

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГИДРОКСИДА ЖЕЛЕЗА, ПРЕПАРАТОВ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ И ДОЛОМИТА С ВОДОРАСТВОРИМЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ ПОДЗОЛИСТЫХ ПОЧВ

И. М. ЯШИН

(Кафедра экологии)

В биоклиматических условиях подзон южной, средней и северной тайги Русского Севера с помощью модифицированного метода сорбционных лизиметров исследовалась трансформация гидрофильных гелей гуминовых кислот. Изучалось также превращение гидрофобных гелей $Fe(OH)_3$ и измельченного доломита в лесных подзолистых почвах юго-запада Подмосквья.

Установлена аккумулятивная функция, свойственная гуминовым кислотам, как результат их взаимодействия с водорастворимыми органическими веществами подзолистых почв.

Разработан экспресс-метод очистки кварцевого песка от железосодержащих и органических соединений.

Ранее [7, 16, 17] были изложены результаты полевых опытов, в которых исследовались процессы формирования, трансформации и миграции водорастворимых органических веществ (ВОВ) в подзолистых почвах лесных биоценозов. В указанных экспериментах была апробирована модификация метода сорбционных лизиметров [7]. Появилась возможность изучать трансформа-

цию в почве органогенных субстратов фотосинтетической природы (свежих и гумифицирующихся растительных остатков, лигнина, разнообразных компостов), химических мелиорантов, удобрений, пестицидов, тяжелых металлов в составе различных продуктов, отходов угледобычи, золы и шлаков, используемых в сельском хозяйстве, а также механизм превращения химических

соединений в зависимости от их исходного состояния: коллоидного, ионно-молекулярного, суспензионного и др.

Рациональность и эффективность применения данного метода в натурном опыте обусловлены тем, что параметры эксперимента приближаются к таковым в лабораторных моделях: критерии выбираются и целенаправленно задаются, строго контролируются (известны массы исходных веществ и продуктов реакций, их состав и свойства, объем прошедших через сорбционную колонку растворов), при этом новообразованные группы веществ диагностируются на основе результатов балансовых расчетов с учетом параметров изотерм сорбции.

Исходя из вышеизложенного нами была проведена серия лабораторных и полевых опытов, в которых изучали процессы трансформации очищенных гидрогелей гуминовых кислот — ГК (гидрофильных коллоидов) и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (гидрофобных коллоидов), а также порошка доломита — $\text{Ca}(\text{Mg})\text{CO}_3$ с компонентами природных ВОВ.

Методика

Натурные эксперименты проводили на лесных почвах подзолистого типа, стационарах кафедры почвоведения Тимирязевской академии, заложенных в подзонах южной (учхоз «Михайловское» Московской области), средней (колхоз «Восход» Няндомского района) и северной тайги (около населенного пункта Холмогоры Архангельской области и о. Пустошь в дельте р. Северной Двины). Трансформацию веществ осуществляли в стеклянных фильтрах-воронках № 3 объемом 600 см^3 , площадь сечения колонок $66,4 \text{ см}^2$. Корпус колонок снаружи опоясывали лейкопластырем, чтобы предотвратить их разрушение. В ко-

лонках последовательно располагали 40—50 г активированного угля марки «Карбонен», пропущенного через сито 0,25 мм, 2 слоя капроновой ткани и слой чистого влажного песка мощностью 4—5 см.

В сорбционные лизиметры, установленные в Архангельской области, на слой песка осаждали по 106,7 мг С отдиализованных гуматов натрия. В лизиметрах (на стационарах Подмосковья) использовали гидрогели ГК массой 54,8 мг С. Перевод гуматов натрия в ГК проводили путем ионообменной сорбции в стеклянной хроматографической колонке диаметром 1,85 см и высотой 16,5 см. Масса катионита КУ-2 в H^+ форме — 15,0 г, скорость фильтрации — около 60 мл/ч. Значения рН фильтратов гидрозолей ГК изменялись с 5,3 до 2,65. Сорбция ГК катионитом составляла 48,6 %. Слой гидрогеля ГК в колонках лизиметров достигал 1,5—3,0 мм.

Кварцевый песок очищали по разработанной нами методике. Отметим, что существующий способ очистки песка раствором неорганической кислоты весьма длителен по времени и не всегда эффективен. Используемый нами экспресс-метод очистки кварцевого песка от органических и железосодержащих (слабокристаллизованных, аморфных и органоминеральных) веществ для сорбционных лизиметров заключался в следующем. Песок просеивали через сито 0,25 мм, рассыпали тонким слоем на бумаге и обрабатывали магнитом, затем тщательно промывали в горячей воде, помещали в полиэтиленовые сосуды и на одни сутки заливали раствором 1 н. H_2SO_4 (одна часть песка и две части кислоты), промывали водой и вновь оставляли на сутки в растворе 1 н. NaOH , снова промывали водой и заливали на сутки раствором ($\text{pH} = 8,2 \div 8,6$), содержащим 3 комплексообразователя:

оксалат, пирофосфат и цитрат натрия. На 1 л воды использовали 20—25 г соли.

Песок в растворе комплексообразователей периодически (4—5 раз) тщательно разминали руками по 10 мин. Мутные красновато-бурые элюаты сливали, а носитель в течение длительного периода времени промывали водой от коллоидов Fe и повторно заливали свежим раствором, содержащим комплексообразователи. Соотношение масс комплексного элюента и кварцевого песка составляло 1:2. Если исходная партия песка была хорошо очищена от железосодержащих соединений, в частности партия, полученная со стеклозавода, то его очистка на этом заканчивалась. В противном случае указанные операции повторяли еще 3—4 раза до полного осветления зерен SiO_2 при их освобожде-нии от пленок железосодержащих соединений.

Общее время очистки кварцевого песка 5—6 сут (редко 8—9) в отличие от 30—35 сут, необходимых для очистки песка при использовании раствора 10 % HCl . Порог очистки песка $1,5 \cdot 10^{-2}$ мг на 1 л Fe^{3+} в последних порциях элюата.

Порошкообразный доломит, содержащий 31,7 % CaO и 19,4 % MgO (ГОСТ 14050—78), вносили в сорбционные лизиметры на влажный песок как отдельно (масса 34,0 г), так и в смеси с гидрогелем ГК (24,0 г).

Гидрогель $\text{Fe}(\text{OH})_3$ использовали в виде чистого препарата и в виде смешанных гидрогелей ГК и $\text{Fe}(\text{OH})_3$. В последнем случае 50 мл гидрогеля ГК ($C_0=1096,2$ мг С на 1 л) приливали к 10 мл очищенного гидрогеля $\text{Fe}(\text{OH})_3$, содержащего 11,1 мг Fe ($\text{pH}=3,4$). При осторожном внесении смеси этих компонентов на слой песка сорбционного лизиметра носитель равномерно прокрашивался на глубину 2,5—3,0 см.

Специальные опыты показали, что десорбция ГК и гуматов натрия с чистого кварцевого песка составляет соответственно 94,6 и 97,4 %. Соединения Fe, поглощенные песком, полностью вытесняются элюентами, использованными нами при очистке песка для сорбционных лизиметров.

Препараты химических соединений в колонках сверху закрывали слоем влажного песка (3—4 см) вровень с их поверхностью и с приемниками лизиметрических вод устанавливали в почвенную траншею. Последнюю располагали непосредственно под кроной взрослой ели для улавливания значительного количества воды и растворенных в ней ВОВ и последующего определения их воздействия на исследуемые соединения. Опыт проводили в течение летне-осеннего периода 1989 г.

Препараты ГК выделяли из горизонта A_0A_1 сильноподзолистой среднесуглинистой почвы (стационар Белый Раст Московской области) по методу Тюрина — Пономаревой с диализом в течение 95 сут на заключительном этапе. Фульвокислоты (ФК) препаративно выделяли из той же почвы по методу Форсита [16, 19], а на окончательном этапе очищали на катионите КУ-2 в H^+ форме. pH элюата ФК — 2,15—2,30, зольность — менее 1 %.

Водные растворы ФК и их солей (фульвосоединений — ФС) с концентрацией С 10—25 мг/мл фракционировали на системе гелей Молселект G-10 и Сефадекс G-50 с целью установления молекулярно-массового распределения фракций ФК и их препаративного выделения. Аналогичную операцию осуществляли и с синтезированными водорастворимыми железосульфатными комплексными соединениями, выделенными по разработанной ранее методике [18].

Содержание С в растворах опре-

деляли по методу Тюрина в модификации Симакова, Fe в лизиметрических водах и элюатах с кварцевого песка — на атомно-абсорбционном спектрофотометре «Perkin-Elmer-503», используя для сравнения шкалу стандартных растворов.

После заданного срока функционирования сорбционные лизиметры извлекали из почвенных траншей стационаров и демонтировали. Сорбенты и песок высушивали при температуре 35 °С. взвешивали и помещали в плотные бумажные пакеты. Определяли состав и свойства ВОВ в лизиметрических водах, их pH, а также содержание и формы Fe и Ca.

Результаты

Процессы взаимодействия коллоидных форм полуторных окисей с компонентами ВОВ недостаточно изучены. Между тем эти процессы в той или иной мере проявляются в почвах подзолистого типа, обуславливая своеобразие генезиса и уровень их плодородия.

В литературе имеются данные о реакциях взаимодействия водных растворов ФК и ГК с полуторными окислами [5, 6, 9, 18, 19]. Отмечается неоднозначный характер указанных реакций и зависимость их от соотношения реагентов в системе, реакции среды и состояния полуторных окислов. Например, реакции гумусовых кислот с ионами Fe^{3+} и Al^{3+} протекают по типу комплексообразования. Гидрогели $Fe(OH)_3$ и $Al(OH)_3$, как оказалось, сорбируют ГК лучше, нежели ФК [9]. Однако реакции взаимодействия чистых препаратов гидрогелей полуторных окислов с природными гумусовыми веществами в условиях натурального эксперимента не изучены.

В наших опытах гетерогенную коллоидную систему гидрогеля $Fe(OH)_3$ получали методом гидролиза аликвота 1 % водного раство-

ра $Fe_2(SO_4)_3$. С помощью ионообменной сорбции на слабоосновном анионите АН-2Ф в OH^- форме проводили очистку коллоидных частиц $Fe(OH)_3$ от ионов SO_4^{2-} , образующих в мицеллах диффузный слой ионов [18]. Удаление из коллоидной системы ионов SO_4^{2-} стабилизирует реакцию среды на уровне pH 3,3—3,6, затормаживая процесс коагуляции частиц $Fe(OH)_3$.

Коллоидно-химический метод синтеза водорастворимых железосульфатных комплексных соединений позволяет получить новую интересную информацию. При статичном контакте очищенного (свежего) осадка гидрогеля $Fe(OH)_3$ с водным раствором препарата ФК происходят сложные стадийные превращения как гидрофобного коллоида — $Fe(OH)_3$, так и гидрофильного полиэлектролита (ФК), склонного при определенной концентрации образовывать в водном растворе ассоциаты, которым присущи свойства коллоидных гидрофильных систем [2, 6, 11, 17]. В процессе химического взаимодействия $Fe(OH)_3$ и ФК наблюдается сорбционное модифицирование поверхностных слоев частиц $Fe(OH)_3$ с положительным зарядом, молекулами и сложными ионами ФК, вследствие чего высокодисперсные частицы минерального коллоида гидрофилизуются поверхностно-активными веществами, входящими в состав ФК. Продукты реакции, в частности водорастворимые железосульфатные комплексные соединения, приобретают термодинамическую и агрегативную устойчивость, свойственную лиофильным коллоидным системам. При этом свежий гидрогель $Fe(OH)_3$ сорбирует 51,0—80,9 % ФК (по С), что зависит от соотношения в системе минерального и органического коллоидов.

Следует отметить, что гидрогель

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ в связи с термодинамической и агрегативной неустойчивостью в водных растворах относится к гидрофобным коллоидам. Подобные коллоидные системы характеризуются большой свободной поверхностной энергией, поэтому в отличие от гидрофильных коллоидов (ВОВ, ФК и т. д.) они не могут долго находиться в растворе, не изменяя своего состояния. Указанная гетерогенная система стремится к минимуму свободной энергии, что реализуется в природе путем как сорбционных процессов, так и коагуляции (укрупнения коллоидных частиц), что в конечном итоге приводит к формированию гидрогелей $\text{Fe}(\text{OH})_3$. В условиях их обезвоживания образуются пленки оксидов железа. В то же время гидрогелю $\text{Fe}(\text{OH})_3$ присущи свойства, типичные для гидрофильных коллоидов (в частности, активное поглощение воды).

ФК можно рассматривать как уникальные природные стабилизаторы гидрозолей $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в почвенных растворах. Сорбируясь на поверхности коллоидных частиц $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ионы и молекулы ФК препятствуют дальнейшей их конденсации, поскольку они блокируют места сцепления, что обуславливает устойчивое их нахождение в растворе. При этом не исключена возможность перезарядки коллоидных мицелл с приобретением отрицательного и нулевого заряда. В таком состоянии (под защитой ФК) высокодисперсные частицы $\text{Fe}(\text{OH})_3$, очевидно, могут мигрировать с потоком гравитационной воды из зон образования в глубь почвы [12].

При взаимодействии водных растворов ФК и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ происходит также некоторая пептизация гидрофобного гидрогеля, благодаря чему часть ионов Fe из осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ переходит в раствор. Процесс ком-

плексообразования сопровождается перегруппировкой структур ФК, следствием чего является некоторое увеличение молекулярных масс новообразованных соединений.

С помощью систематизированной гель-хроматографии можно осуществлять более глубокую очистку препаратов ФК от сопутствующих индивидуальных органических соединений, а также обессоливание ФК.

Тщательно очищенные водные растворы ФК при фильтрации через колонку с гелем декстрана Молселект G-10 сорбируются (сорбция достигает 15—22,4 % к количеству $\text{C}_{\text{общ}}$ введенного в колонку). Известно, что матрица декстрана G-10 имеет незначительный отрицательный заряд и способна сорбировать полифенольные органические компоненты [6].

При взаимодействии растворов ФК с гидрогелем $\text{Fe}(\text{OH})_3$ pH изменяется в сторону уменьшения активности ионов H_3O^+ , т. е. pH-эффекта в условиях эксперимента не наблюдается, что, на наш взгляд, можно объяснить химическим своеобразием мицелл гидрогеля $\text{Fe}(\text{OH})_3$, активно сорбирующих ионы гидроксония.

Часть ионных форм $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$, Fe^{3+} , мобилизованных ФК в растворах, комплексировается молекулами ФК с образованием водорастворимых железосульфатных соединений, очевидно, хелатного типа [6, 9, 11]. Эти реакции зависят от соотношения в системе гидрофобных и гидрофильных реагентов (табл. 1 и 2). При избытке ФК, с одной стороны, наблюдается более высокая мобилизация гидратированных ионов Fe, а с другой — большее количество Fe, прочно связанного с ФК (от 55,0 до 74,2 %) и находящегося в растворимом состоянии.

В определенной мере взаимодей-

Таблица 1

Взаимодействие водного раствора ФК в статике с синтезированным гидрогелем Fe(OH)₃ в течение 6 сут

Вариант взаимодействия ФК со свежим гидрогелем Fe(OH) ₃	До взаимодействия ФК с Fe(OH) ₃ , мг ФК по С	рН исходного раствора	После взаимодействия, мг		Сорбция ФК Fe(OH) ₃ , %
			рН	ФК по С	
Избыток в системе:					
ФК	79,20	2,35	2,75	38,8	51,0
	251,0	2,15	2,83	114,7	54,3
Fe(OH) ₃	79,2	2,46	3,20	15,1	80,9

Таблица 2

Трансформация и мобилизация Fe (мг) при взаимодействии в статике водного раствора ФК с гидрогелем Fe(OH)₃ в течение 6 сут

Вариант взаимодействия ФК со свежим гидрогелем Fe(OH) ₃ (избыток в системе)	Исходное содержание Fe ³⁺ в осадке Fe(OH) ₃	Содержание Fe в растворе		Мобилизация Fe из осадка Fe(OH) ₃	Содержание Fe в растворе прочносвязанного ФК
		после взаимодействия ФК с Fe(OH) ₃ — до разрушения ФК	после сжигания ФК		
ФК	16,65 56,2	1,64	3,64	21,9	2,0
Fe(OH) ₃		1,32	5,11	9,1	3,8
	32,2	2,08	5,96	18,5	3,9

ствии Fe(OH)₃ с ФК зависит от состояния последних в растворе. Целесообразно учитывать такие параметры ФК в водных растворах, как константа диссоциации, степень электролитической диссоциации и склонность молекул этих кислот к образованию ассоциатов — структур коллоидного характера, которым свойственны гетерогенность и значительная величина свободной энергии на границе раздела фаз. Ранее было установлено [19], в частности, что значение рK₁ ФК подзолистой почвы составляет 4,6 · 10⁻⁴. Следовательно, ФК в водном растворе находится преимущественно в виде молекул и частично в ионной форме, причем данное их состояние типично для разбавленных растворов. Рекогносцировочные опыты показали, что ассоциация молекул ФК наблюдается при кон-

центрации их (по С), превышающей 111 мг/л.

С целью оптимизации параметров фракционирования ФК, ФС и железозульфатных комплексных соединений путем гелевой хроматографии проводили их разделение на системе гелей G-10 и G-50 [6]. Параметры хроматографических колонок представлены в табл. 3.

Использование методологии систематизированной гель-хроматографии [6] принципиально важно при изучении молекулярно-массового состава и свойств групп и фракций ФК. На первом этапе ФК целесообразно фракционировать на геле Сефадекса или Молселекта G-10. В данном случае наряду с выделением фракций ФК происходит освобождение их молекулярных структур от сопутствующих низкомолекулярных органических компонен-

Рабочие параметры хроматографических колонок, используемых для гель-фильтрации ФК

Марка геля	Предел разделения ФК по ММ	Высота слоя геля в колонках	Радиус колонок	V_t	V_0	V_i	V_q
		см		мл			
Молселект G-10	0—700	14,6	1,1	55,5	22,0	27,7	5,7
Сефадекс G-50	$5 \cdot 10^2$ — $1 \cdot 10^4$	22,7	0,9	57,7	23,0	28,9	5,9

тов, сорбирующихся матрицей геля (параметры сорбции варьируют от 9,5 до 22,0 % $C_{\text{общ}}$ ФК, введенных в хроматографическую колонку). Последующее фракционирование ФК на гелях G-50 и G-75 протекает почти без сорбционного эффекта.

Алифатические органические вещества в составе ВОВ рассматриваются нами в генетическом единстве молекулярных структур как ФК, так и водорастворимых гуминоподобных соединений.

В кислом интервале рН ФК не были фракционированы. Выделена фракция с молекулярной массой (ММ) 5600. При слабощелочной реакции (рН=8) были диагностированы фракции с ММ 6900 и 780. Это обстоятельство связано, очевидно, с более активной диссоциацией полярных функциональных групп ФК в щелочном интервале рН, вследствие чего появилась возможность межмолекулярного электростатического взаимодействия молекул органических веществ в составе ФК, что и обусловило изменение структур ФК.

При фракционировании ФС, представляющих собой ФК, рН которых регулировали путем добавления растворов 1 н. H_2SO_4 или 1 н. $NaOH$

(рН=2,5), была выделена фракция с ММ 320¹, при рН=5,5 результат был примерно такой же. В то же время при рН=8,0 диагностированы фракции с ММ 6900 и 220.

При фракционировании синтезированных нами железосульфатных комплексных соединений (рН=2,5) на системе гелей G-10 и G-50 получены фракции с ММ 4570 и 1070.

Таким образом, при изучении ММ ФК прежде всего необходимо учитывать состояние ФК в водном растворе: если проводятся исследования ММ ФК в ионно-молекулярной форме, то их гель-фильтрацию лучше проводить при рН=2,5. В этих условиях концентрация ФК в растворе невысокая, а степень диссоциации молекул максимальная. Для коллоидной формы ФК (при высокой концентрации ФК в растворе — более 110 мг ФК по С в 1 л — и преобладании ассоциатов из их молекул) хроматографический процесс рационально осуществлять в щелочной среде.

Полученная информация позволяет уточнить представления о миграционной активности ФК в почвах подзолистого типа. В этих почвах при кислой реакции среды и насыщенности щелочно-земельными основаниями органические соединения в составе ФК (в почвенных растворах) располагаются в виде цепочек вследствие слабого электростатического взаимодействия между

¹ Значения ММ менее 780 рассматриваются нами как сопутствующие органические соединения в молекулярных структурах ФК.

неотдиссоциированными функциональными группами. Такие цепочки, состоящие из вытянутых и чередующихся мономерных звеньев, весьма мобильны и способны к миграции по почвенному профилю. В случае подщелачивания среды, например вследствие известкования, и при наличии значительных концентраций ВОВ не исключено формирование ассоциатов (как и иных структурных образований ВОВ), что обусловлено прежде всего диссоциацией различных функциональных групп ВОВ, активным межмолекулярным взаимодействием, из-за чего макромолекулы ФК конформируются за счет вращения мономерных звеньев. Подобные структурные образования неустойчивы в растворах и отличаются слабой миграционной активностью. Они легко осаждаются при сорбционных взаимодействиях и, по-видимому, непосредственно участвуют в образовании системы гумусовых соединений в подзолистой почве.

Закономерности сорбционного комплексобразования, установленные при взаимодействии водных растворов ФК с гидрогелем $\text{Fe}(\text{OH})_3$, не отражают всего спектра химических реакций, протекающих в почвенном профиле. В природных условиях на исследуемое вещество, локализованное, например, в сорбционном лизиметре, воздействуют не только компоненты ВОВ, но и неорганические и органоминеральные (гетерополярные, комплексные, в том числе и хелатные) соли, метаболиты различных живых организмов, мобильные формы гумусовых соединений и другие сопутствующие продукты почвообразования. Поэтому информацию, полученную в лабораторных экспериментах, целесообразно дополнять результатами натуральных опытов, уточняя таким образом особенности

современных процессов почвообразования.

В этой связи и были проведены полевые опыты, в которых изучали трансформацию гидрогелей $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ГК и порошка доломита в сорбционных лизиметрах, устанавливаемых в почвенный профиль. Определяли также масштаб миграции ВОВ, используя для этого контрольные колонки с активированным углем.

Экспериментальный материал показывает, что в летне-осенний период в условиях лесных биоценозов европейского Севера активно выражены процессы нисходящей миграции ВОВ (табл. 4). Из лесных оторфованных подстилок водой мобилизуется большое количество ВОВ с кислотными свойствами. Масштаб миграции ВОВ из горизонтов $\text{A}\delta$ и $\text{A}\delta^{\text{п}}$ в подзоне средней тайги несколько больше, чем в подзолистых почвах северной тайги, — соответственно 40 и 56 г C на 1 м^2 . В составе ВОВ, мобилизуемых в водный раствор из лесных подстилок в летне-осенний период, доминируют неспецифические органические соединения, содержание которых в исследуемых почвах колеблется от 56,5 (стационар около Холмогор) до 64,6 % $\text{C}_{\text{общ}}$ ВОВ (в почвах Нядомского стационара). Примечательно, что заметная доля ВОВ не поглощается активированным углем, находящимся в сорбционных лизиметрах, и поступает в приемник лизиметрических вод. В старопашотных хорошо окультуренных аллювиальных почвах дельты р. Северной Двины, напротив, в составе мигрируемых групп ВОВ преобладают специфические органические вещества (гуминоподобные соединения и ФС), в том числе и ФК, а из зоны залегания корневых систем луговой растительности атмосферной влагой выщелачивается значительное количество

Таблица 4

Трансформация гидрогелей ГК в сорбционных лизиметрах в лесных подзолистых почвах Архангельской области с 23 мая по 13 ноября 1989 г. (174 сут)

Вариант опыта	Объем воды в лизиметрах, л	Сухой остаток в водах лизиметров, г/л	С ВОВ в водах лизиметров, мг/л	С в составе ВОВ, сорбированных углем в колонках, мг·л ⁻¹			С _{общ} в гидрогеле ГК после опыта, %	Масштаб миграции С ВОВ, г/м ²
				в вододоцетонном элюате	в аммиачном элюате	всего		
<i>Подзона северной тайги</i>								
<i>Холмогорский стационар (лес — ельник черничник зеленомошный; разр. 17; сильноподзолистая глееватая легкосуглинистая почва на бескарбонатной морене)</i>								
Контроль — колонки с активированным углем (гор. А ₀ ^п — 8 см)	0,61	0,404	30,6	254,4	165,4	450,4	—	41,4
Гидрогель ГК:								
гор. А ₀ ^п — 8 см	0,42	0,469	3,7	508,8	159,0	671,5	0,57	42,5
гор. А ₂ — 17 см	0,51	0,415	11,0	267,1	203,5	481,6	0,41	47,0
<i>Стационар в аллювиальной зоне дельты р. Северной Двины (луг окультуренный, сеяный; разр. 15; старопашотная пойменная дерновая слоистая супесчаная почва на современном аллювии)</i>								
Контроль — колонки с активированным углем (гор. А _д — 3 см)	0,44	0,389	8,6	152,6	203,5	364,8	—	24,2
Гидрогель ГК:								
гор. А _д — 3 см	0,27	0,393	15,9	114,5	82,7	213,1	0,55	32,1
гор. А ₁ — 11 см	0,24	0,424	3,7	298,9	146,3	448,9	0,11	16,2
<i>Подзона средней тайги. Няндомский стационар (лес — ельник черничник зеленомошный; разр. 25; сильноподзолистая иллювиально-гумусово-железистая супесчаная почва на двучленных породах; гор. А₀^п — 8 см)</i>								
Контроль — колонка с активированным углем:								
1-я повторность	0,68	0,375	20,8	200,3	89,0	310,1	—	46,7
2-я повторность	0,74	0,384	1,3	203,5	76,3	281,1	—	42,3
Гидрогель ГК	0,35	0,442	1,3	610,6	114,5	726,4	0,26	38,3

ВОВ — 32,1 г С на 1 м². Следовательно, на препараты гидрогелей гуматов Na в сорбционных лизиметрах воздействовали высокие концентрации ВОВ, которым присущи кислотные свойства. Установлено, что гидрогели гуматов Na активно поглощают новообразованные компоненты ВОВ подзолистых почв. При этом некоторое количество углерода ВОВ диагностировано в лизиметрических водах колонок.

Гидрогели ГК и их солевые формы уменьшают приток гравитационной воды в сорбционные лизиметры по сравнению с таковым в контрольных колонках, очевидно, из-за набухания гидрогелей ГК.

Природные углеродсодержащие полимеры, какими являются ГК, как известно, в почвах выполняют многообразные функции. К ним, очевидно, можно отнести способность не только поглощать компоненты

ВОВ из почвенных растворов, но и предохранять от быстрого и глубокого микробиологического разрушения — минерализации, удерживая их в адсорбированном состоянии. Следовательно, одной из специфических функций гуминовых соединений является аккумуляция — периодическое накопление в почвах (своеобразных компонентах экосистем) мобильных органических соединений. Эту особенность гидрогелей гуминовых соединений, как показали наблюдения, можно использовать для уточнения масштабов миграции ВОВ с помощью метода сорбционных лизиметров (табл. 4).

Гидрогели гуминовых соединений — солевых форм ГК, локализованные с помощью сорбционных лизиметров на разной глубине в профиле подзолистой почвы, аккумулируют неоднозначные количества ВОВ. В пределах одной почвенно-биоклиматической зоны наименьшая сорбционная активность гидрогелей гуминовых соединений по отношению к ВОВ отмечена в подзолистых почвах, развитых на некарбонатных породах подзоны средней тайги (Няндомский стационар). Весьма четко их аккумулятивная функция была выражена при сорбции ВОВ, мобилизуемых в раствор из оторфованных лесных подстилок горизонтов A_0^+ и A_0^{tn} подзолистых среднесуглинистых почв Холмогорского стационара (разр. 17), а также при поглощении ВОВ из горизонта дернины (A_d) старопахотной аллювиальной почвы (стационар на одном из островов дельты р. Северной Двины, в пределах племсовхоза «Приморский»).

В то же время при внутрпочвенной локализации гидрогелей гуминовых соединений в сорбционных лизиметрах (установленных под горизонтами A_{2d} или A_1 в аллювиальных почвах) взаимодействие с ними компонентов ВОВ сопровож-

далось не поглощением ВОВ, а десорбцией части органических веществ из гидрогелей гуминовых соединений. Следовательно, особенности поглощения ВОВ последними в определенной мере зависят от природы ВОВ, в частности от их состава. Если в почвенных растворах преобладают индивидуальные органические вещества, проявляется аккумулятивная способность гидрогелей гуминовых соединений, а при доминировании в составе ВОВ специфических органических продуктов (в том числе и ФК) — преимущественно элювиальный эффект, т. е. десорбция органических компонентов из молекул гидрогелей гуминовых соединений.

Полученные результаты позволяют глубже оценить эффект, например, минимальной обработки почв подзолистого типа, используемой в интенсивном земледелии. При такой системе обработки значительные массы растительного опада и большое количество органических удобрений сосредотачиваются в верхнем слое почвы. Подобная локализация органического субстрата способствует, с одной стороны, мобилизации в раствор больших количеств ВОВ, что весьма благоприятно для формирования коллоидных структур с низкой миграционной активностью, а с другой — активной сорбции индивидуальных органических веществ (преобладающих в растворах при поверхностном сосредоточении растительных остатков) гуминовыми соединениями в горизонте A_1 пахотных подзолистых и дерново-подзолистых почв.

Полученные данные косвенно свидетельствуют также об обновлении структур гуминовых соединений преимущественно индивидуальными органическими веществами [15]. Эти сведения позволяют предположить, что пути формирования гуминовых соединений и ФС хотя и

могут на каком-то этапе совмещаться, но по своей природе они, очевидно, различны.

Масштаб миграции ВОВ в условиях юго-запада Подмоскovie, рассчитанный по их выносу из горизонта A_0 под кроной модельного дерева, сопоставим с таковым в подзолистых почвах подзон средней и северной тайги (табл. 4 и 5). Однако в подзолистых почвах Подмоскovie значительное количество ВОВ, поступающее в зону функционирования сорбционных лизиметров, полнее сорбируется свежими гидрогелями ГК, прочнее ими удерживается и в то же время менее интенсивно обновляется по сравнению с их аналогами в подзолистых почвах средней и северной тайги. Здесь, очевидно, сказывается общее своеобразие почвообразовательных процессов, результирующая направленность которых в почвах юго-запада Подмоскovie имеет в основном ак-

кумулятивный характер, а в подзолистых почвах подзон средней и северной тайги — элювиальный. Гидрогели ГК, трансформировавшиеся в лизиметрах на некоторой глубине в профиле подзолистой почвы Подмоскovie (как и в опытах на стационарах Архангельской области), менее активно сорбировали компоненты ВОВ по сравнению с таковыми при поверхностной локализации ГК под лесной подстилкой.

Процессы взаимодействия природных групп ВОВ с гидрогелем $Fe(OH)_3$, а также смешанных гидрогелей $Fe(OH)_3$ и ГК с компонентами ВОВ способствовали увеличению в растворах ВОВ доли ФК, диагностированных в результате хроматографирования на активированном угле. Полученные сведения коррелируют с данными об увеличении ММ ФК при гель-хроматографии, когда наблюдалась трансформация части свободных ФК в

Таблица 5

Трансформация препаратов гидрогелей $Fe(OH)_3$, ГК и порошка доломита в сорбционных лизиметрах в лесных подзолистых почвах юго-запада Подмоскovie (разр. 7) с 20 июля по 30 октября 1989 г. (102 сут)

Вариант опыта	Объем воды в лизиметрах, л	Сухой остаток в водах лизиметров, г/л	С ВОВ в водах лизиметров, мг/л	С в составе ВОВ, сорбированных углем в колонках, мг·л ⁻¹		Собщ. в исследуемых препаратах в конце опыта, %	Масштаб миграции С ВОВ. г/м ²	
				в водо-ацетоновом элюате	в аммиачном элюате		общий	расчет по сорбции на препаратах
Контроль — колонки с активированным углем (гор. A_0 — 3 см)	0,76	0,220	53,9	228,6	128,8	—	47,1	—
Гидрогель ГК:								
гор. A_0 — 3 см	0,64	0,290	3,7	165,4	76,3	0,23	67,0	43,3
гор. A_1 — 7 см	0,24	0,317	8,6	171,4	98,6	0,14	23,4	13,3
Гидрогель $Fe(OH)_3$	0,84	0,401	25,7	212,9	209,9	0,10	71,8	15,1
Порошок $Ca(Mg)CO_3$	0,60	0,924	46,5	124,7	165,4	0,17	56,0	25,6
Гидрогель ГК + порошок доломита	1,16	0,315	30,6	249,8	190,8	0,29	118,1	35,8
Смешанные гидрогели ГК и $Fe(OH)_3$	1,40	0,489	42,8	256,5	292,6	0,08	129,0	4,2

Контроль — колонки с активированным углем (гор. A_0 — 3 см)

Гидрогель ГК:

 гор. A_0 — 3 см

 гор. A_1 — 7 см

Гидрогель $Fe(OH)_3$

Порошок $Ca(Mg)CO_3$

Гидрогель ГК + порошок доломита

Смешанные гидрогели

ГК и $Fe(OH)_3$

Примечание. Во всех вариантах опыта, кроме варианта с гидрогелем ГК, сорбционные лизиметры устанавливали под лесной подстилкой (A_0 — 3 см).

водорастворимые железосульфатные комплексные соединения.

Аналогичная перегруппировка молекулярных структур ВОВ почвенных растворов подзолистых почв была установлена в натуральных экспериментах при изучении трансформации порошка доломита в сорбционных лизиметрах. Примечательно, что ионы Ca^{2+} , мобилизующиеся в растворимое состояние из доломита, способствовали перегруппировке молекулярных структур самих ВОВ и более активному формированию водорастворимых специфических соединений (фульво- и гуминоподобных веществ) по сравнению с составом ВОВ в контрольных сорбционных лизиметрах.

Порошок доломита сорбировал ВОВ из почвенных растворов подзолистых почв менее активно, чем гидрогель $\text{Fe}(\text{OH})_3$, в расчете на единицу массы сорбента. Эта закономерность прослеживалась и при смешивании доломита с гидрогелем ГК. В этом случае сорбция природных ВОВ в сорбционных лизиметрах была максимальной.

Отмеченные эффекты абиогенной (физико-химической) перегруппировки структур ВОВ с участием гидратированных, а возможно, и комплексных ионов Fe, а также Ca определяют природу и особенности свойств ФК: их неоднозначные состав и комплексобразующую активность, неодинаковую миграционную способность по профилю подзолистой почвы.

Характерно, что сорбционная способность смешанных гидрогелей $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и ГК в отношении компонентов ВОВ подзолистой почвы была наименьшей. В этом варианте натурального опыта фильтрационная функция сорбционных лизиметров оказалась максимальной: через слои гидрогелей и активированного угля профильтровалось 1,2—1,4 л почвенного раствора. Концентрация

$\text{Fe}_{\text{общ}}$ в водах из приемных сосудов лизиметров была в 4,6 раза выше, чем в контроле.

Сорбционная емкость свежего гидрогеля ГК в отношении природных ВОВ, мобилизуемых в раствор из лесной подстилки и поступающих в почву из вегетативных органов ели, составила 6,67 г С на 1 г препарата. Сорбционная емкость порошка доломита значительно меньше: 5,0 мг С ВОВ на 1 г $\text{Ca}(\text{Mg})\text{CO}_3$, а по изотерме сорбции — 2,5—2,9 мг/г. Гидрогелем $\text{Fe}(\text{OH})_3$ было поглощено 9,01 г С ВОВ на 1 г $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Исследования показали, что в водах сорбционных лизиметров одновременно присутствуют как коллоидные, так и ионно-молекулярные комплексные соединения Fe. Пока трудно судить о конечных результатах трансформации указанных форм Fe, поскольку они взаимосвязаны, в частности, железоорганические комплексные соединения появляются в растворах благодаря биохимической трансформации коллоидных гидрозолей $\text{Fe}(\text{OH})_3$, стабилизированных компонентами ВОВ и фильтрующихся через угольный сорбционный фильтр лизиметров. Так, при взаимодействии только одного препарата гидрогеля Fe приходилось 44,1 % исходной массы гидрогеля $\text{Fe}(\text{OH})_3$, остальная часть (55,9 %) была диагностирована в форме комплексных железоорганических соединений. При смешивании гидрофильного и гидрофобного коллоидов — соответственно гидрогеля ГК и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ — доля коллоидной формы Fe составила 31,5 % исходной массы $\text{Fe}(\text{OH})_3$. В данном случае не исключена более активная трансформация периферийных структур в молекулах ГК при взаимодействии с ВОВ. Высвободившиеся продукты обмена более активно образовывали водорастворимые железоорганические соедине-

ния комплексной природы, содержание которых достигало 68,5 %.

Реакции трансформации тонкоизмельченного образца доломита при сорбционном взаимодействии с природными ВОВ сопровождаются мобилизацией в раствор значительного количества ионов Ca^{2+} . При изучении превращения только одного препарата $\text{Ca}(\text{Mg})\text{CO}_3$ в составе мобилизованных продуктов диагностировано 14,7 % устойчивых комплексных кальцийорганических соединений. При смешивании гидрогеля ГК с измельченным доломитом доля комплексных компонентов среди мобилизованного количества Ca увеличилась до 58,6 %.

Результаты экспериментов показали, что свежие гидрогели ГК не являются эффективным сорбционным барьером для ионов Ca^{2+} . Наоборот, присутствие гидрогеля ГК (наряду с порошком доломита) в сорбционной системе в несколько раз интенсифицировало потоки мобилизации и миграции Ca с гравитационной водой в зоне сорбционного лизиметра. Очевидно, кислотность и комплексообразующая активность новообразованных органических продуктов трансформации гидрогелей ГК при сорбционном взаимодействии с компонентами ВОВ выше, чем у природных ВОВ из горизонта A_0 подзолистой почвы (табл. 6).

По-видимому, сорбционным барьером для ионов Ca в подзолистых почвах могут быть определенно подготовленные смеси из минералов и неорганических солей. Взаимодействуя с этими смесями, они переходят в форму труднорастворимых и слабомиграционных химических продуктов. Однако данное предположение должно быть подтверждено результатами серийных опытов.

Необходимо подчеркнуть, что миграционная способность, например типоморфных химических эле-

ментов в почвах подзолистого типа в известной степени зависит от их состояния в водном растворе: коллоидного, суспензионного, ионномолекулярного. Не менее важным и своеобразным фактором, определяющим масштаб и скорость миграции, в частности, металлов с переменной валентностью, является наличие в почвенных растворах ВОВ кислотной природы, отличающихся универсальной комплексообразующей активностью. В этой связи весьма актуальны дальнейшие исследования форм и потоков миграции типоморфных химических элементов почв подзолистого типа. Целесообразна детализация процессов мобилизации и миграции некоторых химических элементов, входящих в состав мелиорантов, пестицидов, отходов промышленных производств, используемых в сельском хозяйстве. Не исключено, что отдельные химические элементы (тяжелые металлы и др.) могут включаться в реакции почвообразования, трофические цепи (аккумуляируясь в экосистемах) и в конечном итоге неблагоприятно влиять на здоровье сельскохозяйственных животных и человека [15].

Мобилизация в растворимое состояние ряда поливалентных металлов, например Fe , из компонентов лесных биогеоценозов Архангельской области (почв, пород, растительных организмов и т. д.) свидетельствует о важной роли ВОВ в их биогеохимической миграции (табл. 6). Несмотря на очень низкую растворимость $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ($\text{PР} = 3,8 \cdot 10^{-38}$ М), как в лизиметрических водах сорбционных лизиметров, так и в природных водах стационаров были диагностированы высокие концентрации истинно растворимого железа (в форме железоорганических соединений), что связано прежде всего с присутствием ВОВ, являющихся универ-

Таблица 6

Общее содержание ионов тяжелых металлов и Са в водах сорбционных лизиметров после разрушения ВОВ 20 % H₂O₂ (мг/л)

Вариант опыта	Mn	Fe	Ca	Zn	Ni
<i>Стационар в учхозе ТСХА «Михайловское» (лес хвойный; гор. А₀ — 3 см)</i>					
Контроль — колонки с активированным углем	1,50	0,54	3,10	0,05	0,44
Гидрогель:					
ГК	3,03	2,41	Не опр.	0,06	0,60
Fe(OH) ₃	2,49	7,70	» »	0,07	0,39
Порошок Са(Mg)CO ₃	0,12	2,00	52,5	0,15	0,29
			44,8		
Гидрогель ГК + Са(Mg)CO ₃	1,00	0,62	136,2	0,18	0,36
			56,4		
Смешанные гидрогели ГК + Fe(OH) ₃	0,61	2,50	Не опр.	0,06	0,21
<i>Стационары в Архангельской области (лес хвойный; гор. А5ⁿ — 8 см)</i>					
Гидрогель ГК:					
около населенного пункта Холмогоры	0,95	4,86	Не опр.	0,10	0,24
около населенного пункта Няндомы	2,78	4,25	» »	0,29	0,58
<i>Поверхностные природные воды</i>					
Позднеосенняя верховодка (13/XI—89 г.) с ареалов залегания подзолистых и болотно- подзолистых почв Холмогорского стационара (разр. 17)	1,18	1,29	Не опр.	0,06	0,19
Грунтовые воды подзолистых почв учхоза «Михайловское» (разр. 7; 31/X—89 г.)	5,09	3,62	Не опр.	0,07	0,23
Верховое болото около населенного пункта Карпогоры (28/IX—89 г.)	0,11	0,76	» »	0,06	0,33
Верховодка с подзолистых почв Няндомского стационара (разр. 25; 11/XI—89 г.)	0,09	1,62	» »	0,04	0,20

Примечание. Числитель — концентрация ионов Са²⁺ после сжигания ВОВ, знаменатель — до разрушения ВОВ.

сальными комплексообразователями.

Выводы

1. В биоклиматических условиях подзон южной, средней и северной тайги Русского Севера исследована трансформация гидрофильных гелей ГК, которым в целом присуща аккумулятивная функция при взаимодействии с компонентами ВОВ.

2. Гидрогели ГК, трансформировавшиеся в лизиметрах на некоторой глубине по профилю подзолистых почв, менее активно сорбировали компоненты ВОВ по сравнению с гидрогелями ГК, локализованными под лесной подстилкой.

3. Трансформация гидрогелей ГК по профилю подзолистой почвы зависит от состава ВОВ: если в почвенном растворе преобладают индивидуальные органические веществ-

ва, то в летне-осенний период преобладает их сорбция; если доминируют специфические органические компоненты (ФК), то преобладает десорбция органических соединений из молекулярных структур гидрогелей ГК.

4. Гидрофобные гидрогели $\text{Fe}(\text{OH})_3$, трансформируясь по профилю лесной подзолистой почвы юго-запада Подмосковья, способствуют активной перегруппировке структур и самих ВОВ, при этом образуются специфические органические компоненты.

5. В процессе натурной трансформации гидрогелей $\text{Fe}(\text{OH})_3$ формируются устойчивые водорастворимые железоорганические соединения комплексной природы, а также гидрозолы $\text{Fe}(\text{OH})_3$, стабилизированные ВОВ и способные к миграции в почве.

6. При взаимодействии порошка доломита с ВОВ в натурном опыте наблюдаются сорбция ВОВ и мобилизация в раствор значительного количества ионов Ca^{2+} . Наличие в растворе ионов Ca^{2+} способствует изменению молекулярных структур ВОВ и более активному формированию водорастворимых специфических продуктов реакции — фульво- и гуминоподобных веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гаджиев И. М., Дергачева М. И. К вопросу о водной миграции органических веществ в условиях южной тайги Западной Сибири.— В кн.: О почвах Сибири. Новосибирск: Наука, 1978, с. 209—219.— 2. Дергачева М. И. Система гумусовых веществ почв.— В кн.: Методологические и методические аспекты почвоведения. Новосибирск: Наука, 1988, с. 36—44.— 3. Добровольский Г. В., Никитин Е. Д. Учет миграции тонкодисперсной глинистой плазмы в почвах.— Науч. докл. Высшей шк.

Биол. науки, 1976, № 1, с. 128—130.— 4. Зайдельман Ф. Р. Аккумуляция железа в осушаемых почвах и их влияние на урожай сельскохозяйственных культур.— В сб.: Вопросы регионального использования почв Нечерноземной зоны РСФСР. М.: Изд-во МГУ, 1978, с. 173—191.— 5. Зонн С. В. Железо в почвах.— М.: Наука, 1982.— 6. Карпунин А. И. Применение гелевой хроматографии в почвенных исследованиях.— М.: ТСХА, 1984.— 7. Кауричев И. С., Яшин И. М. Образование водорастворимых органических веществ в почвах как стадия превращения растительных остатков.— Изв. ТСХА, 1989, вып. 1, с. 47—57.— 8. Кончиц В. А., Черников В. А. Роль водорастворимого органического вещества в миграции тяжелых металлов.— В сб.: Влияние химизации земледелия на содержание тяжелых металлов в почвах. с.-х. угодий и продукции растениеводства. М.: ЦИНАО, 1988, с. 76—82.— 9. Левашкевич Г. А. О взаимодействии гумусовых кислот с полуторными окислами.— В сб.: Биогеохимические процессы в подзолистых почвах. Л.: Наука, 1972, с. 212—228.— 10. Мазур Г. А., Симачинский В. Н., Дмитренко П. А., Томашевская Е. Г. Миграция и характер превращения кальция извести в дерново-подзолистых почвах.— Почвоведение, 1980, № 3.— с. 34—41.— 11. Орлов Д. С., Минько О. И., Демин В. В. Об участии металлов в формировании молекулярно-массовой организации гумусовых веществ почвы.— ДАН СССР, 1989, т. 305, № 5, с. 1228—1231.— 12. Пономарева В. В. Теория подзолообразовательного процесса (биохимические аспекты).— Л.: Наука, 1964.— 13. Стивенсон Ф. Дж., Балгер Дж. Х. А. Химия гуминовых кислот и родственных пигментов.— В кн.: Органическая геохимия. Пер. с англ. Л.: Недра, 1974, с. 389—412.— 14. Фокин А. Д. Радиоиндикаторные исследования переноса железа и фосфора в подзолистой тяжелосуглинистой почве.— Почвоведение, 1976, № 6, с. 66—76.— 15. Фокин А. Д. Трансформация органического вещества, круговорот углерода и некоторые аспекты плодородия почв.— В кн.: Почва, биосфера и жизнь на Земле. М.: Наука, 1986, с. 57—93.— 16. Яшин И. М., Кауричев И. С. Превращение раститель-

ных остатков и формирование групп гумусовых соединений в подзолистых почвах.— Изв. ТСХА, 1989, вып. 4, с. 42—53.— 17. Яшин И. М., Кащенко В. С. Миграция водорастворимых органических веществ в супесчаных глееподзолистых почвах севера европейской части СССР.— Изв. ТСХА, 1984, вып. 6, с. 59—71.— 18. Яшин И. М., Черников А. А., Карпухин А. И., Пельтцер А. С. Влияние железобульватных

комплексов на поступление фосфора в проростки кукурузы.— Изв. ТСХА, 1990, вып. 1, с. 57—68.— 19. Яшин И. М. Некоторые свойства соединений фульво-кислотного характера дерново-подзолистых почв.— В сб.: Органическое вещество и плодородие почв. М.: ТСХА, 1983, с. 43—56.

Статья поступила 12 мая 1991 г.

SUMMARY

Under bioclimatic conditions of subzones of southern, middle and northern taiga of the Russian North transformation of hydrophilic gels of humic acids was studied using modified technique of sorption lysimeters. Transformation of hydrophilic gels $Fe(OH)_3$ and pulverized dolomite in forest podzolic soils of south-western localities near Moscow was studied too. Accumulative function peculiar to humic acids as a result of their interaction with water-soluble organic substances of podzolic soils has been established. The express-method for cleaning quartz sand from ferruginous and organic compounds has been developed.