследование показало наибольшую удерживающую способность органической составляющей почв при десорбции ионов свинца в криогенных условиях, по сравнению с минеральной составляющей, что связано с большей стабильностью органического вещества почвы (за счет сложной структуры, обеспечивающей связывание ионов по механизмам физической адсорбции, ионного обмена и комплексообразования) по сравнению с неорганическими гелями.

Список литературы

1. Wei Y., He J., Xue Y., Nie Y., Liu X., Wu L. Spatial distribution of multi-elements in moss revealing heavy metal precipitation in London Island, Svalbard, Arctic // Environmental Pollution. 2022. Vol. 315. 120398.
2. Li C., Wang H., Liao X., Xiao R., Liu K., Bai J., Li B., He Q. Heavy metal pollution in coastal wetlands: A systematic

- review of studies globally over the past three decades // *Journal of Hazardous Materials*. 2022. Vol. 424. P. A. 127312.
3. Zhang B., Jia T., Peng S., Yu X., She D. Spatial distribution, source identification, and risk assessment of heavy metals in the cultivated soil of the Qinghai-Tibet Plateau region: Case study on Huzhu County // *Global Ecology and Conservation*. 2022. Vol. 35. P. e02073.
 4. Фролов А.Д. Электрические и упругие свойства мерзлых пород и льдов. Пушкино: ОНТИ ПНЦ РАН, 1998. 515 с.
 5. Рогов В.В. Особенности морфологии частиц криогенного элювия // *Криосфера Земли*. 2000. Т. 4, № 3. С. 67–73.
 6. Шмелев Д.Г. Криогенез рыхлых отложений полярных областей Земли: дис. ... канд. геогр. наук. Москва, 2015. 155 с.
 7. Wang G.-P., Liu J.-S., Zhao H.-Y., Wang J.-D., Yu J.-B. Phosphorus sorption by freeze-thaw treated wetland soils derived from a winter-cold zone (Sanjiang Plain, Northeast China) // *Geoderma*. 2007. Vol. 138. P. 153–161.
 8. Бычков А.Ю., Раудина Т.В., Маркова Е.А. Экспериментальное исследование поведения микроэлементов в циклических геокриологических процессах // *Материалы V конференции геокриологов России (Москва, 14–17 июня 2016 г.)*. М., 2016. Т. 3. С. 17–23.
 9. Федоров А.С., Горячкин С.В., Касаткина Г.А., Федорова Н.Н. География почв: учеб. пособие. СПб.: Издательство Санкт-Петербургского университета, 2013. 256 с.
 10. Кузнецова И.А., Мироненко К.А., Бедрина Д.Д. Характеристика состава подзолистой почвы Онежского района // *Успехи современного естествознания*. 2019. № 12–2. С. 288–293.
 11. Raghav S., Kumar D. Adsorption equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies of fluoride adsorbed by tetrametallic oxide adsorbent // *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2018. Vol. 63 (5). P. 1682–1697. DOI: 10.1021/acs.jced.8b00024.
 12. Кузнецова И.А., Ларионов Н.С. Химический состав и сорбционные свойства торфа – основа ресурсного потенциала типичных верховых болот северо-запада России // *Успехи современного естествознания*. 2018. № 7. С. 165–170.
 13. Zhao X., Zhang G., Jia Q., Zhao C., Zhou W., Li W. Adsorption of Cu(II), Pb(II), Co(II), Ni(II), and Cd (II) from aqueous solution by poly(aryl ether ketone) containing pendant carboxyl groups (PEK-L): Equilibrium, kinetics, and thermodynamics // *Chemical Engineering Journal*. 2011. Vol. 171. P. 152–158.
 14. Scheckel K.G., Sparks D.L. Temperature effects on nickel sorption kinetics at the mineral-water interface // *Soil Science Society of America Journal*. 2001. Vol. 65. P. 719–728.
 15. Lopes-Mazzetto J.M., Schellekens J., Vidal-Torrado P., Buurman P. Impact of drainage and soil hydrology on sources and degradation of organic matter in tropical coastal podzols // *Geoderma*. 2018. Vol. 330. P. 79–90.
 16. Tiberg C., Sjöstedt C., Gustafsson J.P. Metal sorption to Spodosol Bs horizons: Organic matter complexes predominate // *Chemosphere*. 2018. Vol. 196. P. 556–565.