

ВЛИЯНИЕ ГРАНУЛИРОВАННОГО АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЧВ ПРИ ЗАГРЯЗНЕНИИ МЕДЬЮ

¹Замулина И.В., ²Пинский Д.Л., ¹Бурачевская М.В., ¹Бауэр Т.В., ¹Пшеничная А.А.

¹Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Российская Федерация

²Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения Российской академии наук, г. Пущино, Российская Федерация

Аннотация. В статье приведены результаты исследования влияния углеродистого сорбента гранулированного активированного угля на физические свойства почв в условиях загрязнения медью. Использование активированного угля оказывает положительное влияние на ускорение процесса восстановления физических свойств почвы, за счет высокого порового пространства и удельной поверхности сорбента. Улучшается структурное состояние, и повышается водоудерживающая способность.

Ключевые слова. Гранулированный активированный уголь, структура, гранулометрический состав, загрязнение

THE EFFECT OF GRANULATED ACTIVATED COAL ON THE PHYSICAL PROPERTIES OF SOILS AT COPPER CONTAMINATION

¹Zamulina I.V., ²Pinsky D.L., ¹Burachevskaya M.V., ¹Bauer T.V., ¹Pshenichnaya A.A

¹Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russian Federation

²Institute of Physicochemical and Biological Problems of Soil Science of the Russian Academy of Sciences, Pushchino, Russian Federation

Abstract. The article presents the results of a study of the effect of the carbon sorbent of granular activated carbon on the physical properties of soils under conditions of copper pollution. The use of activated carbon has a positive effect on accelerating the process of restoring the physical properties of the soil, due to the high pore space and the specific surface of the sorbent. The structural state improves, and the water-holding ability increases.

Keywords. Granular activated carbon, structure, texture, pollution

Вопросы о перспективах широкого применения углеродистых сорбентов при загрязнении почв до сих пор остаются открытыми, что связано с существованием противоречивых данных об их влиянии на свойства почв. Их внесение в почву может увеличить водоудерживающую способность в среднем на 6-15% [1, 2]. Обладая высокой пористостью (70–80%) и низкой эластичностью, углеродистые сорбенты могут улучшить агрегатное состояние почвы, увеличить общую пористость [3, 4], повысить сопротивление почв к механическим нагрузкам [1, 5]. Помимо прямого воздействия на почвенные свойства, возможно и косвенное влияние за счет активизации микробиоты и вовлечения ее в биохимические процессы, протекающие в почвах.

Активно используют такие углеродистые сорбенты как гранулированный активированный уголь (ГАУ), мировое производство которого достигает сотен тыс. т/год [6]. Для оценки их влияния на физические свойства почв был заложен модельный вегетационный опыт. Для опыта был отобран верхний слой (0-20 см) чернозема обыкновенного мощного карбонатного среднегумусного тяжелосуглинистого на лессовидных суглинках ООПТ «Персиановская заповедная степь», находящемся вдали от возможных источников загрязнения. Были использованы вегетационные сосуды объемом 2 л с закрытой дренажной системой, в которые вносили по 2 кг почвы, просеянной через сито с диаметром ячеек 2 мм. Затем вносили Cu в виде оксида металла (в сухом состоянии, послойно, тщательно перемешивая) в дозах 300 и 2000 мг/кг. Через 2 месяца после закладки опыта в загрязненную почву добавляли гранулированный активированный уголь (ГАУ) в дозах 1% и 2,5%. В образцах ГАУ Cu не обнаружена. Почву инкубировали 4 месяца при влажности 60% полной полевой влагоемкости и температуре +20-22°C. Повторность опыта трехкратная. Схема модельного вегетационного опыта: 1) Контроль; 2) Контроль+ 1% ГАУ; 3) Контроль+ 2,5% ГАУ; 4) Cu 300 мг/кг; 5) Cu 2 000 мг/кг; 6) Cu 300 мг/кг + 1% ГАУ; 7) Cu 300 мг/кг + 2,5% ГАУ; 8) Cu 2 000 мг/кг + 1% ГАУ; 9) Cu 2 000 мг/кг + 2,5% ГАУ.

После 4-х месяцев инкубации был посеян яровой ячмень двурядный (*Hordeum sativum distichum*) сорта Ратник. Полив осуществлялся через день с целью поддержки влажности, соответствующей 60% полевой влагоемкости. Определение свойств почв проводили по общепринятым методикам. Гранулометрический состав определяли пипет-методом (ПМ) с пирофосфатной подготовкой и методом лазерной дифракции (ЛД); структурное состояние почв без предварительного измельчения методом «сухого» и «мокрого» просеивания по Саввинову [7]. Водопоглотительную способность сорбентов определяли насыщением водой, оценивали в % от воздушно-сухой массы. Изучение водоудерживающей способности проводили путем измерения каждые 12 часов количества испарившейся влаги при температуре 22-23°C. Для этого в климакамеру помещали бюксы с насыщенными влагой образцами чернозема обыкновенного, ГАУ и песка. Количество воды на начальном этапе было одинаковым [8]. Все лабораторные испытания выполнены в 3-х-кратной повторности.

Установлено, что гранулометрический состав чернозема обыкновенного карбонатного по классификации Н.А. Качинского соответствует тяжелосуглинистой разновидности. Содержание физической глины в контрольных образцах составляет 48,1%. Преобладающей является фракция ила – 28,6%, на долю средней и мелкой пыли приходится 19,5%. Анализ гранулометрического состава методом ЛД показал меньшее содержание илистой фракции (не более 6%). Это основное отличие результатов, которое неоднократно обсуждалось [9, 10].

Распределение гранулометрических фракций незначительно изменяется по вариантам опыта (рисунок 1). Если в процессе образования естественных ненарушенных почв происходит сортировка частиц по форме и крупности и это свойство достаточно устойчиво, то на гранулометрический состав вариантов опыта оказало влияние воздействие загрязняющего вещества и ГАУ.

Распределение гранулометрических фракций при использовании разных способов анализа существенно различается. Для ПМ отмечено изменение по вариантам опыта для фракций менее 0,01 мм, в то время как в анализе ЛД основные различия приходятся на фракции мелкого песка (0,05-0,25мм) и крупной пыли (0,01-0,05мм) (рисунок 1). Эти различия обусловлены особенностями методов, которые имеют совершенно разную физическую основу. ПМ основан на явлении седиментации и законе Стокса, результатом является массовое распределение частиц по размерам. Принцип ЛД заключается в рассеянии электромагнитных волн [9, 10].

В анализе ЛД, внесение сорбентов не оказывает существенного влияния на распределение фракций гранулометрического состава. За счет введения в систему нового твердофазного компонента (ГАУ), частицы которого имеют различный размер, происходит перераспределение фракционного состава, в основном за счет мелкого песка и крупной пыли (рисунок 1).

Изменение гранулометрического состава, определяемого ПМ, может связано с рядом причин: изменение плотности твердой фазы [11], флокуляции илистых частиц, и дегидратации межслоевых зон минералов с расширяющейся кристаллической решеткой [12], влияния Си на толщину двойного электрического слоя [13], образование металл-органических комплексов с катионами тяжелых металлов (ТМ) и частичным разрушением минералорганических соединений [4], введение нового компонента.

Структура почвы играет важную роль в ее процессах и экологических функциях [14]. В ходе вегетационного опыта почвенные агрегаты образовались во всех вариантах, однако количество и качество их отличается. Результаты сухого просеивания по окончании эксперимента показали увеличение агрономически ценных агрегатов в вариантах с внесением ГАУ в дозах 1% и 2,5% по сравнению с контролем. Согласно оценке структуры по шкале, предложенной С.И. Долговым и П.У. Бахтиным [15], состояние изменяется с хорошего на отличное. Максимальное количество агрегатов 0,25-10мм образуется при внесении ГАУ в дозе 2,5% - 82%. Внесение Си снижает количество агрономически ценных агрегатов до 72% в сухом просеивании (на 6% по сравнению с контролем) (таблица 1). При повышении содержания ТМ отмечается снижение водопрочности агрегатов [16]. Поглощение ионов Cu^{2+} ППК в значительной мере осуществляется по механизму ионного обмена и замещение ионов Ca^{2+} и Fe^{2+} на катионы ТМ может существенным образом отразиться на водопрочности соответствующих агрегатов [11]. Водопрочность тем выше, чем больше количество агрегатов более 0,25 мм. Различия по количеству водопрочных агрегатов по результатам мокрого просеивания незначительны и большинство вариантов опыта попадает в одну градацию по оценке структурного состояния - хорошее. Исключение составляют варианты с внесением Си в дозе 2000 мг/кг и совместном внесении Си и ГАУ в дозе 1%. Несмотря на то, что количество водопрочных агрегатов увеличивается на 7% по сравнению с загрязненным вариантом, данной дозы, вероятно, недостаточно для преодоления негативного эффекта. Экспериментально доказан факт дробления гумусовых кислот при взаимодействии с катионами ТМ [17], в результате часть органического вещества, играющая роль структурообразующих агентов, выводится из состава твердой фазы и агрегаты распадаются. ГАУ,

обладая высокой пористостью и удельной поверхностью, может выступать в качестве ядра агрегации, связывая глинистые минералы и органическое вещество [18-20].

Внесение высокопористых углеродистых сорбентов вызывает мелиоративное разрыхление почвы, которое выражается в уменьшении плотности сложения почвы, увеличении пористости и водоудерживающей способности [1, 4]. Водоудержание ГАУ составляет 181%, что более чем в 2 раза больше, чем в почве контрольного варианта (70%). Внесение сорбента, обладающего высокой пористостью, обуславливающей высокую сорбционную способность, позволит увеличить водоудерживающую способность почв [4].

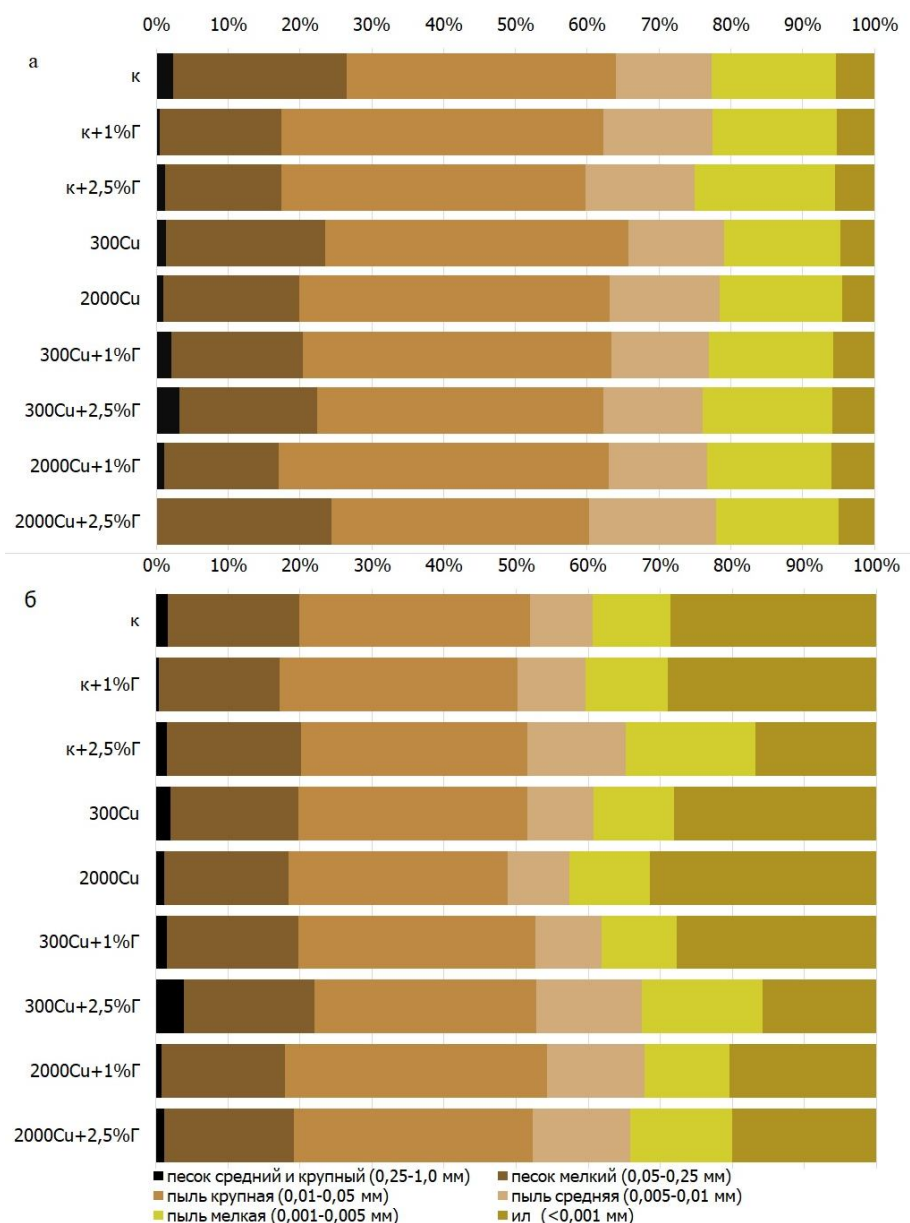


Рисунок 1 – Распределение гранулометрических фракций чернозема обыкновенного карбонатного при загрязнении 300 и 2000 мг/кг Cu и внесении ГАУ в дозах 1% и 2,5%: а – данные, полученные лазерно-дифракционным методом, б – данные, полученные пипет-методом

Кривые испарения показывают, что при одном и том же количестве влаги, время, необходимое для полного иссушения, различно. Песок полностью потерял влагу на вторые сутки эксперимента, в то время как ГАУ спустя 96 часов. Для почвы контрольного варианта потребовалось около 72 часов для потери влаги (рисунок 2). Испарение влаги на вариантах с добавлением ГАУ будет протекать медленнее, что весьма важно в условиях нестабильного увлажнения и засушливого климата. Полная потеря влаги ГАУ в ходе испарения позволяет предположить, что сорбируемая на поверхности вода должна быть легкодоступной растениям [8].

Таблица 1 – Оценка структурного состояния чернозема обыкновенного при загрязнении 300 и 2000 мг/кг Си и внесении ГАУ в дозах 1% и 2,5%

Варианты опыта	Содержание агрегатов 0,25-10 мм, %		Оценка структурного состояния при просеивании	
	воздушно-сухих	водопрочных	сухом	мокроем
контроль	78±0,5	58±0,8	хорошее	хорошее
контроль+1%ГАУ	81±0,6	60±1,0	отличное	хорошее
контроль+2,5%ГАУ	82±0,2	65±0,9	отличное	хорошее
300Си	78±0,5	55±0,5	хорошее	хорошее
2000Си	72±0,4	47±0,9	хорошее	удовлетворительное
300Си+1%ГАУ	80±0,3	56±0,5	отличное	хорошее
300Си+2,5%ГАУ	77±0,7	65±1,2	хорошее	хорошее
2000Си+1%ГАУ	71±1,2	54±0,8	хорошее	удовлетворительное
2000Си+2,5%ГАУ	79±0,1	66±0,9	хорошее	хорошее

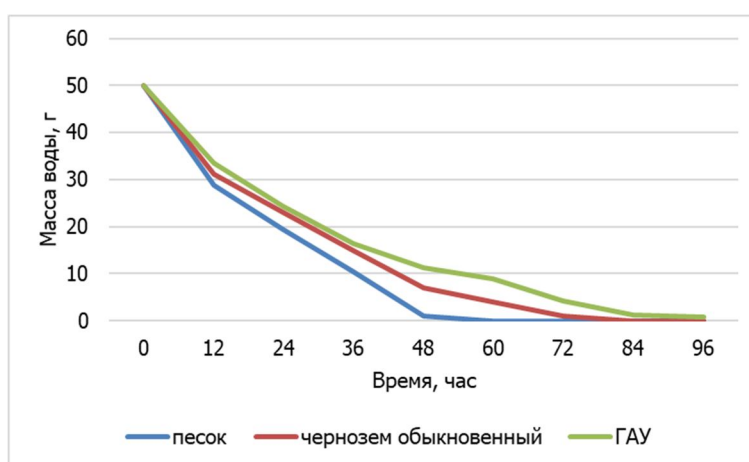


Рисунок 2 – Скорость испарения воды гранулированного активированного угля и чернозема обыкновенного карбонатного относительно песка

Таким образом, загрязнение чернозема обыкновенного медью может оказывать не только прямое токсикологическое действие, но и вести к ухудшению физических показателей. Использование активированного угля оказывает положительное влияние на ускорение процесса восстановления физических свойств почвы и, соответственно, повышение ее качества. Высокое поровое пространство и удельная поверхность углеродистого сорбента способствует улучшению структурного состояния и повышению водоудерживающей способности.

Список используемых источников

1. Rizhiya E.Y., Buchkina N.P., Mukhina I.M., Belinets A.S., Balashov E.V. Effect of biochar on the properties of loamy sand spodosol soil samples with different fertility levels: a laboratory experiment // Eurasian Soil Science. - 2015. – Vol.48. - P. 192-200 DOI: <https://doi.org/10.1134/S1064229314120084>
2. Dempster D. N., Jones D. L., Murphy D. V. Organic nitrogen mineralisation in two contrasting agro-ecosystems is unchanged by biochar addition // Soil Biology and Biochemistry. – 2012. – Vol. 48. – P. 47-50 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2012.01.013>
3. Sohí S.P., Lopez_Capel E., Bol R., Krull E. A review of biochar and its use and function in soil // Advances in Agronomy. - 2010. - Vol. 105. - P. 47–82 DOI: [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(10\)05002-9](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(10)05002-9)
4. Hamid, Y., Tang, L., Hussain, B., Usman, M., Lin, Q., Rashid, M. S., He Z., Yang, X. Organic soil additives for the remediation of cadmium contaminated soils and their impact on the soil-plant system: A review // Science of The Total Environment. – 2019. – 136121 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136121>
5. Downie A., Crosky A., Munro P. Physical properties of biochar // Biochar for Environmental Management: Science and Technology/ Eds. Lehmann J., Joseph S. London: Earthscan, 2009. P. 13–29

6. Eeshwarasinghe D., Loganathan P., Vigneswaran S. Simultaneous removal of polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals from water using granular activated carbon // *Chemosphere*. – 2019. – Vol. 223. P. 616-627 DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.02.033
7. Вадюнина А. Ф., Корчагина З. А. Методы исследования физических свойств почв и грунтов. – М.: Агропромиздат, 1986. – 416 с.
8. Литвинович А.В., Хаммам А.А.М., Лаврищев А.В., Павлова О.Ю. Мелиоративные свойства и удобрительная ценность различных по размеру фракций биоугля (по данным лабораторных экспериментов) // *Агрохимия*. – 2016. - № 9. - с. 39–46
9. Yudina, A. V., Fomin, D. S., Kotelnikova, A. D., & Milanovskii, E. Y. From the notion of elementary soil particle to the particle-size and microaggregate-size distribution analyses: A review // *Eurasian soil science*. – 2018. – Vol. 51(11). – P. 1326-1347 DOI: <https://doi.org/10.1134/S1064229318110091>
10. Eshel G., Levy G.J., Mingelgrin U. and Singer M.J. Critical evaluation of the use of laser diffraction for particle-size distribution analysis // *Soil Science Society of America Journal*. - 2004. - Vol. 68. - P. 736-743 DOI: 10.2136/sssaj2004.7360
11. Minkina T. M., Pinskiy D. L., Zamulina I. V., Nevidomskaya D. G., Gülser C., Mandzhieva S. S., Bauer T. V., Morozov I. V., Sushkova S. N., Kizilkaya R. Chemical contamination in upper horizon of Haplic Chernozem as a transformation factor of its physicochemical properties // *Journal of Soils and Sediments*. – 2018. – Vol. 18 (6). – P. 2418-2430 DOI: <https://doi.org/10.1007/s11368-017-1713-5>
12. Chavali, R. V. P., & Ponnappureddy, H. P. R. Swelling and compressibility characteristics of bentonite and kaolin clay subjected to inorganic acid contamination // *International Journal of Geotechnical Engineering*. 2018. – Vol.12(5). – P. 500-506 DOI: <https://doi.org/10.1080/19386362.2017.1299418>
13. Santamarina J. C., Klein K. A., Fam M. *Soils and Waves: Particulate Materials Behavior, Characterization and Process Monitoring*. - New York : J. Wiley & Sons, 2001. – 488 p.
14. Dorji T., Field D. J., Odeh I. O. A. Soil aggregate stability and aggregate-associated organic carbon under different land use or land cover types // *Soil Use and Management*. – 2019 DOI: <https://doi.org/10.1111/sum.12549>
15. Агрофизические методы исследования почв / под ред. С. И. Долгова; Почв. ин-т им. В. В. Докучаева. - Москва: Наука, 1966. - 259 с
16. Добровольский В.В. Роль органического вещества почв в миграции тяжелых металлов // *Природа*. - № 7. - 2004. - С. 35-39.
17. Макарычев И.П. Влияние ионов тяжелых металлов на кислотно-основные свойства водных вытяжек из почв подзоны Южной тайги. Автореф. дисс. на соискание ученой степени канд. биол. наук. М.: 2013. 224 с.
18. Glaser B., Lehmann J., Zech W. Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal—a Biology and fertility of soils. – 2002. – Vol.35(4). – P. 219-230 DOI: <https://doi.org/10.1007/s00374-002-0466-4>
19. Zheng H., Wang X., Luo X.X., Wang Z.Y., Xing B.S. Biochar-induced negative carbon mineralization priming effects in a coastal wetland soil: Roles of soil aggregation and microbial modulation // *Science of the Total Environment*. - 2018. – Vol. 610. - P. 951-960 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.166>
20. Brodowski S., John B., Flessa H., Amelung W. Aggregate-occluded black carbon in soil // *European Journal of Soil Science*. - 2006. –Vol.57. - P. 539-546 DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2006.00807.x>

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №19-29-05265, 19-34-60041, Совета по грантам Президента МК-2244.2020.5.