



Национальный
исследовательский

**Томский
государственный
университет**

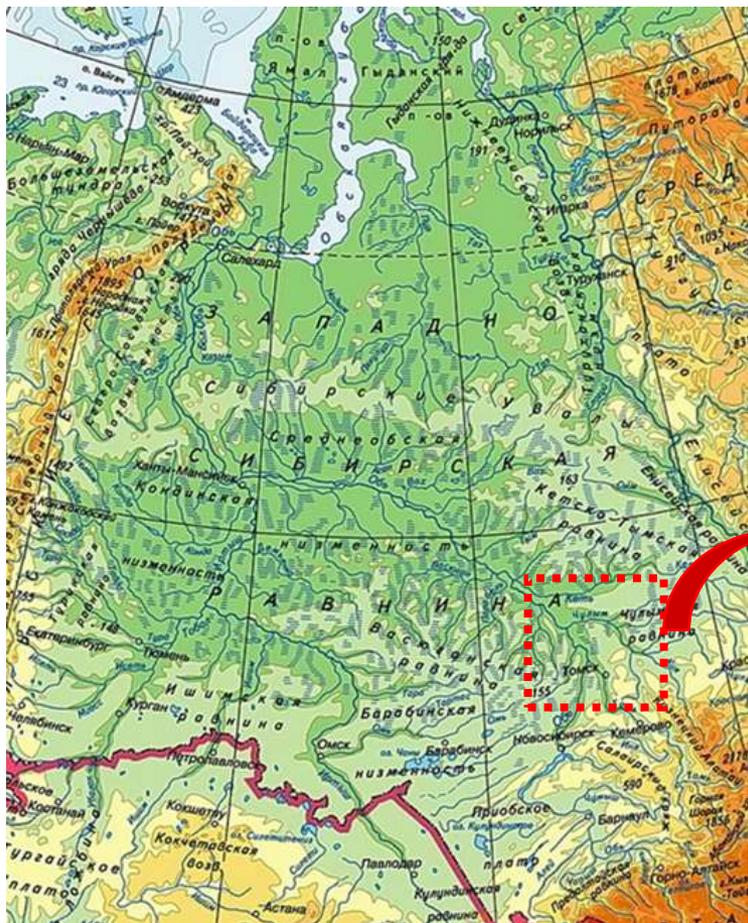
**Миграция наночастиц
в текстурно-дифференцированных почвах
подтайги Западно-Сибирской равнины***
(определение потенциала переноса тонкодисперсных частиц)

Лойко С.В., Кулижский С.П., Истигечев Г.И.

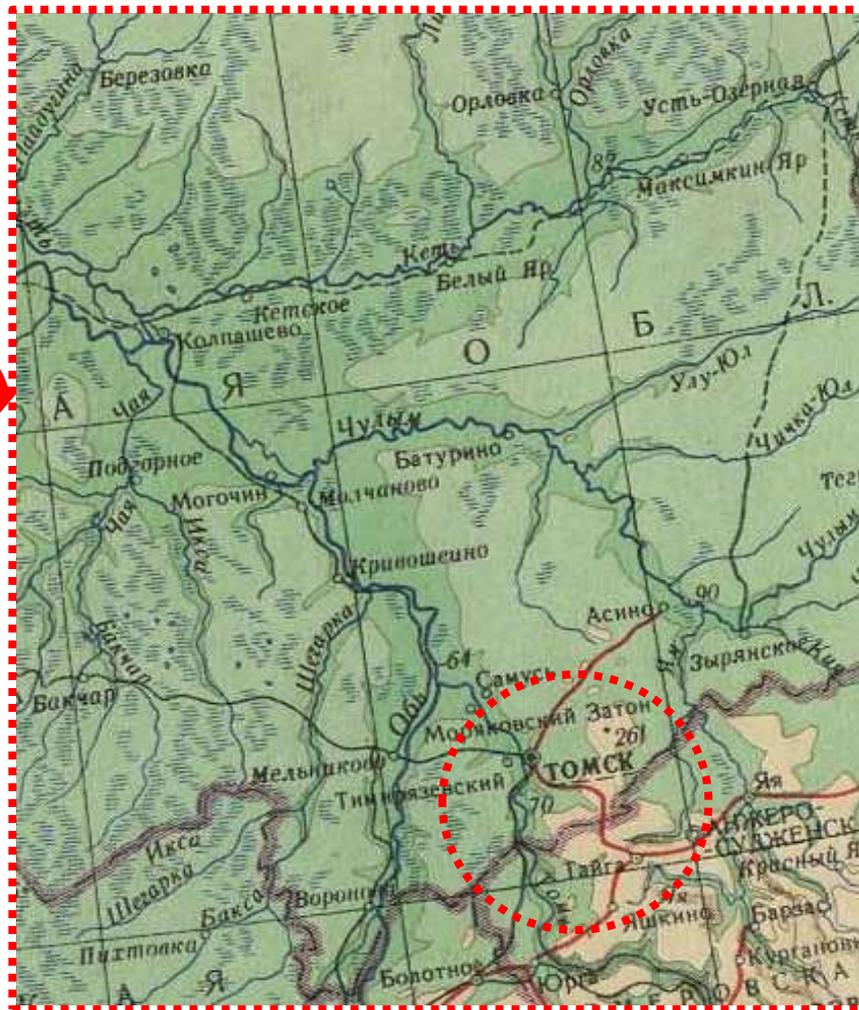
*при поддержке РФФИ (№ 14-04-00967_а) и
Госзадания Минобрнауки России (№ 37.901.2014/К)



Район исследований



Зона серых лесных почв лиственных лесов
Приалтайская *предгорная* провинция серых лесных и
серых лесных почв со вторым гумусовым горизонтом



Актуальность изучения дисперсной миграции в почвах:

- * Лессиваж отмечается для 38% от площади ПП Земли (Quénard et al, 2011).
- * Влияние тонкодисперсной миграции на экологическое состояние почв реализуется как через значительное изменение свойств почв на длительных временных интервалах, так и в переносе различных загрязняющих веществ через почвенную толщу.
- * Решение вопросов длительно-временной динамики почв.
- * Оценка биобезопасности тонкодисперсных техногенных материалов в природных средах.

*Есть мнения, что формирование оптически ориентированной глины в текстурном горизонте возможно *in situ* (Legros, 2007; Gunal, Ransom, 2006), а гранулометрическая неоднородность текстурно-дифференцированных почв связана с различными этапами литогенеза (Соколов, 1997; Турсына, 2012). Также под сомнение большую роль лессиважа ставят Березин и Карпачевский (2009).*

Выщелачивание постепенно сменяется тонкодисперсной миграцией при увеличении молекулярных масс и диаметров мигрирующих компонентов

выщелачивание → (тонко)дисперсная миграция

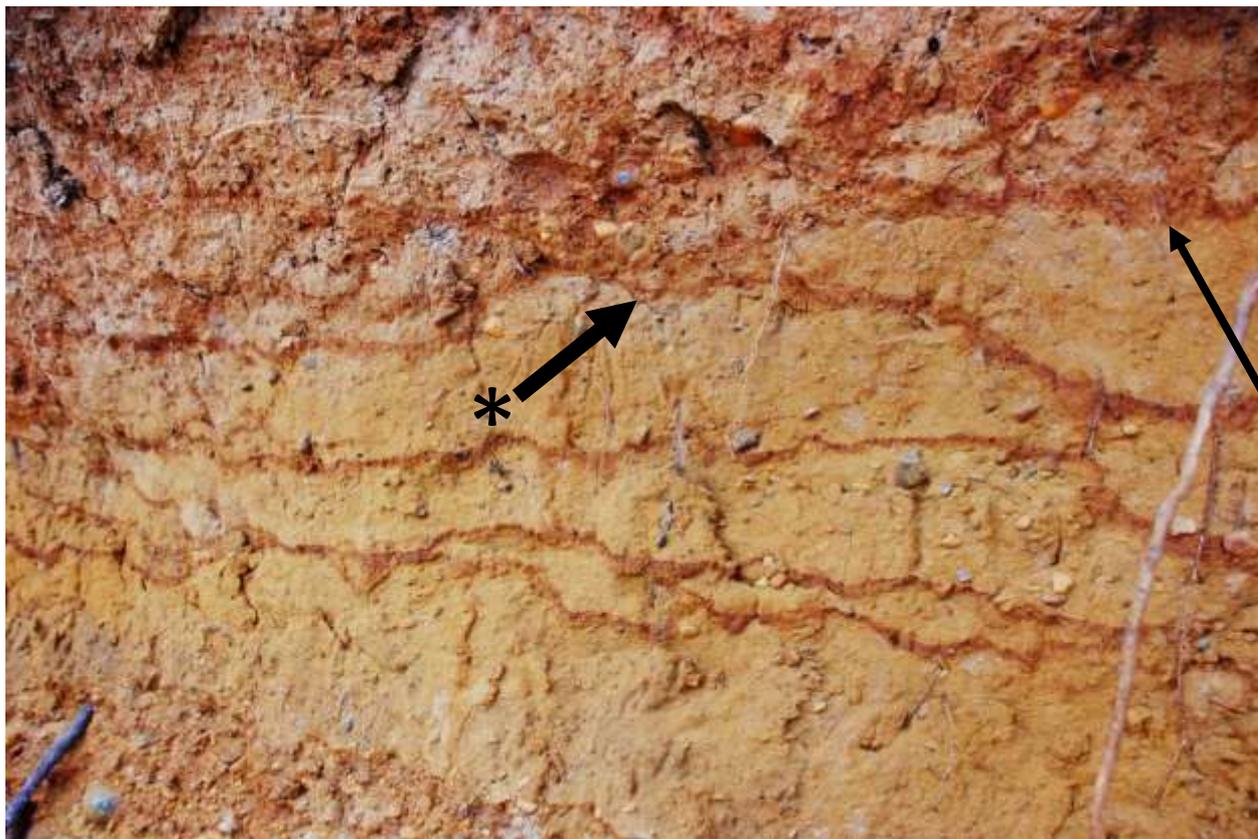
лессиваж и партлювация вариант этого процесса, имеющий морфологические признаки

Понятие тонкодисперсной миграции шире, чем лессиважа, так как она протекает и в тех почвах, где не выражена морфологически (перенос коллоидов в торфяной почве)

Примеры подтверждающие значимость процессов дисперсной миграции (и лессиважа) для генезиса почв района исследований

Эти примеры проявляют важность тонкодисперсной миграции для формирования ТДП

1. Формирование глинофибр (ламеллей), широко распространенных в предгорной подтайге юго-востока Западной Сибири

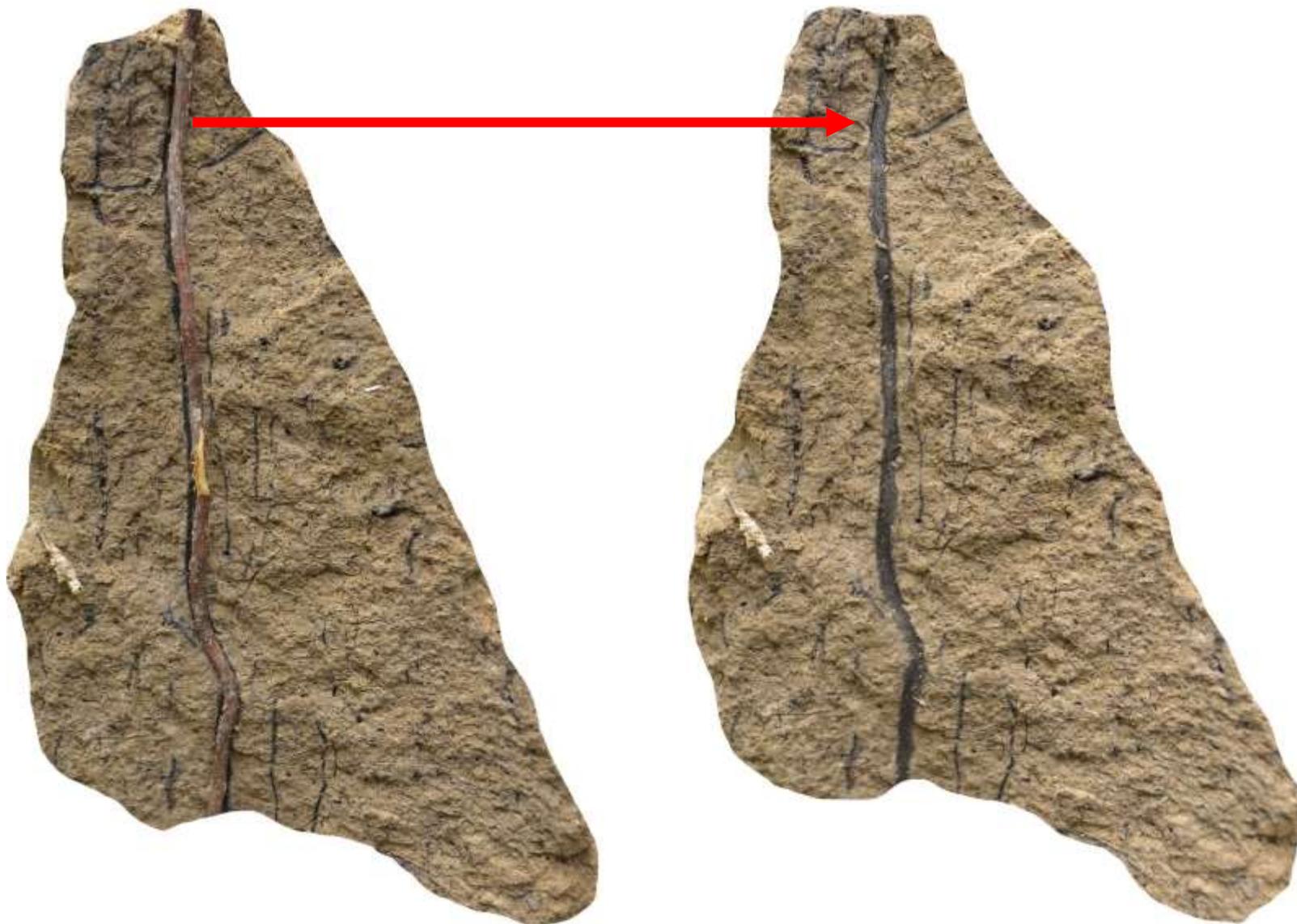


* - Переход глинофибры из покровного лессовидного суглинка в подстилающие пески



Контакт
верхнеплейстоценовых
покровных суглинков
с подстилающими их
неогеновыми песками

2. Формирование кутаны не обязательно медленный процесс.
Пример формирования кутаны за время жизни одного корня.



3. Изменение гранулометрического состава почв при ветровалах деревьев



Отмытый пылеватый материал



Таблица – Сравнение гранулометрического состава западин ветровалов в сравнение с фоновыми почвами, прилегающими к вывалам и незатронутыми ими. Данные по черневой тайге Томь-Яйского междуречья.

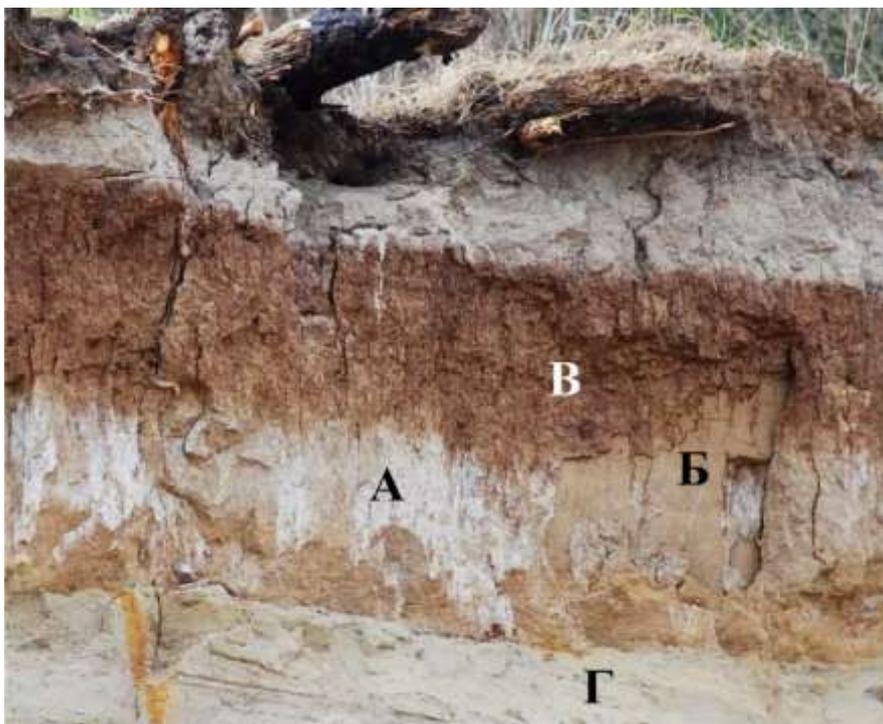
Название почвы в которой сформирована западина	Изменение содержания ила в осветленной массе западины в сравнении с фоном, %	Изменение содержания ила в гор. ВТ под западиной в сравнении с фоном, %	Углубление верхней границы текстурного горизонта, см
Дерново-подзолистая сверхглубокоосветленная	+2	+6	0
Дерново-подзолистая сверхглубокоосветленная	+5	+6	+10
Светло-серая профильно-глееватая почва	+4,5	+1,5	+50
Светло-серая сверхглубокоосветленная	+3	от -2 до +1	+6
Светло-серая сверхглубокоосветленная	до +20	-1	+10
Серая сверхглубокоосветленная	+4,5	+2	0
Темно-серая остаточно-гумусовая глееватая	от -4 до -6	+2	+5
Темно-серая остаточно-гумусовая глееватая	≈0	+2	+8

горизонты механически не затронуты вывалом!!!

4. Карбонаты и кутаны

нижняя кутана

верхняя кутана



Парагенетическая ассоциация глинистой и карбонатной кутан в магистральной трещине



Переслаивание глинистой и карбонатной кутан

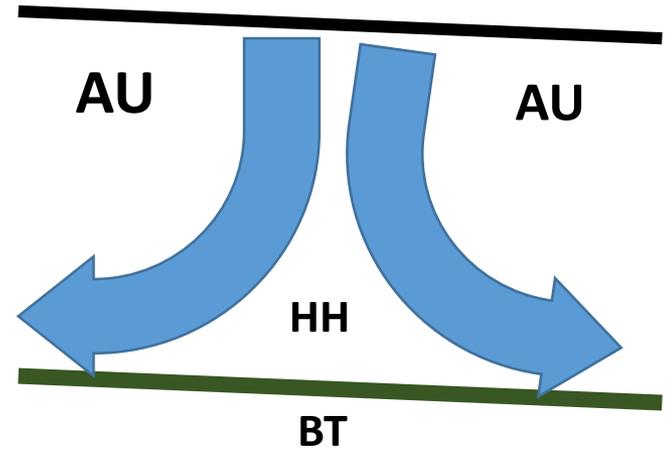
5. Кутаны в трубчатой ткани кости древнего бизона



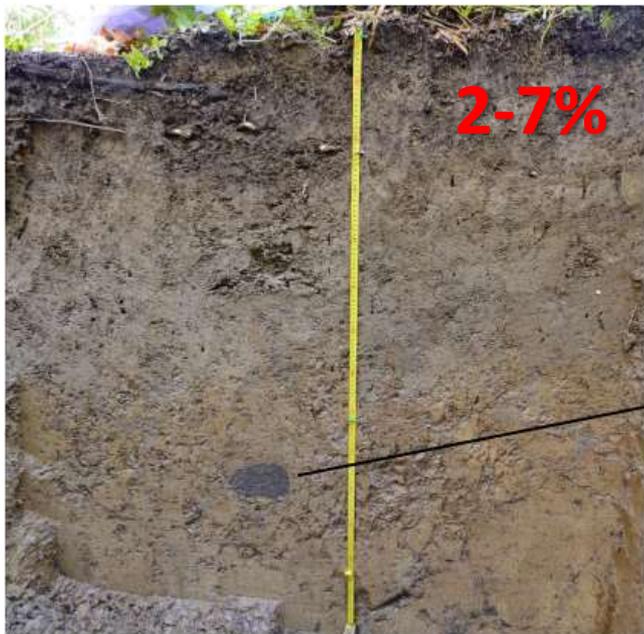
6. Кутана в поре кутаны



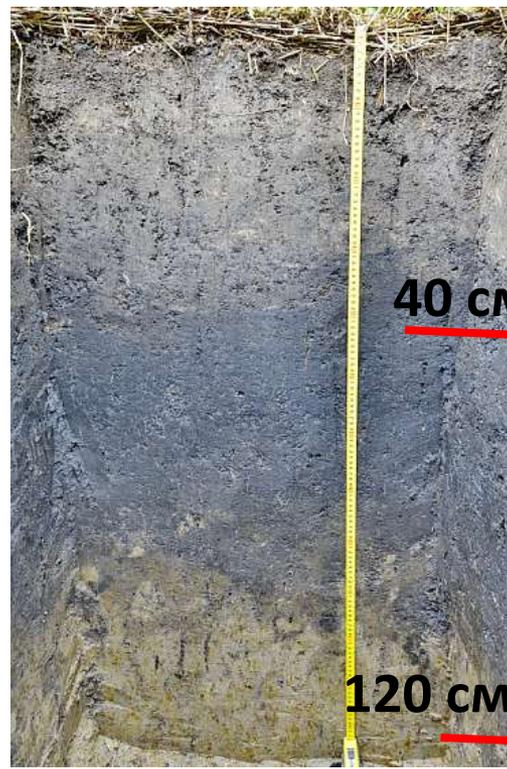
7. Миграция тонкодисперсной фазы по латерали на 4 м по водоупорному горизонту (глубины 40 – 60 см)



8. Морфоны из погребенного материала верхних горизонтов, как доказательство активной роли лессиважа в формировании профиля почвы



9. Перенос несепарированной почвенной массы в нижнюю часть профиля при агрогенезе



11. Мощные скелетаны в корневых ходах и магистральных трещинах почти без кутан (а куда уходит ил, ещё глубже или «растворяется»?)



Трещина в гор. ВС (130-140 см) дерново-подзолистой почвы под осиново-дубовым лесом

12. Не только радиальная миграция ила и коллоидов, но и латеральная



Увеличение абсолютных высот междуречья с 110 до 270 м

Использование полевого балла иллювиирования:

Расчёт балла иллювиирования. Используемые критерии. Все критерии обязательны для учёта. Суммарный балл получается путём простого сложения.

А. Наличие кутан

Б. Наличие цветовой дифференциации кутан в трещинах разного порядка (кутаны разных трещин сравниваются друг с другом)

В. Наличие выраженных на срезе передней стенки разреза вертикальных и субвертикальных «черточек»

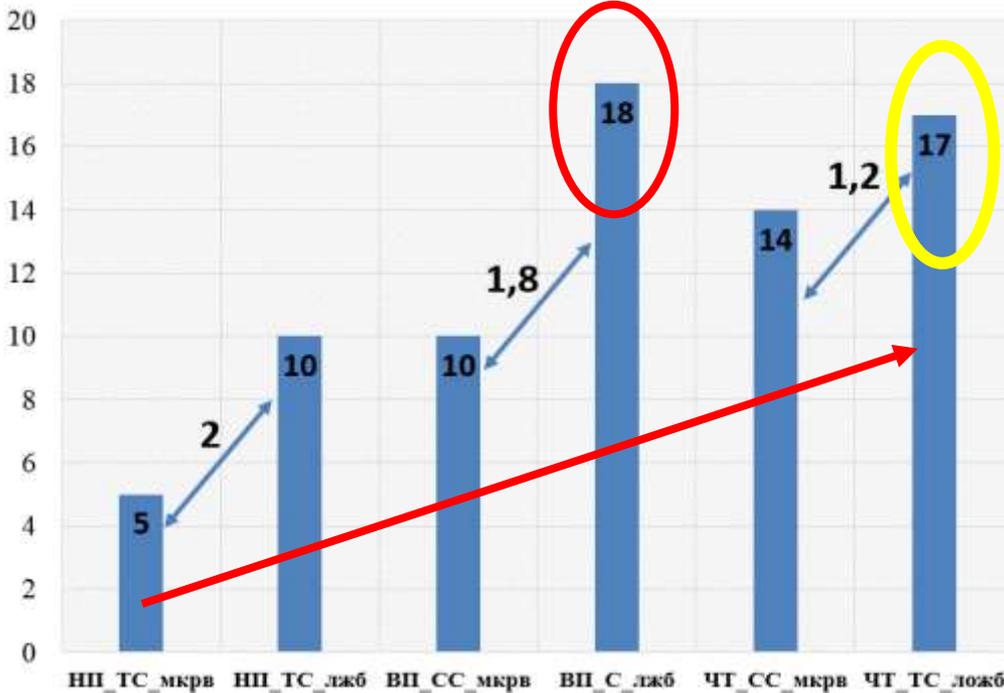
Г. Наличие в текстурном горизонте слоистых кутан с чередованием как илистых, так и пылеватых прослоев

Д. Степень покрытости кутанами поверхности агрегатов различного порядка, "фрактальность" кутанного комплекса

Е. Наличие полностью заполненных илом пор толщиной более 2-х мм

Ж. Сплошность кутан на ПР. Необходимо разломать массу горизонта по магистральной трещине и по трещинам 2-го и более низких порядков

З. Наличие в тонких волосных порах нижней части срединного горизонта и горизонте ВС глинистых плёнок, имеющих другой цвет, либо оттенок более насыщенный, чем в ВПМ

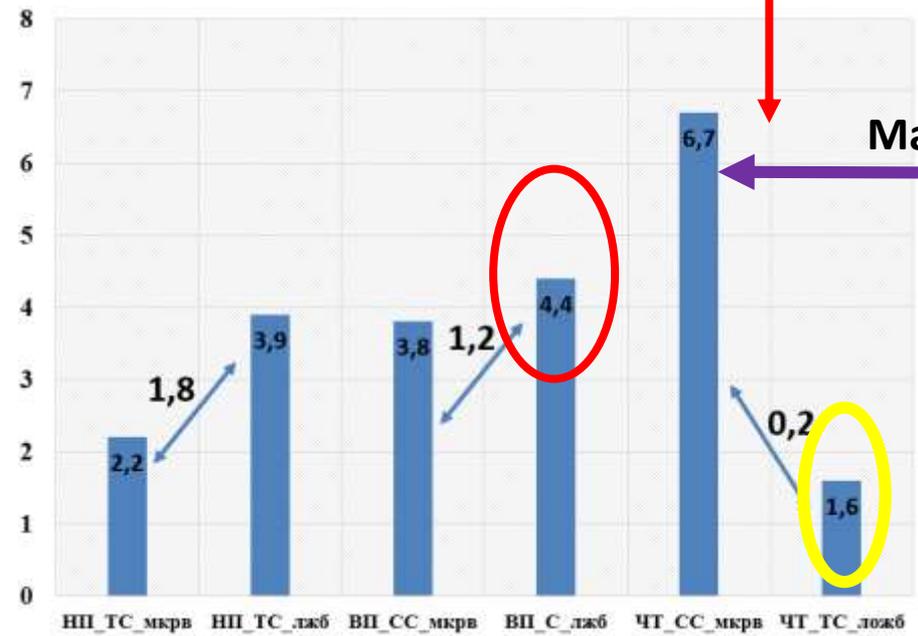


Балл иллювирувания



Коэффициенты текст. дифф.

- Несовпадение максимумов КД и БИ
- При минимальном КД в ТСог почве черни высокий БИ, что связано с латеральным переносом ила
- Подтверждает тезис о том, что балансовый подход для изучения лессиважа в ТДП не верен.



Макс. КД

Полевые материалы привели к формулированию *гипотезы о существенной роли не только радиальной, но и латеральной миграции тонкодисперсного вещества в формировании текстурно-дифференцированных почв рассматриваемого региона.*

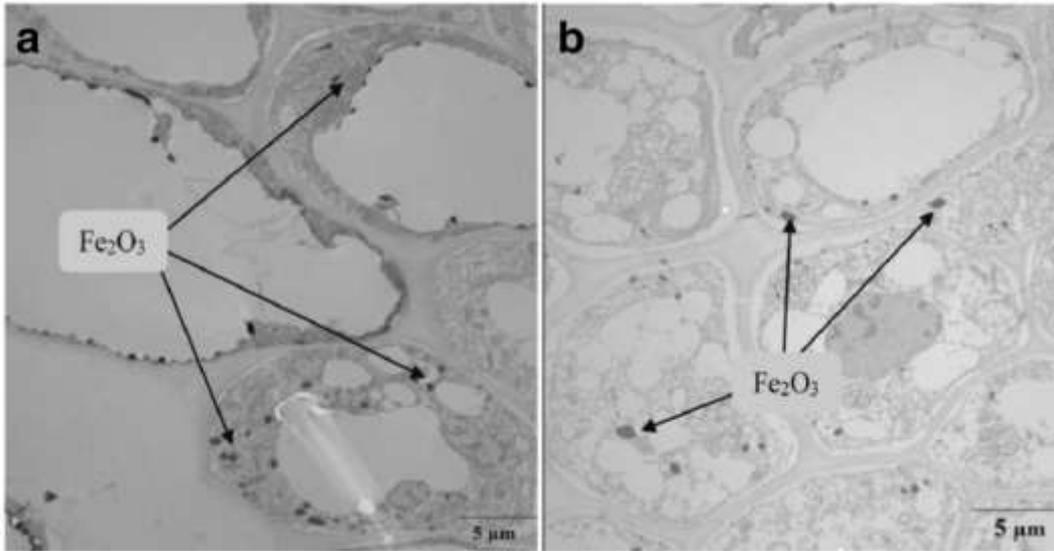
Для проверки гипотезы было решено провести полевые и лабораторные эксперименты с использованием частиц-меток. **В качестве таких частиц выбраны искусственные наночастицы металлов (платина и никель).**

Наночастицы – высокодисперсные частицы размером менее 100 нм хотя бы в одном измерении с заданной структурой и свойствами.

Причины выбора наночастиц, а не естественных глин:

- Простота идентификации зон аккумуляции в почвах;
- Низкий поверхностный заряд и относительная стабильность суспензий в сравнении с естественными глинами;
- Отсутствие в литературе данных полевых экспериментов с наночастицами, что позволило получить дополнительные материалы для целей оценки их биобезопасности.

Искусственные наночастицы обладают высокой подвижностью и способностью проникать сквозь биомембраны

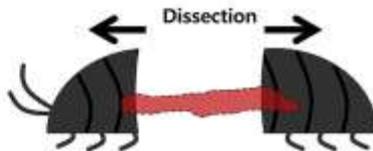
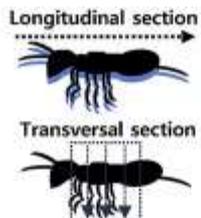
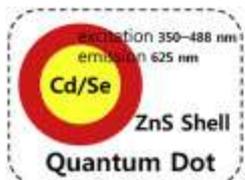


Накопление НЧ Fe_2O_3 в корнях хлопка L.V. Nhan et al. (2016)

Все наночастицы металлов и их оксидов влияют на рост и развитие растений. Они, как правило, повышают или снижают всхожесть семян, влияют на рост стеблей и корней, прирост биомассы, а также оказывают физиологические и биохимические действия (Siddiqi and Husen (2017)).



Дождевые черви активнее накапливают цинк при внесении наночастиц, чем ZnCl_2 (A. Romero-Freire et al., 2017).



Saccharomyces cerevisiae

Folsomia candida

Armadillidium vulgare

Дрожжи с селенидом кадмия на пов-ти

Коллемболы (НЧ в кишечнике)

Мокрицы (НЧ в кишечнике)

Y. Chae et al. (2016)

Накопление в вайях папоротника до Pt 0.039 мкг/г



горох



контроль

10 мг/л Pt



контроль

1 мг/л Pt

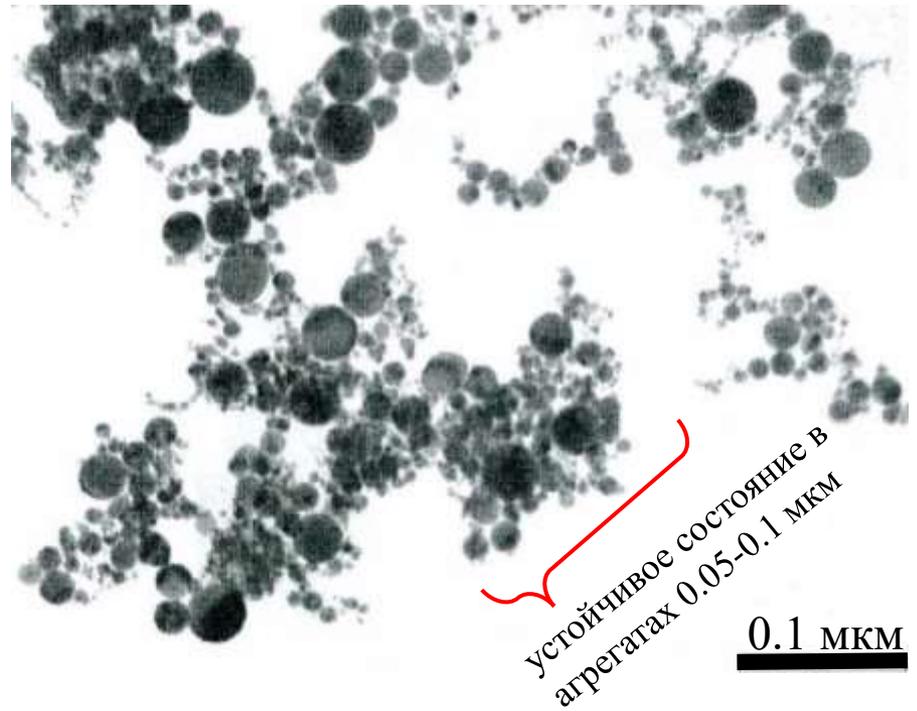
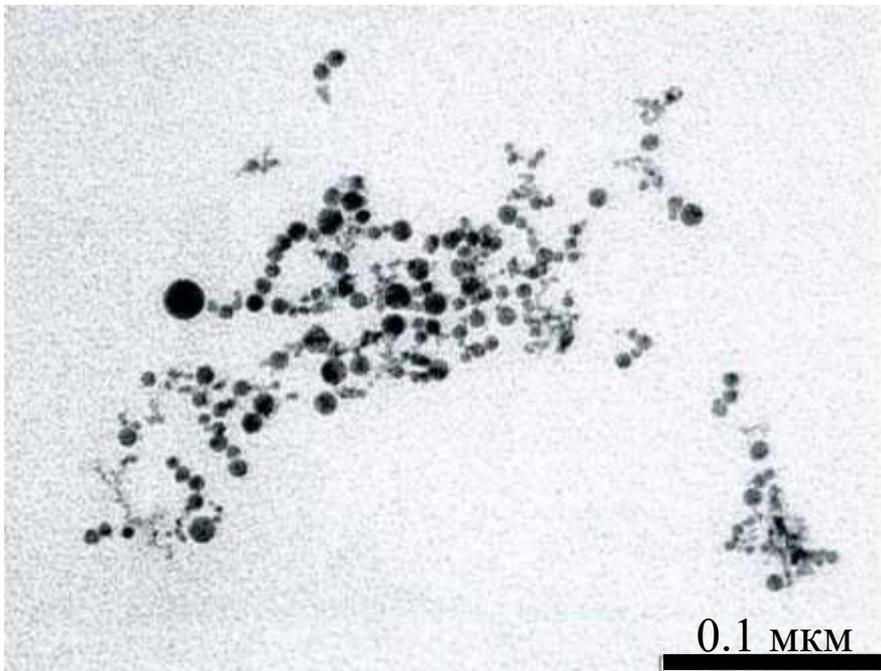
пшеница



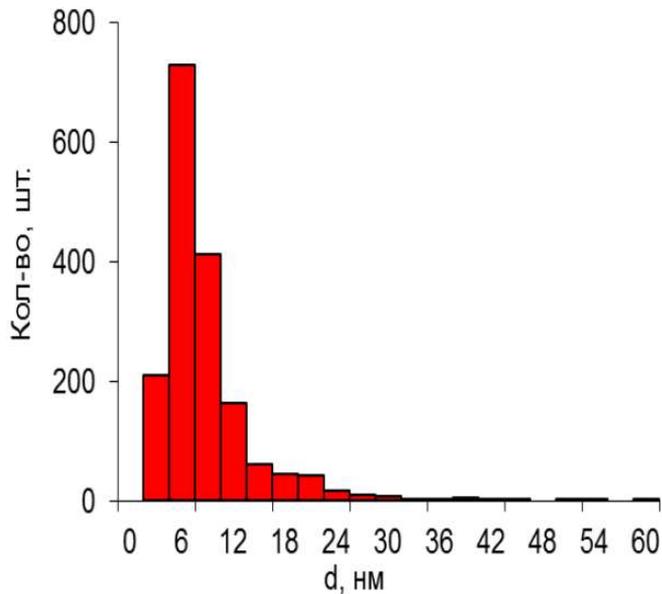
Концентрации: контроль; 0.01; 0.1; 1; 10 мг/л



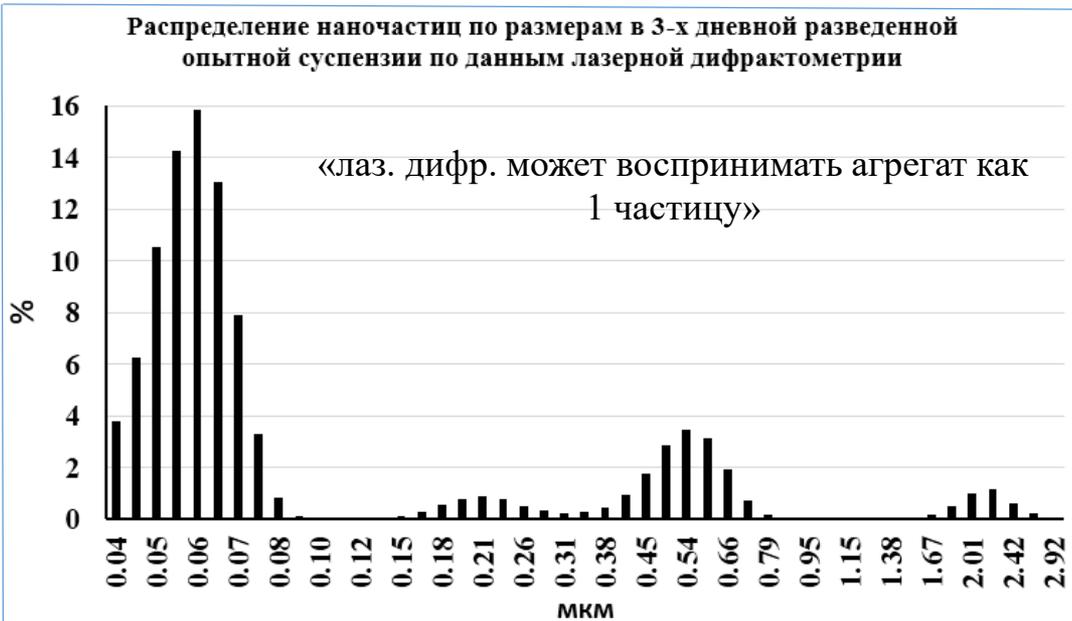
макс



изображения получены на сканирующем просвечивающем электронном микроскопе

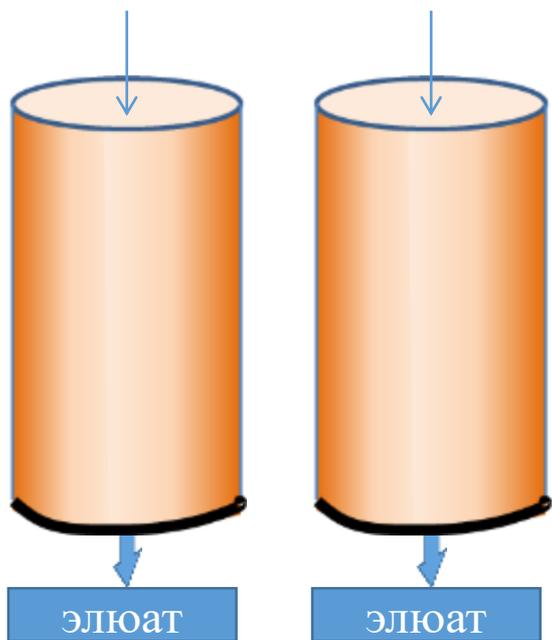


распределение Pt-НЧ путём подсчёта, агрегаты игнорируются



Изучение сорбционных свойств почвенных горизонтов по отношению к суспензиям НЧ

Способность НЧ
проникать в подземные
потоки:



Всего изучено >200 колонок
ненарушенного сложения

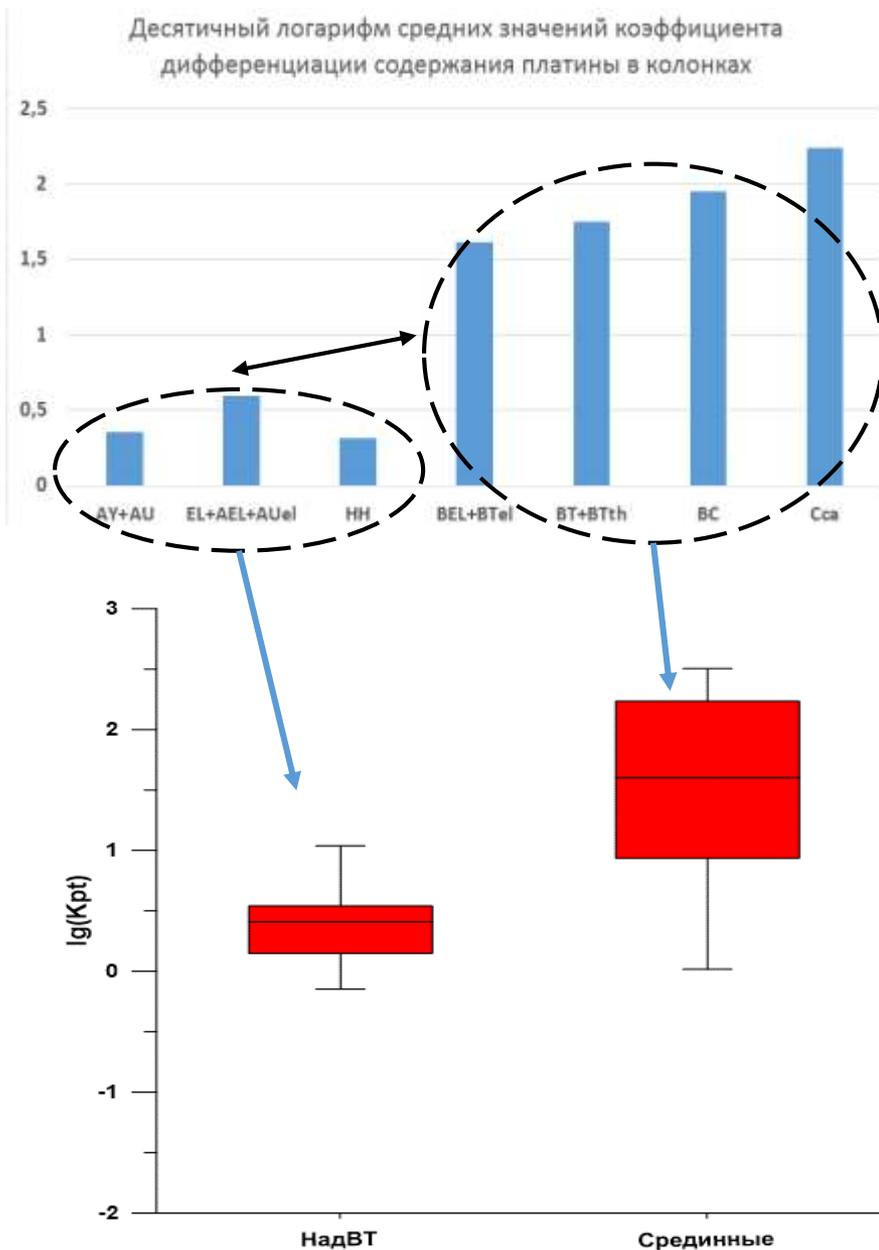


*Проливали 200 мл суспензии с $C(Pt)=10\text{мг/л}$

*Определяли содержание в элюате и в массе
колонки.

*Рассчитывали:

$$K_p = \frac{C(Pt)_{\text{верх_монолита}}}{C(Pt)_{\text{низ_монолита}}}$$

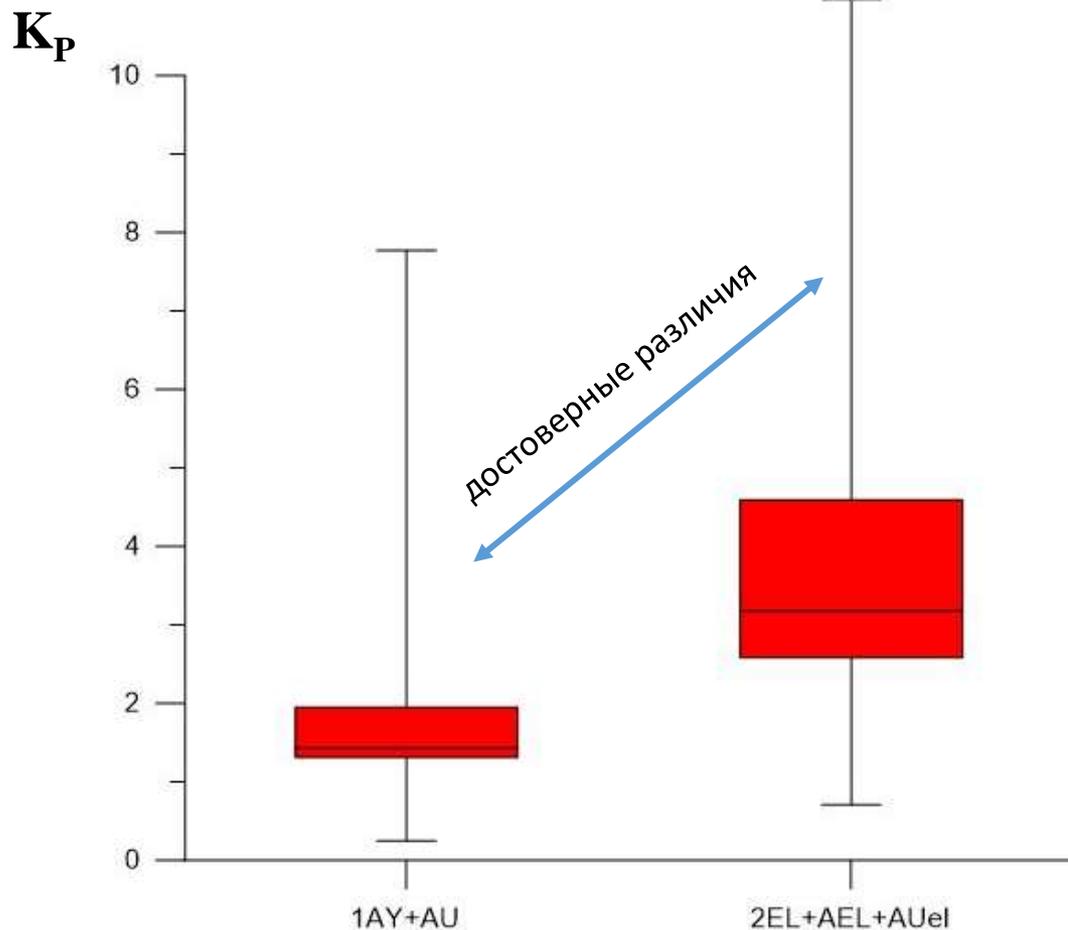


Разброс значений десятичного логарифма коэффициента распределения платины по колонкам в горизонтах

- Значительный разброс значений.
- Аккумуляция нано-Pt происходит не обязательно в верхней части колонки, может происходить и в нижней части.
- Наиболее полно задерживает наночастицы карбонатный горизонт.

- Увеличивается роль предпочтительных путей переноса в срединных горизонтах;
- **В результате этого текстурные горизонты могут удерживать суспензии хуже, чем гумусовые.**

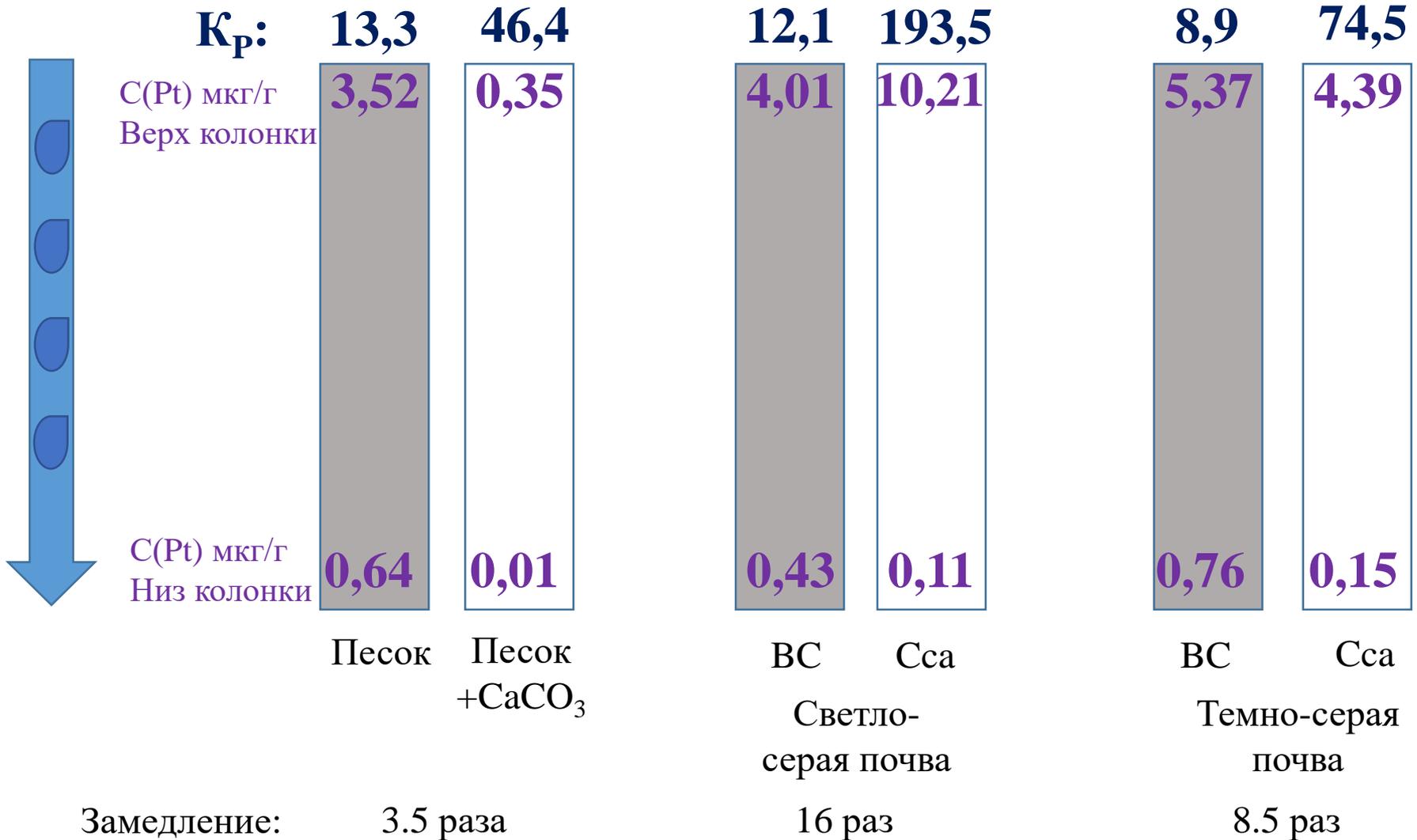
Увеличение плотности горизонта приводит к увеличению его удерживающей способности, если предпочтительные пути переноса не выражены ярко в виде крупных пор



Карбонатные горизонты – барьеры для мигрирующих частиц

Есть работы, где утверждается, что наличие или бывшее присутствие карбонатов сильно ограничивает миграцию глины (Дюкарев (2005); обзор в кн. Тонконогова (1999)).

Подобная картина сложилась и с миграцией наночастиц платины.



Миграция наночастиц с током капиллярной воды

$$K = C1/C2$$

Темно-серая почва в ложбине черневой тайги

BTth
K = -

НН
K = 7,1

Дерново-подзолистая в черневой тайге

EL
K = 42,6

AY
K = 0,87

Серая почва в ложбине подтайги

BTth
K = 20,7

AEL
K = 26,3

C2 = 0 ppm

C2 = 0,019

C2 = 0,041

C2 = 1,72

C2 = 0,014

C2 = 0,049

15
см

C1 = 0,072

C1 = 0,135

C1 = 1,75

C1 = 1,50

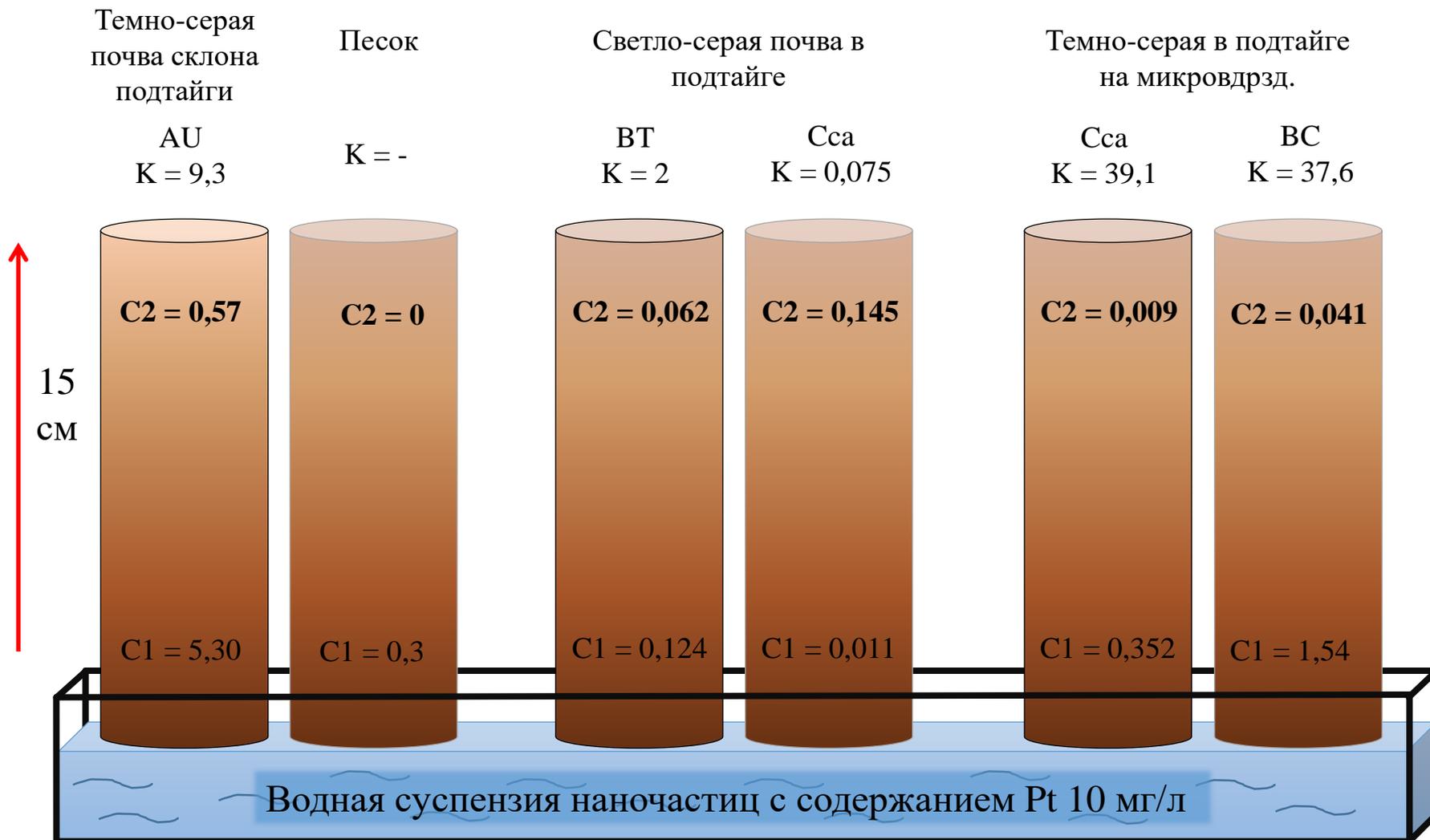
C1 = 0,29

C1 = 1,29

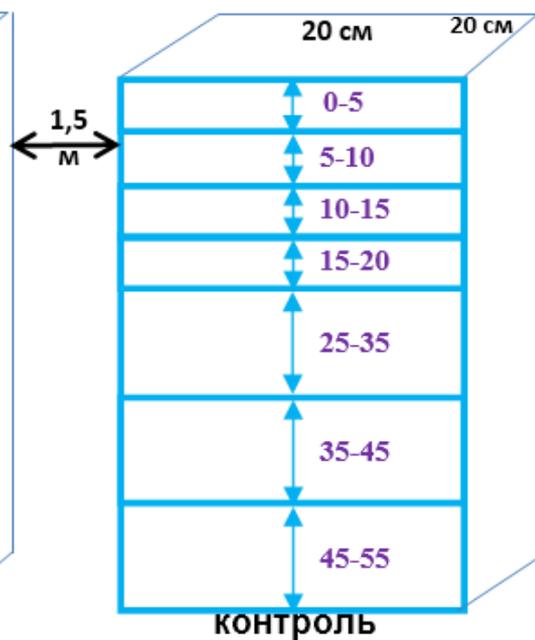
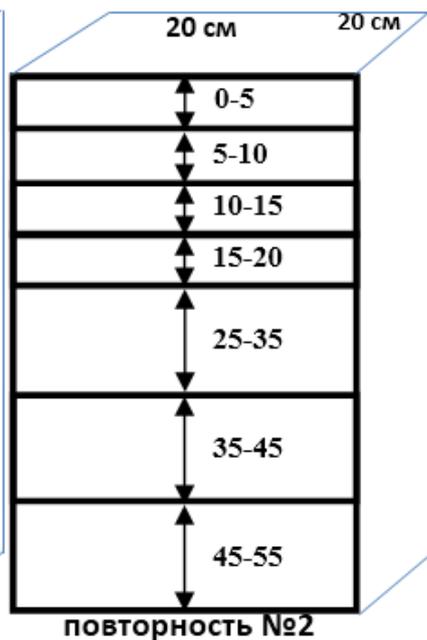
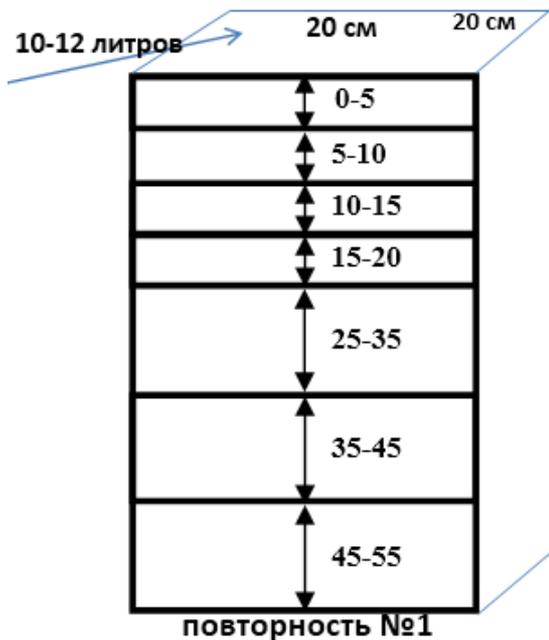
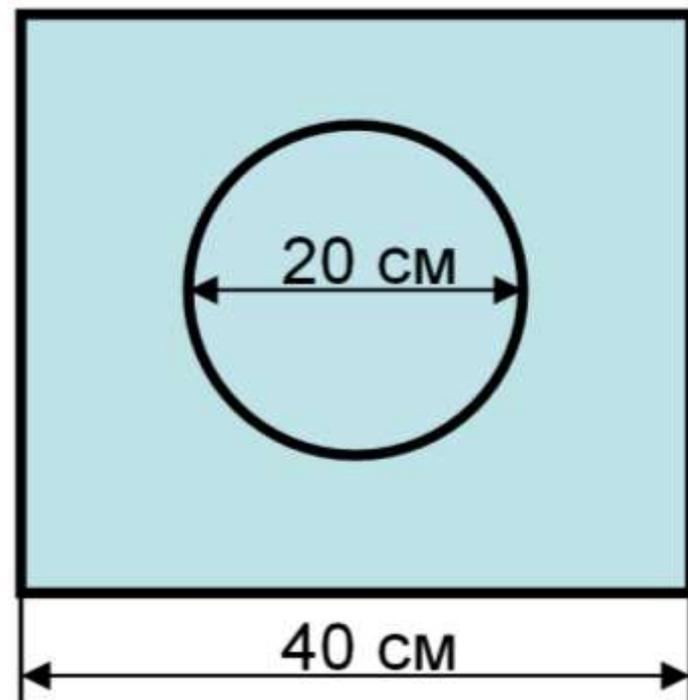
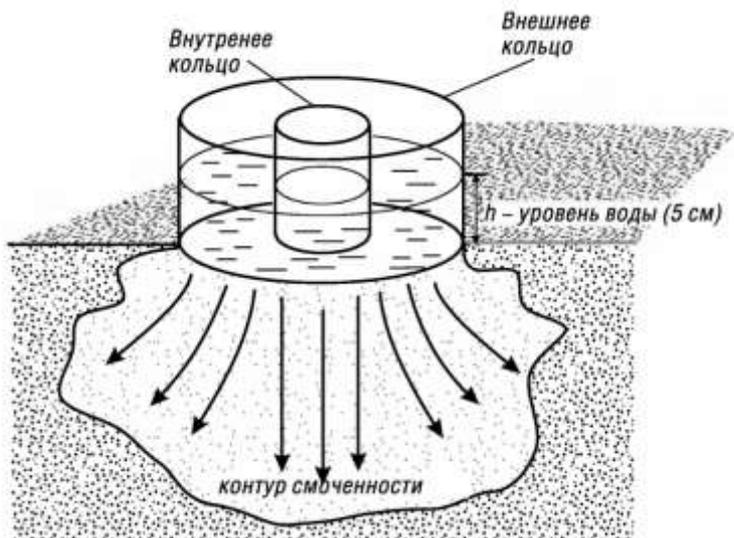
Водная суспензия наночастиц с содержанием Pt 10 мг/л

Миграция наночастиц с током капиллярной воды

$$K = C1/C2$$



Миграция наночастиц по профилю почв

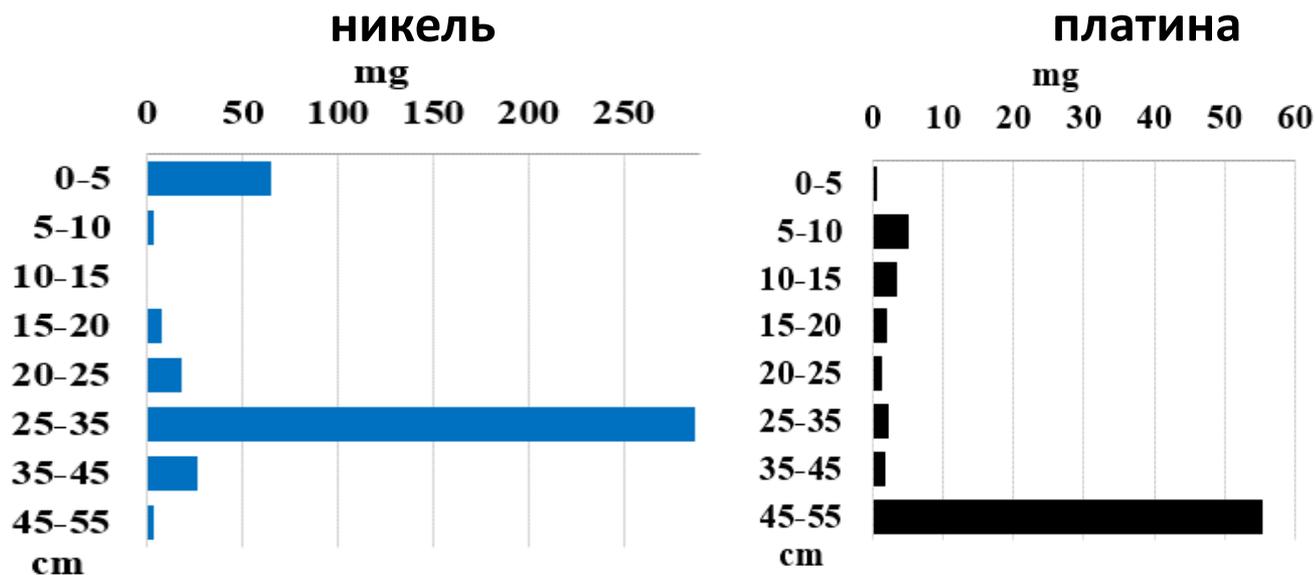


ЛитоТДП супесчаные почвы на легком суглинке



Горизонт	Глубина отбора образца, см	<0,001	Физическая глина (<0,01)	Название по классификации Н.А. Качинского
AY	0–8	6	12	супесь крупнопылевато-мелкопесчаная
AEL	10–20	8	17	супесь крупнопылевато-мелкопесчаная
EL	22–32	8	15	супесь крупнопесчано-мелкопесчаная
EL2	40–50	10	17	супесь крупнопесчано-мелкопесчаная
BEL	60–70	15	20	супесь крупнопесчано-мелкопесчаная
BT	90–100	20	25	легкий суглинок крупнопылевато-мелкопесчаный
BT2	115–125	16	22	легкий суглинок мелкопесчано-крупнопылеватый

Было пролито 10 л суспензии с $C(\text{Pt})=10$ мг/л и $C(\text{Ni})=40$ мг/л



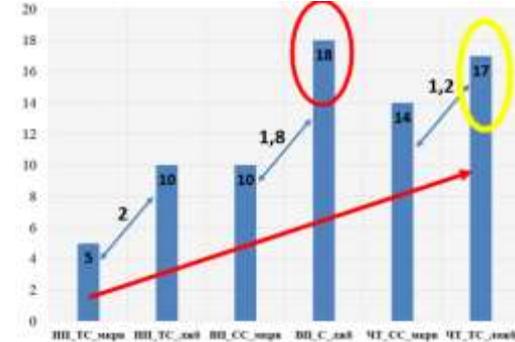
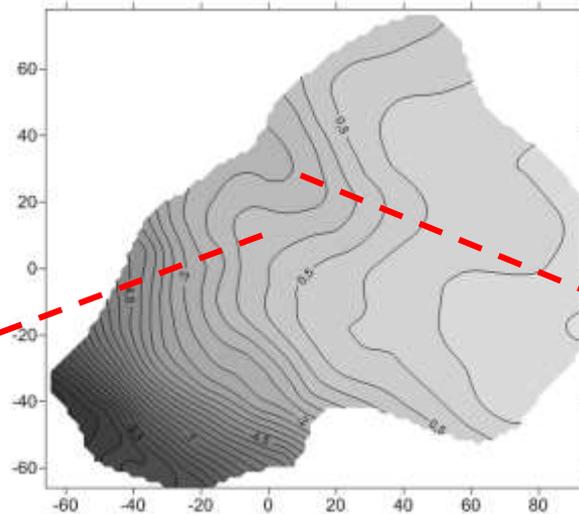
**100% НЧ Ni сорбировано в почве под фильтрационным кольцом до глубины 55 см.
Сорбция НЧ Pt – 71%, остальные наночастицы продолжили миграцию вглубь почвенного
профиля, ниже отметки в 55 см.**

В супесчаных почвах действуют в основном радиальные пути миграции

Миграция НЧ в суглинистых ТД почвах

почвах

Светло-серая почва



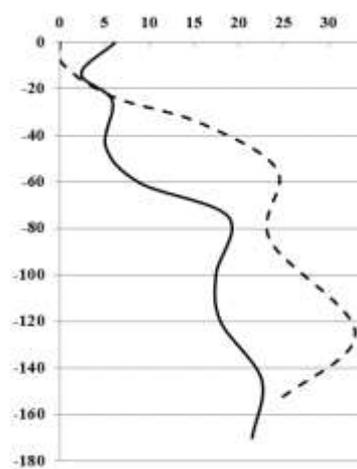
Серая почва



35 см ВТ

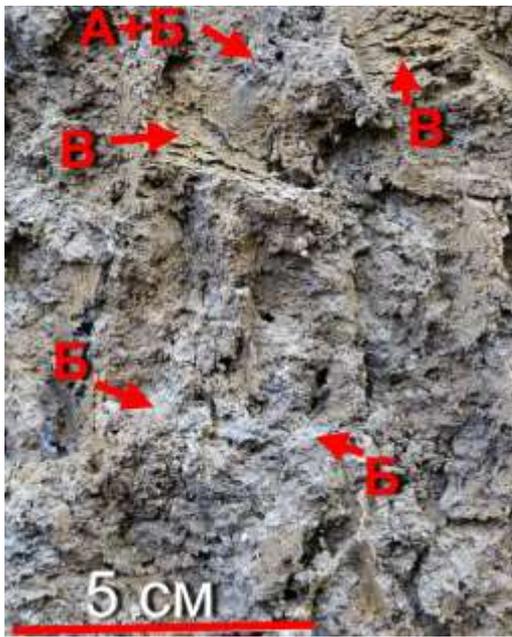


65 см ВТ

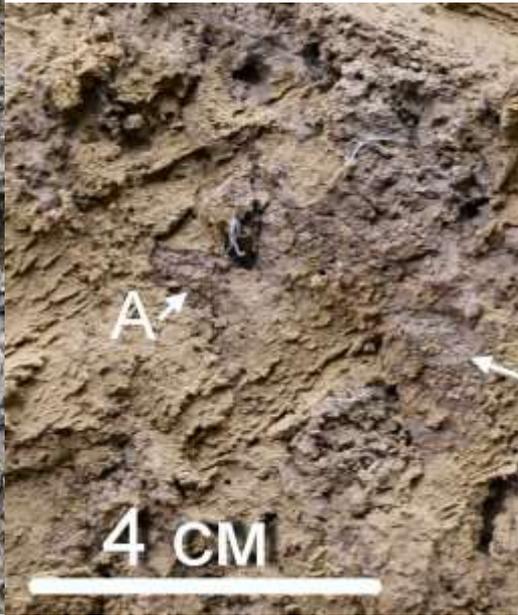


--- Aз14-1. Светло-серая. Микроводораздел.
 — Aз14-2. Серая. Ложбина

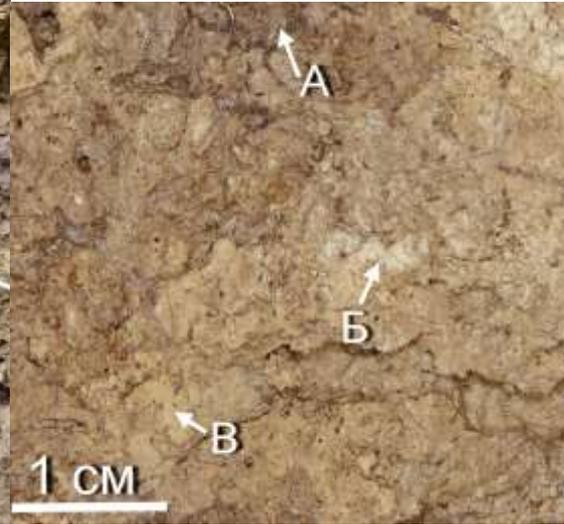
Светло-серая почва подтайги



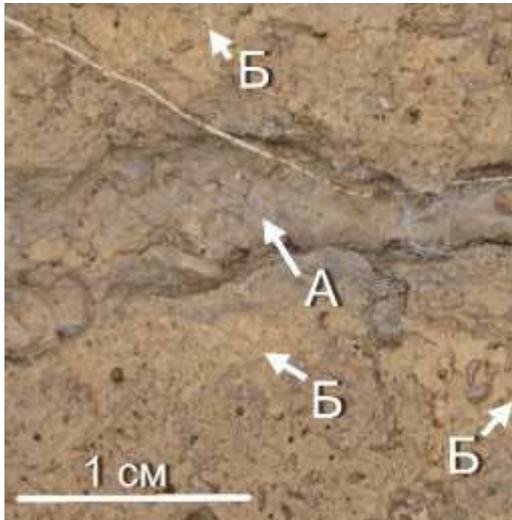
I



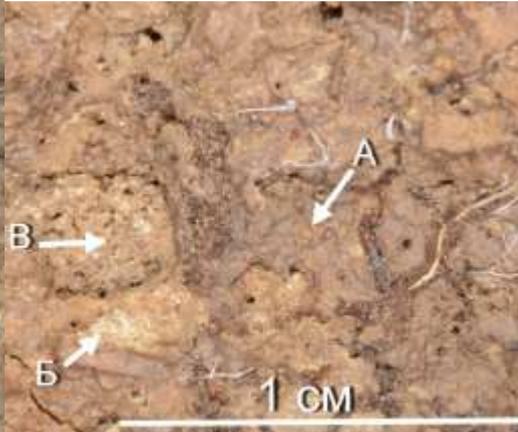
II



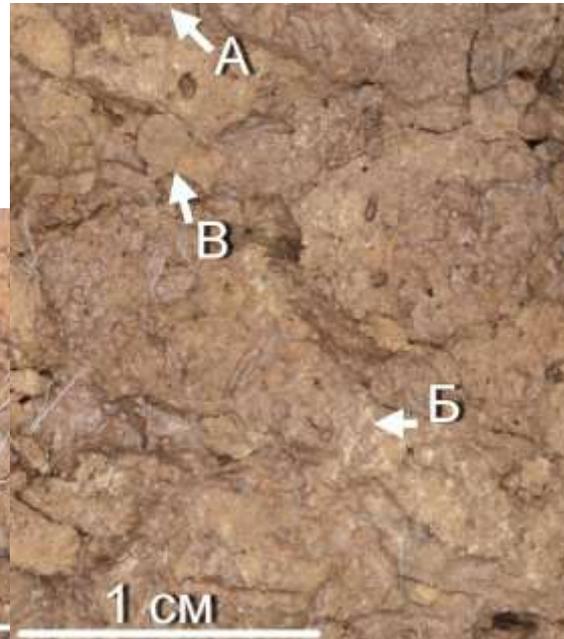
III



IV



V



VI

Серая почва подтайги на
расстоянии 25 м от светло-серой



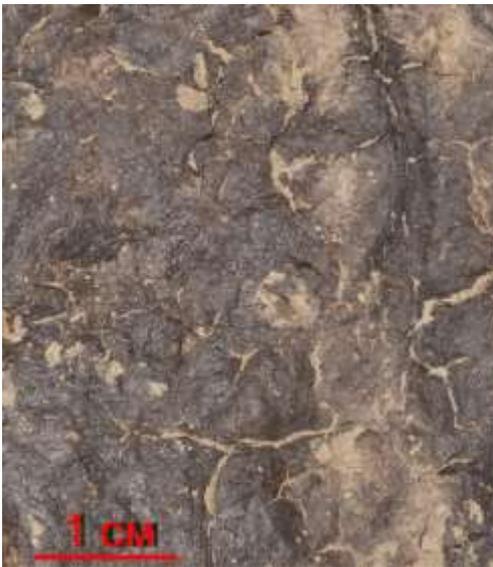
I



II



III



IV



V

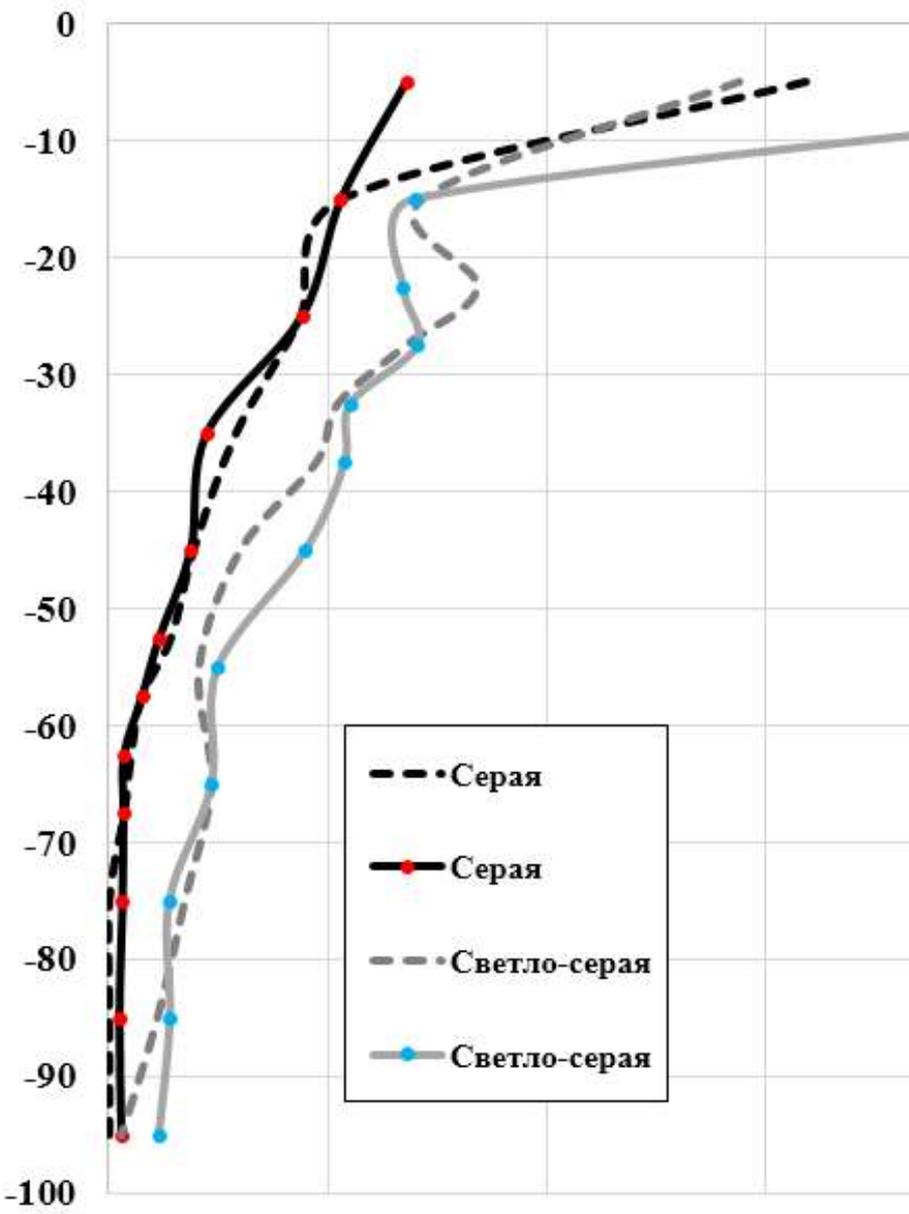


VI

Содержание Pt, мг/кг

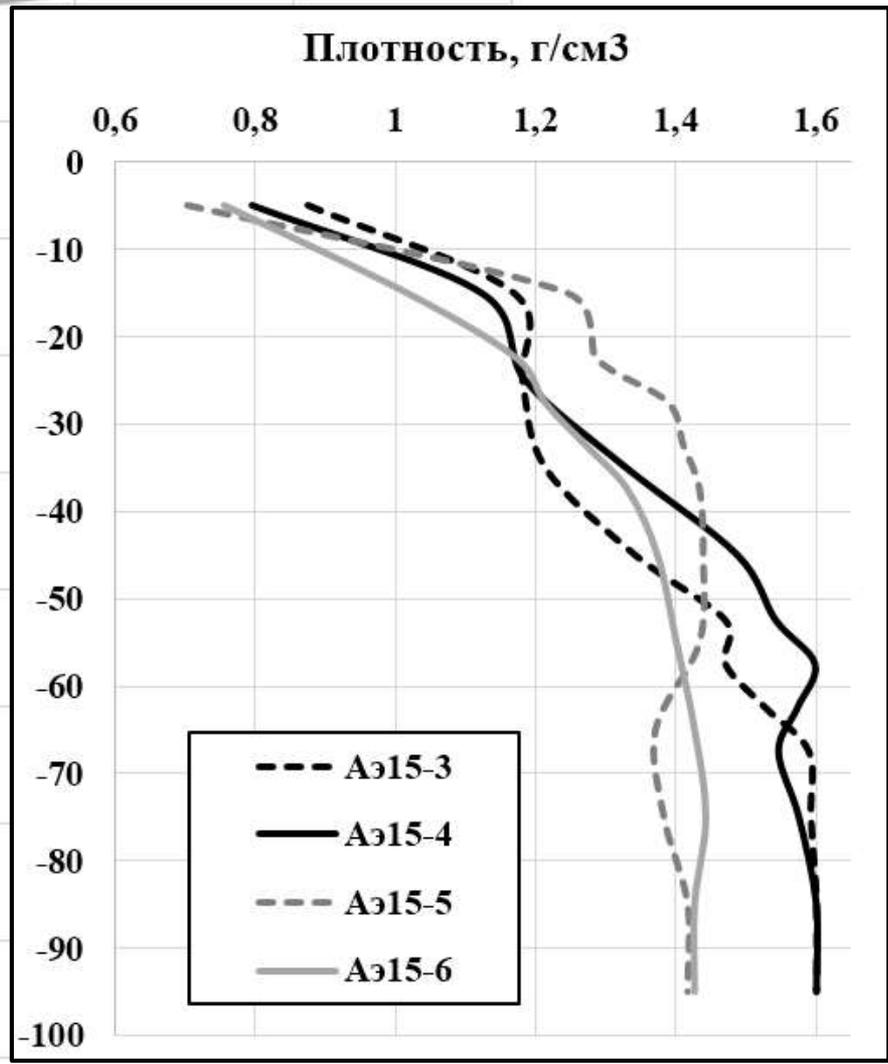
0 0,25 0,5 0,75 1 1,25 1,5

Было пролито 5 л
суспензии с C=10 мг/л

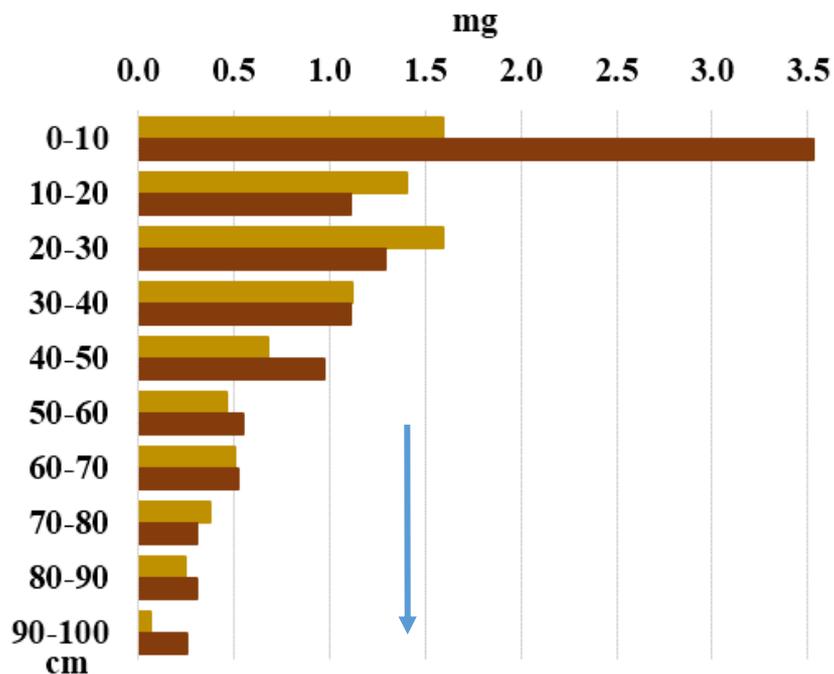


Плотность, г/см³

0,6 0,8 1 1,2 1,4 1,6

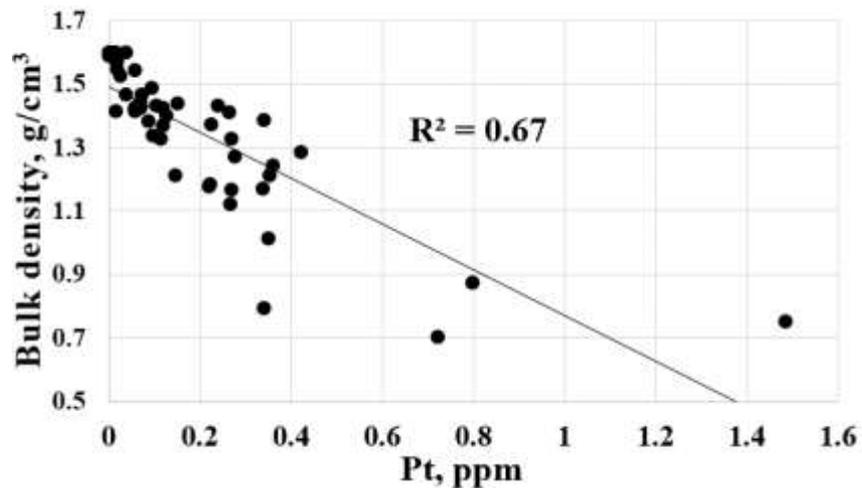


Светло-серая почва

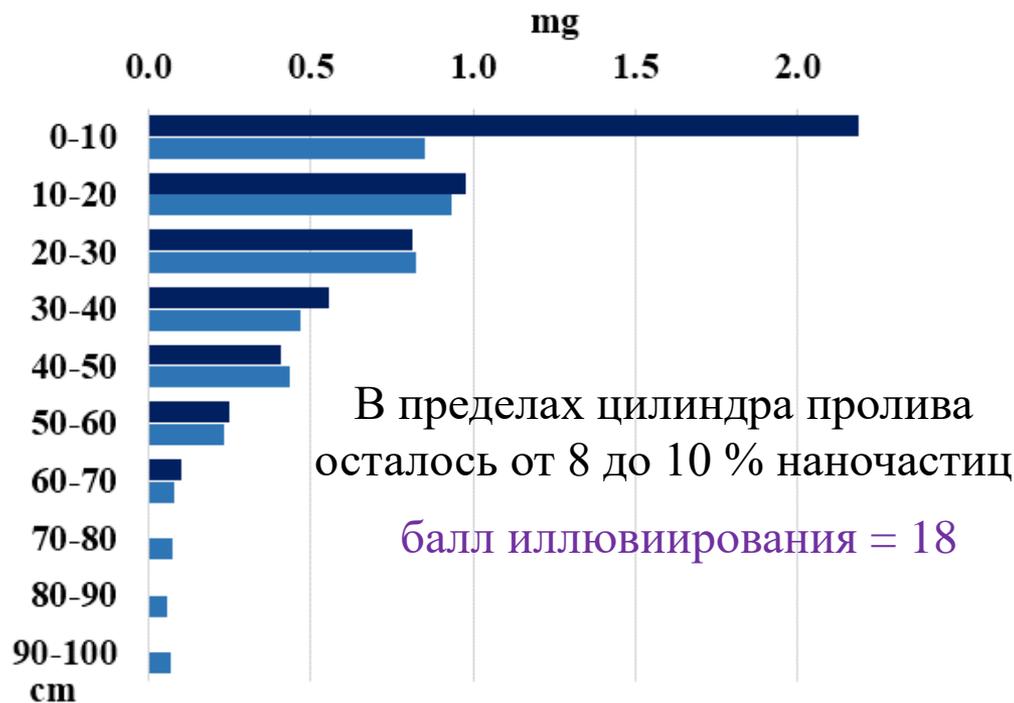


В пределах цилиндра пролива
осталось от 16 до 20 %
наночастиц

балл иллювиирования = 10



Серая почва



В пределах цилиндра пролива
осталось от 8 до 10 % наночастиц

балл иллювиирования = 18

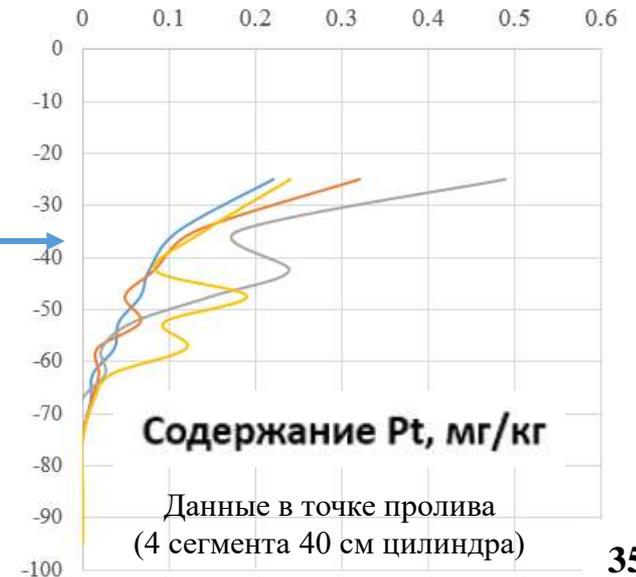
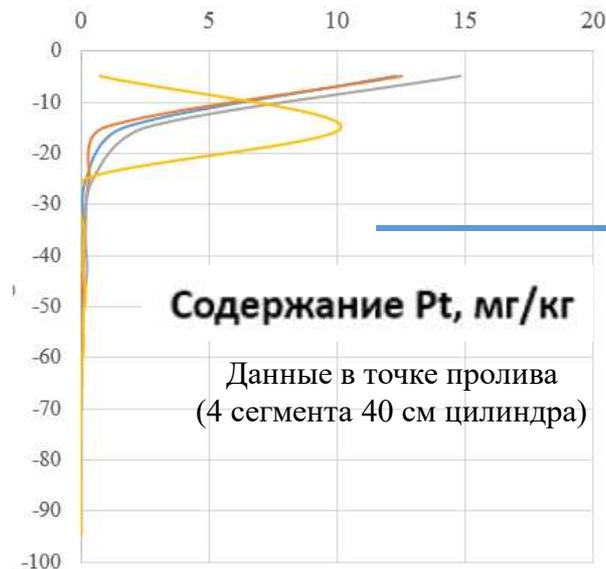
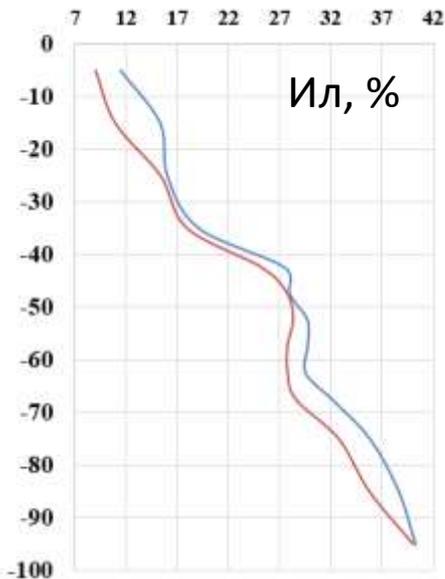
Серая сверхглубокоосветленная почва (внесение наночастиц весной)



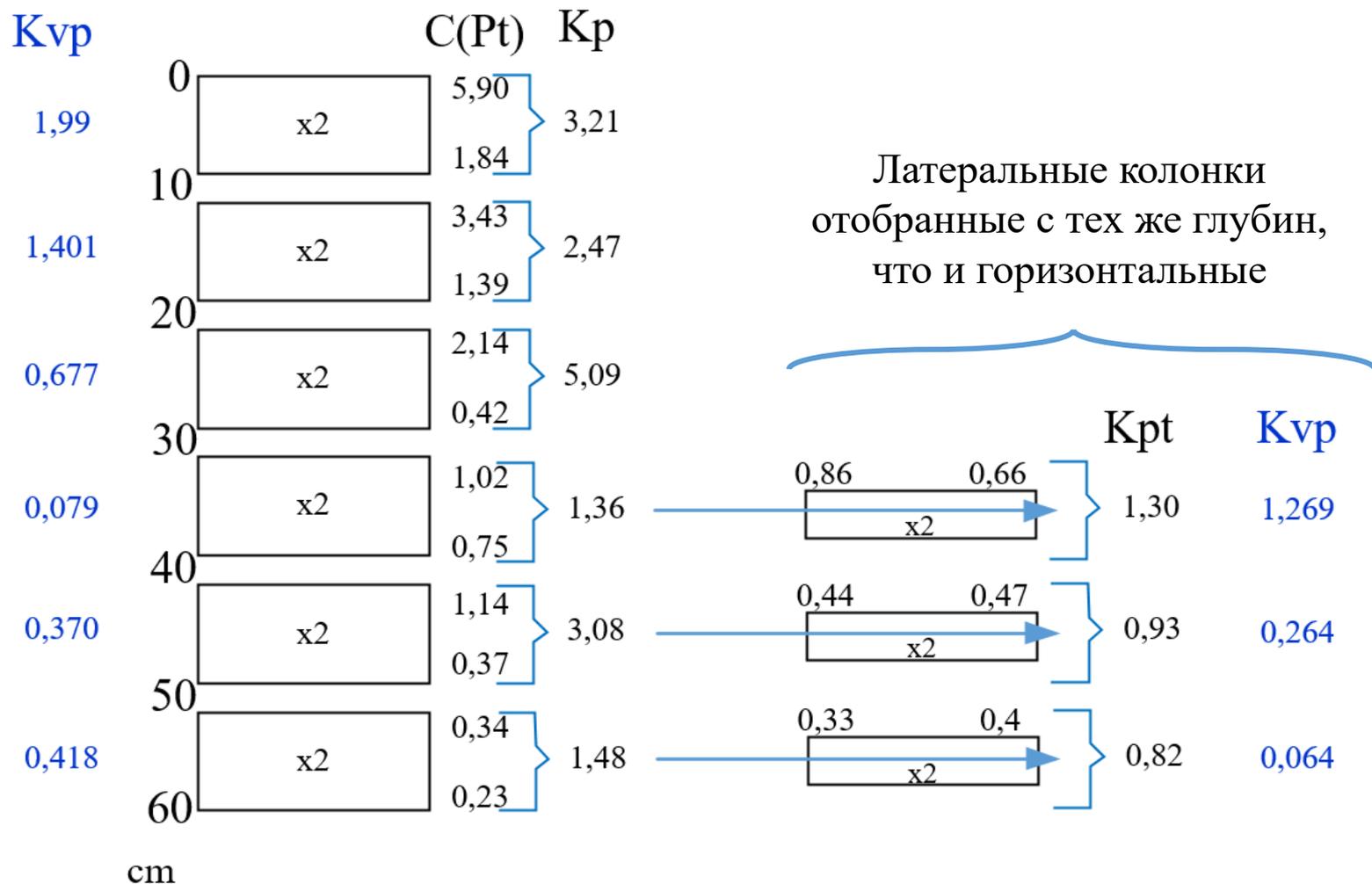
Глубина проникновения НЧ до 70-75 см
В латеральной миграции участвовало 63 % НЧ
В радиальной миграции участвовало 37.2 % НЧ

Если не учитывать гумусовые горизонты, задержавшие в весенний период необыкновенно много НЧ, то:

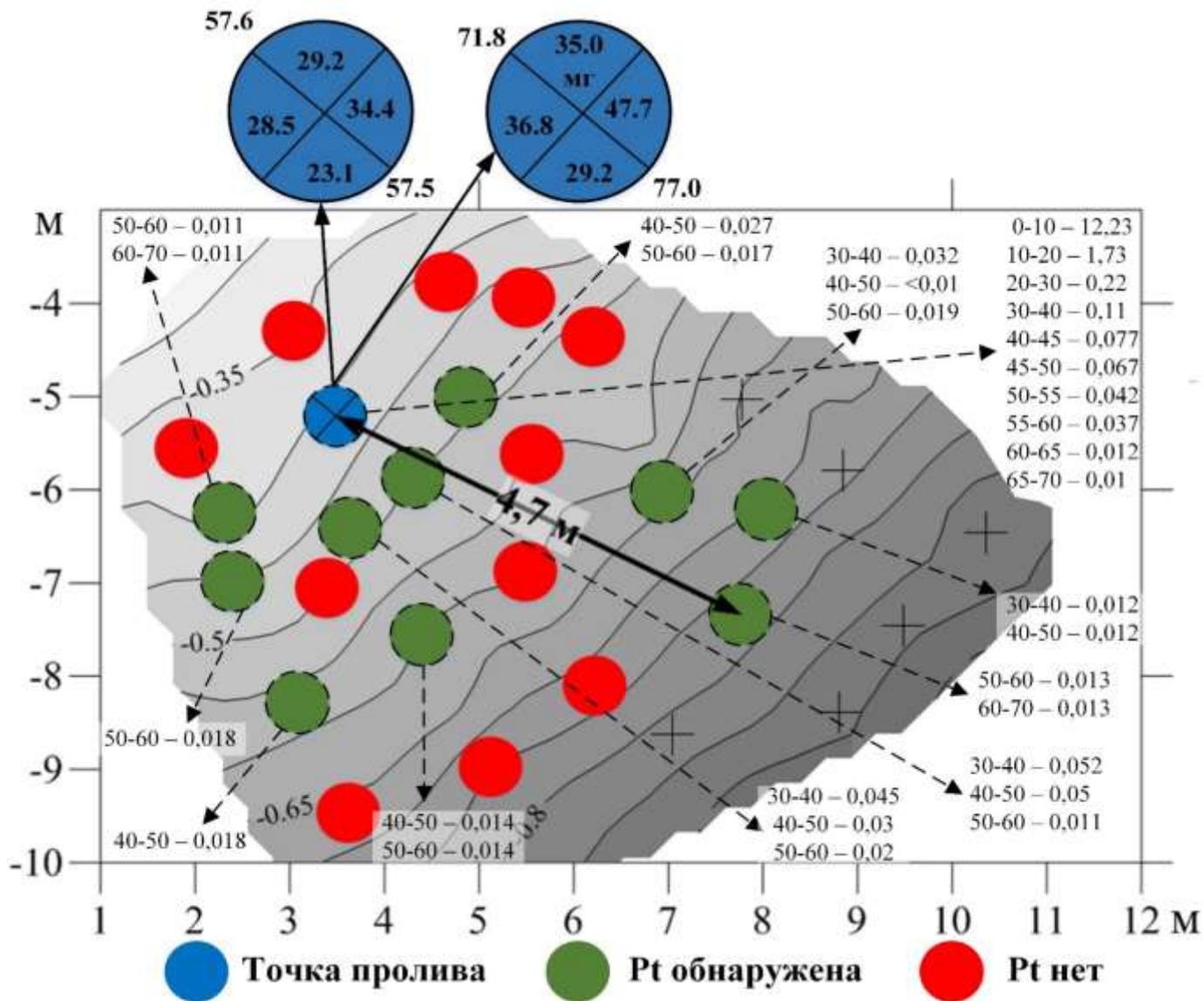
- в латеральной миграции – 88 % НЧ
 - в радиальной – 12 % НЧ
- последние цифры сопоставимы с предыдущим опытом



Данные по фильтрационным монолитам отобраным сплошной колонкой в серой сверхглубокоосветленной почве, в ареале которой изучался латеральный перенос НЧ.



K_{vp} – коэффициент впитывания (мм/мин); $C(Pt)$ – концентрация платины, мг/кг;
 K_p – коэффициент дифференциации содержания платины в колонке.



Установлен факт переноса в полевом эксперименте НЧ на 4.7 м в диапазоне глубин 40-70 см с верховодкой. Это согласуется с расчетными данными S.Khan and H.Şengül (2016) для НЧ TiO_2 (6.25 м).

Выводы:

- Установлены расхождения между результатами полевой диагностики процессов тонкодисперсной миграции и экспериментальной:
 - Горизонты с большим количеством кутан обладали худшей проводимостью наночастиц. Это свидетельствует, что процесс иллювиирования является самозамедляющимся, за счёт кольматажа пор.
 - Почвы имеющие большой балл иллювиирования показали худшие результаты радиального переноса, вместе с тем в них выше процент латерально мигрирующих наночастиц. По мере кольматирования средней части профиля может усиливаться роль латеральных процессов.
- Перенос коллоидов осуществляется во всех направлениях: радиально, латерально, а также вверх, с током капиллярных вод.
- За один акт обильного увлажнения коллоиды способны мигрировать в почве на глубину 1 м, а в латеральном направлении до 5 м по водоупорному горизонту.
- Главным фактором контролирующим тонкодисперсную миграцию, являются механизмы диспергирования почвенной массы и характер порового пространства.

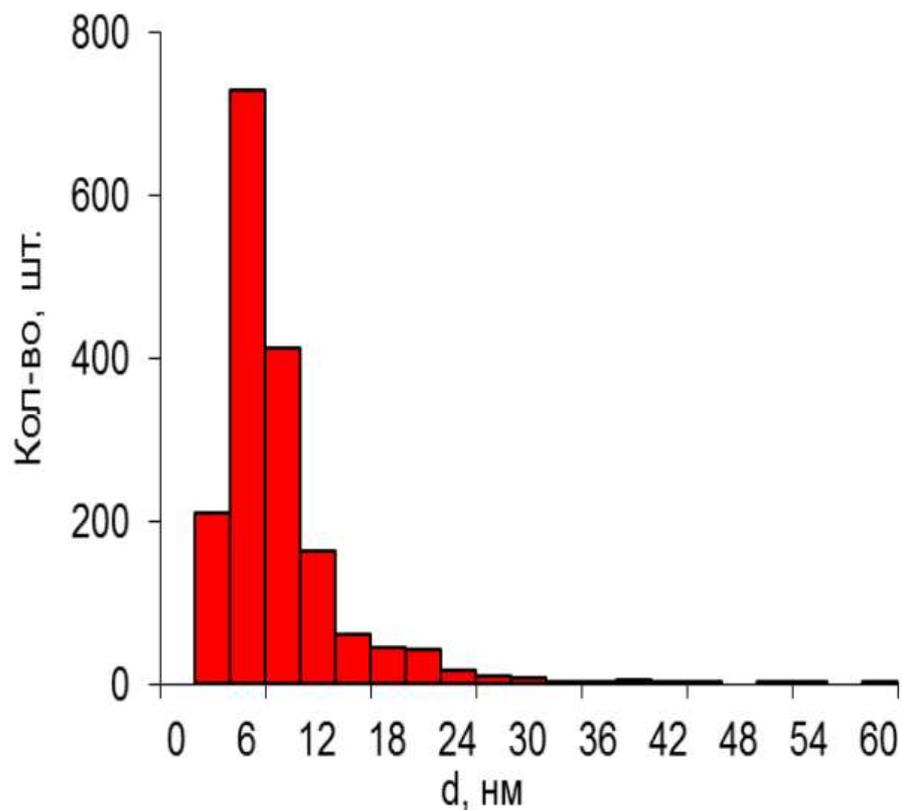
В изучаемых почвах на покровных отложениях протекают как процессы селективного минералого-гранулометрического выветривания (селективного оподзоливания) за счёт растворения тонкодисперсных минералов, что вытекает из различных опытов геохимиков по растворению глинистых минералов, так и процессы лессиважа, возможности для которого установлены в результате наших опытов.



Спасибо за внимание!

Экспериментальные подходы к диагностике потенциала тонкодисперсного переноса вещества в почвах

- Много работ - в основном эксперименты с фильтрационными колонками.
- Изучают перенос илистой фракции (коллоидов).



Методологические и интерпретационные трудности:

- Краевые эффекты и высокий дзета-потенциал нативных коллоидов сильно препятствуют миграции.
- Сложность идентификации внесённых частиц в почвенной массе, поэтому в большинстве работ изучают элювиирование.

Нами использованы наночастицы, в том числе платины



«+» нано-Pt:
быстро движется, легко найти.