

УДК 631.432.3

**СОДЕРЖАНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ (FE, MN, CU, ZN, CD)
В ФИЛЬТРАТАХ ГОРНО-ЛЕСНЫХ ТЕМНО-СЕРЫХ ПОЧВ
СЕВЕРНОГО АЛТАЯ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИЗМЕНЕНИЯ ИХ
ВОДОПРОНИЦАЕМОСТИ**

**Пузанов А.В., Бабошкина С.В., Рождественская Т.А.,
Балыкин С.Н., Трошкова И.А.**

*Институт Водных и экологических проблем СО РАН, Барнаул,
e-mail: svetlana@iwep.ru, rtamara@iwep.ru*

На основании проведенных лабораторных (в почвенных колонках) экспериментов выявлено влияние водопроницаемости горно-лесных темно-серых почв водосборного бассейна р. Майма (Северный Алтай) на процессы водной миграции типоморфных в лесных ландшафтах микроэлементов – Fe, Mn, а также Cu, Zn, Cd. Показано, что, по мере снижения водопроницаемости почвы и смене инфлюкционного типа движения влаги на фильтрационный, содержание микроэлементов (особенно типоморфных в лесных ландшафтах Fe и Mn) в почвенных фильтраатах может увеличиваться, за счет более длительного контакта влаги с почвой и вовлечением «запасов» металлов из застойных зон внутрипочвенного пространства. Миграции растворенных форм железа может препятствовать процесс сульфатредукции.

Ключевые слова: темно-серая горно-лесная почва, почвенные колонки, водопроницаемость, фильтраты, микроэлементы, растворенные формы, миграция

**CONTENT OF MICROELEMENTS (FE, MN, CU, ZN, CD) IN FILTRATES
OF MOUNTAIN-FOREST DARK GRAY SOILS OF NORTHERN ALTAI
IN TERMS OF THEIR PERMEABILITY**

Baboshkina S.V., Puzanov A.V., Rozhdestvenskaya T.A., Balykin S.N., Troshkova I.A.

*Institute for Water and Environmental Problems SB RAS, Barnaul,
e-mail: svetlana@iwep.ru, rtamara@iwep.ru*

On the basis of the laboratory (in soil columns) experiments revealed the effect of permeability mountain forest dark gray soils of the catchment basin of the river. Mayma (North Altai) on water migration processes in forest landscapes typomorphic trace elements – Fe, Mn, and Cu, Zn, Cd. It is shown that, with decreasing soil permeability and change inflyuktsionnogo type of moisture movement to the filtration, the content of trace elements (especially typomorphic in forest landscapes of Fe and Mn) in soil leachate may increase due to more prolonged contact with the soil moisture and the involvement of «stocks» of metals of stagnant zones vnutripednogo space. Migration of dissolved iron can interfere with the process of sulfate reduction.

Keywords: dark gray mountain-forest soil, soil column, permeability, filtrates, trace elements, dissolved forms, migration

Одним из главных факторов формирования химического состава поверхностных вод является почвенно-биогеохимическая обстановка водосборного бассейна. Роль водосбора, как основного фактора формирования гидрохимического стока, хотя и неоднократно подчеркивалась В.И. Вернадским и Б.Б. Полюновым и признается большинством исследователей в данной области [1, 6, 9, 10], полностью до сих пор не раскрыта.

В данной работе предпринята попытка изучения вертикального внутрипочвенного стока, как важной части гидрохимического стока водосборных бассейнов рек Алтая. Существует мнение, что в выносе веществ с водосбора роль вертикального стока равноценна стоку радиальному [11]. Считается, что из всех составляющих водного баланса почв изменчивость водности года в наибольшей степени отражается на величине почвенного стока лесных ландшафтов [6].

Важным водно-физическим свойством почвы, определяющим ее водный баланс, является водопроницаемость. От водопроницаемости зависит восприятие почвой атмосферных осадков или поливных вод, интенсивность водной эрозии, формирование поверхностного и внутрипочвенного стока. Водопроницаемость почв характеризуется большой изменчивостью и зависит, в том числе, от плотности сложения почвы, структурности, гранулометрического и химического состава, скважности и длительности увлажнения [10]. На начальном этапе поступления воды в сухую почву впитывание (инфильтрация) происходит быстро, но, по мере насыщения почвы влагой и заполнения пор водой, происходит уже более медленное просачивание, а затем фильтрация влаги через насытившуюся ей почву. В природной обстановке, в большинстве случаев, четкое разграничение этих процессов отсутствует [4, 10].

Считается, что в лабораторных условиях изучение водопроницаемости почв вполне приемлемо, хотя обладает рядом недостатков, основной из которых – более сильный (по сравнению с полевым методом малых заливаемых площадок) дренаж почвенного образца. [4]. В нашей работе для изучения водопроницаемости различных почв и составов их почвенных фильтратов использовались почвенные колонки, отобранные в пластиковые цилиндры (рис. 1), аналогично опытам Острякова (рис. 2, а, б). Дождевание почвенных колонок проводилось до установления постоянной скорости водопроницаемости. Подробно обоснование выбора метода и сама методика описана в нашей работе [5].

Цель исследования: установить различия в интенсивности выщелачивания и определить очередность высвобождения в растворе типоморфных химических элементов из горно-лесных почв Алтая в зависимости от изменчивости ее водопроницаемости.

В ходе экспериментов предстояло выяснить, как с увеличением количества пропущенной через почву воды и снижением ее водопроницаемости изменяются содержания растворимых форм микроэлементов в почвенных фильтратах.

Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования были выбраны основные типы почв водосборного бассейна р. Майма (приток 1-го порядка р. Катунь, Северный Алтай) – горно-лесные темно-серые почвы под смешанными березово-пихтовыми лесами.

Исследования проводили в 2013 году, который отличался экстремально высокой водностью. Для отбора почвенных монолитов использовали пластиковые цилиндры диаметром 110 мм и высотой 250 мм. Почвенные монолиты в колонках отбирали в трех повторностях для каждого из трех вариантов с разной плотностью сложения:

- 1) естественные условия,
- 2) уплотненный вариант (тропа в местах выпаса скота),
- 3) вариант с разрыхлением – насыпные колонки (имитация условий пашни).

Почвенные колонки в цилиндрах с перфорированными пластиковыми перегородками и мелкоячеистыми сетками на дне устанавливали вертикально. Для отвода гравитационных вод использовали пластиковые воронки. В ходе эксперимента фиксировалось время впитывания каждой порции воды, подаваемой на поверхность монолитов. По этим данным были построены кривые изменения водопроницаемости почв с течением времени [5]. Полученные после насыщения почвы влагой величины скорости потока q_w (в мм/мин) считали коэффициентом фильтрации при единичном градиенте гидравлического напора [10], поскольку при безнапорном дождевании отношение разности уровней воды в начале и в конце пути фильтрации к высоте фильтрующей колонки ($\Delta h/l$) близко к 1.

За время эксперимента при безнапорном впитывании (дождевании) до постоянной скорости просачивания через колонки с горно-лесной почвой было пропущено 700 мм осадков, что соответствует среднегодовой норме осадков за активный биогеохимический период. Почвенные фильтраты в количестве 500 мл (необходимый для химического анализа объем жидкости) отбирали через 6–8 измерений водопроницаемости, за этот период рассчитывалось средневзвешенное значение скорости потока. Полученные фильтраты пропускали через мембранный фильтр. Определение содержания растворимых форм микроэлементов – железа, марганца, меди, цинка, кадмия в почвенных фильтратах было выполнено в химико-аналитическом центре ИВЭП СО РАН методом атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием электротермической атомизации на приборе SOLAAR M-6. Для калибровок прибора использовали стандартные растворы ГСО, контроль правильности определений проводили с помощью метода добавок. Валовое содержание и концентрацию водорастворимых форм Fe, Mn, Cu, Zn, Cd в почвах определяли в аккредитованном Аналитическом центре Института геологии и минералогии СО РАН на атомно-адсорбционном спектрофотометре фирмы Perkin Elmer, модель HGA-600 (электротермическая атомизация с эмановской коррекцией фона).

Определение общих свойств почвы осуществляли стандартными методами – содержание гумуса определяли методом мокрого сжигания (по Тюрину), рН среды – потенциометрически, гранулометрический состав – по Качинскому.

Результаты исследования и их обсуждение

По содержанию гумуса ($13,5 \pm 0,7\%$), реакции среды ($5,3 \pm 0,1$) и гранулометрическому составу (12–14% ил, 48–55% физическая глина) три варианта горно-лесной темно-серой почвы, различные по плотности сложения оказались существенно схожи между собой. Уплотненный вариант ($0,85 \pm 0,04$ г/см³) горно-лесной почвы (в местах выпаса скота), по сравнению с почвой естественного сложения ($0,68 \pm 0,03$ г/см³) характеризовался более низким значением E_h и меньшей скважностью 61% (при естественном сложении – 69%).

По результатам нашего исследования, постоянная скорость водопроницаемости темно-серой лесной почвы в условиях уплотнения (0,3–0,4 мм/мин) существенно ниже, чем в вариантах неуплотненной почвы (3,3–4,5 мм/мин). В варианте насыпных колонок, несмотря на большую скважность и высокие показатели скорости впитывания влаги на начальном этапе, постоянная скорость фильтрации (0,5–0,6 мм/мин) ниже, чем в образце естественного сложения и сравнима с таковой в уплотненном образце. Это объясняется тем, что исходная влагопроводящая структура межагрегатного пространства [8] в насыпном монолите (имитация условий пашни) нарушена.



Рис. 1. Отбор почвенных монолитов горно-лесной темно-серой почвы (бассейн р. Майма)



а)



б)

Рис. 2. Схема а) и фото б) фильтрационной установки для изучения водопроницаемости почвы и получения почвенных фильтратов на разных стадиях процесса становления фильтрации

Валовое содержание железа в изученных нами темно-серых горно-лесных почвах (3,1–3,6%) соответствует его кларковому содержанию в почвах по А.П. Виноградову – 3,8%Fe [2], тогда как валовое содержание марганца (960–1210 мг/кг) немного превышает величину кларка – 850 мгMn/кг [2]. Содержание водорастворимых форм железа в изученных нами горно-лесных почвах изменяется от 2,1 до 2,7 мг/кг (менее 0,01% от валового содержания), что всего лишь в 3–5 раз выше содержания водорастворимого марганца – 0,41–0,73 мг/кг (0,03–0,06% от валового содержания в почвах). Таким образом, интенсивность выщелачивания Mn (о которой можно судить в том числе и по соотношению водорастворимой формы и валового содержания) выше интенсивности выщелачивания Fe. Однако, в почвенных фильтратах содержание Fe оказывается выше содержания водорастворимых форм Mn уже на 1–2 порядка, и коэффициенты выноса (рассчитанные нами по аналогии с коэффициентом водной миграции Перельмана, как отношение содержания элемента в фильтрате, г/л, к его валовому содержанию в почве, %) существенно не различаются и достигают: железа – 0,15, марганца – 0,13.

Уровень валового содержания Cu (27–31 мг/кг), и Cd (0,12–0,20 мг/кг) в изученных нами темно-серых горно-лесных почвах Алтая, в целом, соответствует кларковым величинам содержания этих металлов в почвах (20 мгCu/кг, 0,5 мгCd/кг [2]), а валовое содержание цинка Zn (74–104 мг/кг) – немного превышает его кларк в почвах (60 мгZn/кг [2]). Содержание водорастворимых форм Cd в горно-лесных почвах оказалось ниже предела обнаружения (< 0,05 мг/кг). Содержание водорастворимых форм Cu изменяется от 0,024 до 0,18 мг/кг (0,08–0,67% от валового содержания), а Zn – от 0,006 до 0,44 мг/кг (0,006–0,42% от валового содержания). В местах выпаса скота верхний горизонт почвы отличается более высоким содержанием валового и водорастворимого Zn.

По результатам исследования химического состава почвенных фильтратов горно-лесной темно-серой почвы, отобранных на разных стадиях эксперимента (при различных скоростях движения влаги в почве) оказалось, что содержание растворенных форм цинка и кадмия в них часто ниже пределов обнаружения – < 4 мкгZn/л и < 0,01 мкгCd/л. В некоторых случаях, в почвенных фильтратах насыпных колонок содержание кадмия

изменяется от 0,01 до 0,023 мкг/л, а цинка – от 6,5 до 29,1 мкг/л. Со снижением водопроницаемости почвы в некоторых случаях можно отметить рост концентрации цинка в фильтратах.

Содержание меди в почвенных фильтрах, полученных при дождевании горно-лесных почв естественного сложения, изменяется от 22,1 до 3,1 мкгCu/л и находится в прямой зависимости от показателя водопроницаемости – с увеличением количества пропущенной через почву влаги и со снижением скорости движения влаги в почве (от 22 до 3,4 мм/мин) содержание меди в фильтрах закономерно уменьшается. В монолитах, отобранных в местах выпаса скота, с уплотненным верхним горизонтом почвы, содержание меди в фильтрах со снижением водопроницаемости может увеличиваться с 3,1 мкгCu/л (на начальном этапе впитывания влаги) до 8,2 мкгCu/л (в конце эксперимента). Содержание меди в фильтрах, полученных с насыпных монолитов, при широком диапазоне изменчивости водопроницаемости почвы (от 29 до 0,8 мм/мин) оказалось довольно равномерно – 2,39–3,71 мкгCu/л.

Содержание железа в почвенных фильтрах горно-лесной темно-серой почвы варьирует существенно – от 80 до 515 мкгFe/л. На начальном этапе эксперимента, когда влага в почвах движется по преимущественным влагопроводящим путям [8] содержание железа в почвенных фильтрах снижается (по сравнению с первоначальным значением) в 1,5–10 раз, но затем, с увеличением влажности насыщаемого монолита темно-серой горно-лесной почвы и снижением ее водопропускной способности, содержание железа в почвенных фильтрах, особенно на последних стадиях эксперимента, соответствующих показателю водопроницаемости 0,6–0,35 мм/мин, увеличивается до 300–515 мкг/л. Таким образом, чем более выражен в почве «застойный» режим увлажнения и чем существеннее снижен окислительно-восстановительный потенциал почвы, тем более благоприятные условия для образования растворимых форм железа создаются и тем выше концентрации растворенного железа в почвенных фильтрах.

Содержание марганца в почвенных фильтрах горно-лесных темно-серых почв варьирует от 1,5 до 21,8 мкгMn/л. На начальных этапах эксперимента, с увеличением объема воды, пропущенной через почвенную колонку, содержание Mn в фильтрах снижается, но в даль-

нейшем, со снижением водопроницаемости почвы и, соответственно, показателя Eh, отмечается рост концентрации Mn в фильтрах.

Наблюдаемые увеличения степени интенсивности выщелачиваемости металлов (особенно Fe и Mn) при снижении скорости движения влаги в почвенных монолитах происходят, на наш взгляд, не только из-за изменения окислительно-восстановительного потенциала почвы, но и согласно чередованию этапов движения влаги в почве. Быстрое вертикальное нисходящее движение воды в неоднородной по структуре почвенной толще по преимущественным путям (крупным порам, трещинам, макропорам, карманам) постепенно сменяется медленным фильтрационным типом движения почвенной влаги, когда вода проникает в более тонкие поры, смачивает до этого неувлажненные структурные почвенные образования (педы) [8], что обеспечивает вовлечение в почвенный раствор новых дополнительных порций растворимых соединений и повышение содержания растворимых форм металлов в фильтрах.

Считается, что возникновение максимумов содержания различных химических элементов в почвенных растворах закономерно подчиняется определенной очередности. Например, пик выноса железа, а затем и алюминия наступают только после активного элювиирования щелочноземельных металлов [3, 7]. По нашему мнению, на основании проведенных исследований, порядок возникновения максимумов содержания химических элементов в фильтрах (при снижении водопроницаемости почв) происходит согласно величинам содержания металлов в почве, их биогеохимическому значению (типоморфности) в ландшафте, кларку в почвах. Так, наблюдаемый нами пик выноса железа (рис. 3, а) наступает только после декальцирования почвы, но раньше других металлов (цинка, меди, кадмия). В свою очередь, максимальный переход в раствор марганца, очевидно, начнется только после выноса основной массы железа, а достоверный пик выноса остальных металлов (меди, цинка) – можно будет ожидать только после спада интенсивности миграции типоморфных в лесных ландшафтах железа и марганца. Тренды постепенного роста (рис. 3, а, б) или снижения (рис. 3, в) содержания микроэлементов в фильтрах горно-лесных почв, наблюдающиеся со снижением водопроницаемости, отражены на рис. 3.

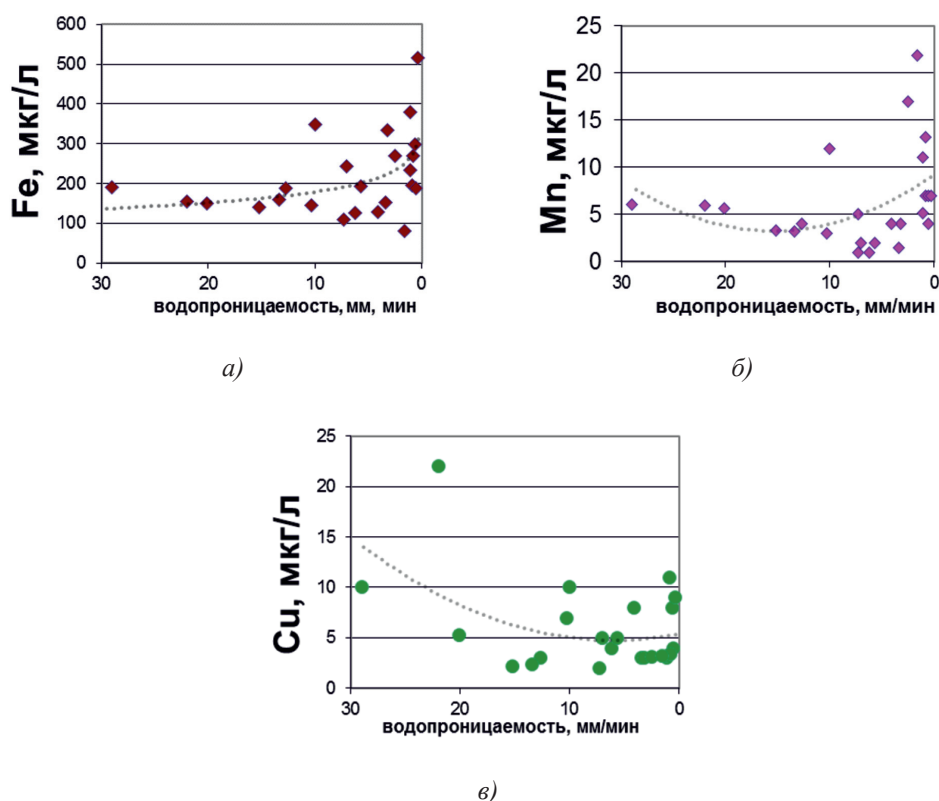


Рис. 3. Изменение концентрации водорастворимых форм а) железа б) марганца и в) меди в фильтратах горно-лесной темно-серой почвы в зависимости от ее водопроницаемости

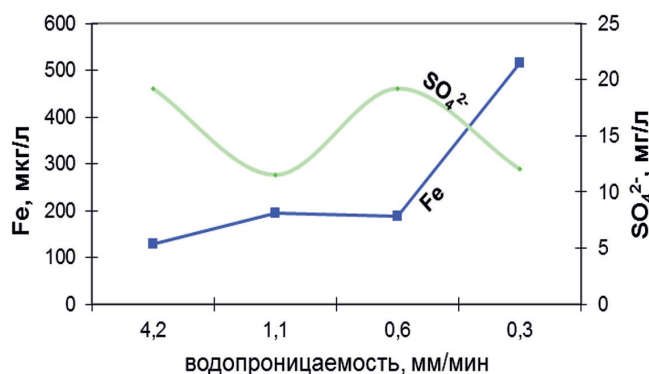


Рис. 4. Совместно определяемые изменения содержания в почвенных фильтратах железа и сульфатов, при различной водопроницаемости горно-лесной темно-серой почвы

Интенсивность образования миграционноспособных форм железа определяется совместным действием биогеохимических факторов. Так, изменение водного режима горно-лесной почвы (уплотненный вариант) с промывного на застойно-промывной приводит, с одной стороны, к трансформации и переходу Fe в подвижное состояние. Его содержание в почвенных фильтратах может увеличиваться (рис. 4 этап 2). Однако, присутствие в почве и почвенном растворе

сульфатов в анаэробной среде фиксирует миграционноспособную (двухвалентную) форму Fe на месте образования [3] и временно ограничивает его вынос (рис. 4 этап 3). Процесс сульфатредукции с торможением выноса растворенной восстановленной формы Fe [3] происходит до тех пор, пока концентрации сульфатов в почвенном растворе остаются высокие и только после выноса сульфатов содержание растворенных форм железа в фильтратах почвы при

застойно-промывном водном режиме увеличивается (этап 4).

Выводы

1. По мере снижения водопроницаемости горно-лесной темно-серой почвы (водосборный бассейн р. Майма), содержание растворимых форм железа и частично, марганца в почвенных фильтрах, как правило, увеличивается – со 150 до 515 мкгFe/л и с 7 до 22 мгMn/кг. Это происходит за счет постепенной смены окислительных условий среды на восстановительные, а также, за счет увеличения времени контакта влаги с почвой на последних этапах эксперимента, при медленном (фильтрационном) типе нисходящего движения влаги, особенно в зонах внутриводного пространства, содержащих «запасы» различных элементов и соединений.

2. Водная миграция железа в горно-лесных темно-серых почвах может приостанавливаться процессом сульфатредукции. Только после выноса сульфатов в фильтрах почвы наблюдается увеличение содержание растворенных форм железа.

Список литературы

1. Алекин О.А., Бражникова Л.В. Сток растворенных веществ с территории СССР. – М.: Наука, 1964. – 143 с.
2. Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. – М.: АН СССР, 1957. – 234 с.
3. Зайдельман Ф.Р., Дзизенко Н.Н., Черкас С.М. Влияние глееобразования и сульфатредукции на разных породах на свойства лизиметрических вод (модельный эксперимент) // Почвоведение. – 2013. – № 9. – С. 1073–1083.
4. Качинский Н.А. Физика почвы. Ч.2. Водно-физические свойства и режимы почв. – М.: Изд-во «Высшая школа», 1970. – 358 с.
5. Пузанов А.В., Бабошкина С.В., Рождественская Т.А., Балькин С.Н. Водопроницаемость горно-лесных и степных почв Алтая как фактор выщелачивания макроионов (модельный эксперимент в почвенных колонках) // Вестник Алтайского государственного аграрного университета. – 2014. – № 7(117). – С. 48–55.
6. Роде А.А. Почвоведение. Гослесбумиздат, 1955. – 291 с.
7. Сюта Я. Влияние восстановительных процессов и подкисления на растворимость минеральных соединений почв // Почвоведение. – 1962. – № 5. – С. 62–75.
8. Умарова А.Б., Иванова Т.В., Кирдяшкин П.И. Гравитационный поток влаги и его роль в эволюции почв: прямые лизиметрические исследования // Вестник ОГУ. – 2006. – № 6. – С. 102–109.
9. Шварцев С.Л., Савичев О.Г. Эколого-геохимическое состояние крупных притоков Средней Оби // Водные ресурсы. – 1997. – № 6. – С. 762–768.
10. Шейн Е.В. Курс физики почв. Издательство МГУ, 2005. – 432 с.
11. Шитикова Т.Е. Состав лизиметрических вод дерново-подзолистых почв // Почвоведение. – 1986. – № 4. – С. 27–38.