

УДК 631.445.8:631.417.7

## РОЛЬ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ В АБИОГЕННОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ ГУМУСОВЫХ ВЕЩЕСТВ В ПОЧВАХ ТАЕЖНО-ЛЕСНОЙ ЗОНЫ

И. М. ЯШИН, И. С. КАУРИЧЕВ

(Кафедры экологии и почвоведения)

Представлены данные о сорбционном взаимодействии шавелевой кислоты с дерново-карбонатной выщелоченной почвой (горизонт  $A_1$ ) в статике. Установлено, что шавелевая кислота активно поглощается почвой (сорбция составляет 42—72 %). Взаимодействие компонентов реакции связано с элюированием в раствор ионов кальция и некоторого количества водорастворимых органических веществ с молекулярной массой  $<700$ . Продукты реакции (в частности  $CaC_2O_4$ ) в виде сорбционных слоев (защитных пленок) покрывают почвенные частицы, стабилизируя их и препятствуя более интенсивной мобилизации органических веществ из почвы.

Низкомолекулярные органические кислоты (НМОК) играют важную роль в жизнедеятельности живых организмов и процессах почвообразования в таежных ландшафтах. В частности, они участвуют в образовании белков, жиров и углеводов, обуславливая взаимосвязь важнейших метаболических процессов в растениях [18]. Органические кислоты — производные сахаров — в виде полимеров входят в состав пектиновых веществ (полимер галактуроновой кислоты), камедей и слизей. Циклические органические кислоты (производные дитерпенов) являются основной составной

частью смол и бальзамов, выделяемых хвойной древесной растительностью. Многие биологически активные вещества фотосинтетической природы также относятся к органическим кислотам, например витамины (аскорбиновая кислота, никотиновая и др.), стимуляторы роста и развития (ауксины, гибберелловая кислота, гетероауксин) [24].

Разнообразные по составу и свойствам органические кислоты образуются в растениях путем фотосинтеза и дыхания [18].

Внедрение в практику научных исследований современных мето-

дов анализа — бумажной и колоночной хроматографии (гелевой, адсорбционной и др.), радиоактивных изотопов — способствовало повышению уровня изысканий. Стало возможным разделять смеси органических кислот, определять концентрацию каждой из них, устанавливать химическую природу и механизм формирования [20].

Примечательно, что впервые органические кислоты в свободном состоянии были диагностированы при изучении продуктов метаболизма в процессе жизнедеятельности бактерий и грибов [3, 4, 24]. Установлено, в частности, что уксусная кислота<sup>1</sup> образуется при окислительном декарбоксилировании пировиноградной. При взаимодействии последней со щавелево-уксусной кислотой формируется лимонная, которая в результате функционирования гриба *Mucor stolonifer* превращается в янтарную и фумаровую [3, 4]. В более поздних работах выявлена способность плесневого гриба *Aspergillus niger* активно продуцировать в раствор лимонную кислоту при дефиците элементов питания [3]. Данная особенность впоследствии была положена в основу промышленного производства лимонной кислоты.

В почвоведении накоплен интересный фактический материал по мобилизации в раствор НМОК, их качественному составу и масштабам миграции в подзолистых почвах таежно-лесной зоны [2—5, 10, 12—15, 25, 27].

По мнению Т. В. Аристовской [3], усиленное продуцирование различных органических кислот в горизонтах  $A_0$  и  $A_0A_1$  подзолистых почв обусловлено недостатком щелочно-земельных оснований в растительном опаде и наличием в поч-

венной микрофлоре большого количества плесневых грибов, способных к активному кислотообразованию. Автор приходит к заключению, что «по-видимому, роль микрофлоры в подзолистом процессе сводится главным образом к интенсивному продуцированию органических кислот, воздействующих на почвообразующую породу чисто химическим путем» [3, с. 145]. Среди НМОК, находящихся в свободном состоянии в почвенных растворах и лизиметрических водах (вместе с другими индивидуальными органическими веществами и фульво-соединениями), наиболее часто идентифицируются щавелевая, лимонная, фумаровая и янтарная кислоты, представляющие собой, как известно, анионные полиденатные хелатообразующие лиганды. При этом каждой кислоте свойственны не только специфические особенности формирования и превращения при трансформации в почве растительного опада, но и способность вступать во взаимодействие с ионами металлов, в результате которого образуются различные по устойчивости и знаку заряда комплексные соединения [2, 3, 6, 7, 13, 17, 19]. НМОК являются донорами<sup>2</sup> ионов гидроксония  $H_3O^+$ , которые в условиях таежно-лесной зоны остаются практически неусредненными и поглощаются компонентами почвы. По мнению С. Н. Алешина, «причина возникновения почвенной кислотности — поглощение ионов водорода. Следствием этого поглощения, как результат последующего разрушения кислых почвенных алюмосиликатов, ... будет появление гидрозоля

<sup>2</sup> В то же время наблюдается ступенчатое протонирование лигандов, что приводит к конкуренции между протонами и ионами металлов за лиганд [7, 8].

<sup>1</sup> На бумажных хроматограммах не диагностируется [12, 13].

алюминия в почвенном растворе» [1, с. 139].

Источником НМОК в таежных биоценозах служат функционирующие высшие растения, кустарнички, мхи и лишайники [13]. Известно, что в клеточном соке, например хвои ели и сосны, содержится много свободных органических кислот и их солей (рН 4,5—5,7). При дефиците ионов  $\text{Ca}^{2+}$  органические кислоты, мобилизуемые в раствор из растительного опада, не усредняются и в активной форме с потоком гравитационной влаги поступают в верхний генетический горизонт подзолистой почвы. Дополнительные массы НМОК поступают в раствор при сезонном переувлажнении лесной подстилки и верхних слоев почвы, а также за счет корневых выделений древесной и кустарничковой растительности [14].

Ряд авторов рассматривают процесс мобилизации компонентов водорастворимых органических веществ (ВОВ), в том числе с кислотными свойствами, в подзолистых почвах как адаптивную функцию живых организмов в условиях таежно-лесной зоны [3, 13, 14, 20, 27]. Мобилизованные в раствор ВОВ, а в их составе и НМОК, взаимодействуют с химическими соединениями верхних почвенных горизонтов, обуславливая возможность не только формирования мобильных органико-минеральных продуктов, способных к внутрипочвенной и геохимической (ландшафтной) миграции, но и образования, а также обновления гумусовых веществ почвы.

Несмотря на успехи в изучении проблемы, связанной с генезисом гумусовых соединений и их трансформацией, отдельные ее стороны остаются недостаточно обоснованными, например реакции взаимодействия органических кислот с гумусовыми веществами. Указанному

вопросу и была посвящена настоящая работа.

### Методика

В качестве объекта исследования выбрана щавелевая кислота, являющаяся типичным аналогом НМОК. Эта кислота относится к полиденатным лигандам, поскольку она образует с ионами металлов хелатные комплексные соединения (комплексобразователь связывается лигандом сразу в двух точках), которые, как правило, легко растворяются в воде и весьма устойчивы [3, 6—8, 14, 18, 24]. Выбор щавелевой кислоты обусловлен также необходимостью установления возможного эффекта лиганд — лигандного взаимодействия при ее сорбции дерново-карбонатной почвой.

Образцы дерново-карбонатной щелочной среднесуглинистой почвы отбирали в июле 1987 г. на стационаре в смешанном лесу совхоза «Каргопольский» Архангельской области. При детальной почвенной съемке изучали почвенный покров, морфологию, гранулометрический состав и химические свойства почв стационара [28]. Состав гумуса дерново-карбонатных почв, широко распространенных на древней в земледельческом отношении территории «Каргопольской суши», исследовали по методу Тюрина — Пономаревой. Содержание углерода ВОВ в растворах определяли по методу Тюрина (аликвоты были предварительно упарены на водяной бане). Компоненты ВОВ идентифицировали с помощью бумажной распределительной хроматографии по соответствующим методикам [5, 10, 24—26].

Сорбцию щавелевой кислоты почвой изучали в статике методом переменных концентраций с учетом рекомендаций, которые даны в работе [21].

## Результаты

Изучали взаимодействие водных растворов щавелевой кислоты с образцами дерново-карбонатной выщелоченной почвы (горизонт А<sub>1</sub>, разр. 30) в статике. Выявлена активная мобилизация в раствор интенсивно окрашенных гумусовых соединений. Определены не только количественные закономерности сорбции НМОК почвой, но и состав новообразованных гумусовых соединений. Предварительно установлено, что дерново-карбонатные почвы (табл. 1) имеют гуматно-фульватный состав гумуса, в котором, несмотря на преобладание гуминовых соединений, в весьма значительном количестве содержатся и фульвосоединения. Характерно, что и в лесной, и в старопахотной дерново-карбонатной почве группа гуминовых веществ в основном представ-

лена фракциями органических веществ, предположительно связанными с кальцием, и свободными (так называемыми бурыми) гуминовыми кислотами. Сравнение этой информации с аналогичной по подзолистой почве показывает, что в последней в группе гуминовых соединений преобладает фракция свободных (бурых) гуминовых кислот. В составе гумуса по всему почвенному профилю доминируют фульвосоединения, в частности компоненты фракции 1а, которым свойственна тенденция к активной внутрипочвенной миграции. В старопахотной дерново-карбонатной почве гуминовые вещества преимущественно представлены фракцией, связанной с кальцием. Среди фульвосоединений преобладают компоненты 3-й фракции, при этом в горизонте В<sub>к</sub> заметна аккумуляция органических веществ фракции 1а,

Таблица 1

Фракционно-групповой состав гумусовых соединений\* почв Каргопольского стационара (образцы отобраны в июле 1987 г.)

Генетический горизонт и глубина отбора образца, см	С <sub>общ</sub> по Тюрину, %	С фракций гуминовых соединений, % С <sub>общ</sub>				С фракций фульвосоединений, % С <sub>общ</sub>					С <sub>ГС</sub> / С <sub>ФС</sub>	Свободные ГК, % суммы ГС	Гуматы Са, % суммы ГС
		1	2	3	сумма	1а	1	2	3	сумма			

*Лес смешанный разнотравный. Разр. 30. Дерново-карбонатная выщелоченная среднесуглинистая на элювии известняков*

A <sub>1</sub> , 8—18	4,1	7,1	12,3	4,3	23,7	3,4	2,7	2,5	12,1	20,7	1,15	30,0	51,9
B <sub>к</sub> , 23—33	1,9	5,8	11,5	7,3	24,6	5,2	0,0	3,9	9,4	18,5	1,33	23,6	46,7

*Лес ельник — черничник — зеленомошник. Разр. 1115. Сильноподзолистая легкосуглинистая на карбонатной морене*

A <sub>1</sub> A <sub>2</sub> , 2—8	1,6	16,6	8,7	3,7	29,0	13,4	8,9	10,5	0,0	32,8	0,89	57,2	30,0
A <sub>2</sub> , 10—20	0,4	15,0	6,4	0,0	21,4	17,5	0,0	14,2	0,0	31,7	0,68	70,0	29,9
A <sub>2</sub> B, 31—41	0,3	6,4	2,7	4,9	14,0	18,8	3,0	1,3	0,0	23,1	0,61	45,7	19,3

*Пашня (старопахотный массив). Дерново-карбонатная типичная среднесуглинистая на элювии известняков*

A <sub>пах</sub> , 0—23	1,5	2,6	12,5	6,6	21,7	3,1	3,5	0,0	11,2	17,8	1,22	12,0	57,6
B <sub>к</sub> , 33—43	0,5	7,4	17,0	12,3	36,7	12,3	0,0	4,7	12,2	29,2	1,26	20,2	46,3

\* Анализы выполнены аспиранткой С. Л. Блащенконой.

Статика сорбции щавелевой кислоты из водных растворов дерново-карбонатной почвой

Исходная концентрация $H_2C_2O_4$ , М	Масса почвы, г	Объем $H_2C_2O_4$ , взятой для сорбции, мл	рН растворов		Сорбция (по С) $H_2C_2O_4$ почвой	
			исходных	равновесных	мг	%
0,08	50,0	150,0	1,16	3,20	122,5	41,7
0,25	50,0	150,0	1,02	2,58	702,9	71,8

наиболее химически активных и подвижных в почвах таежно-лесной зоны.

Рассмотрим особенности взаимодействия водных растворов НМОК и ВОВ с почвой. В опытах использовали 0,08 и 0,25 М водные растворы щавелевой кислоты (ч. д. а.). Соотношение реагирующих масс почвы и органической кислоты составляло 1:3, время взаимодействия — 5 сут (табл. 2). Новообразованные темно-бурые растворы ВОВ отфильтровывали на стеклянной воронке с двойным беззольным бумажным фильтром и определяли концентрацию углерода ВОВ (сумму веществ:  $H_2C_2O_4$ , не сорбированную почвой, и часть органических соединений, мобилизованных в раствор). Специальные опыты по определению содержания органического углерода в водных растворах щавелевой кислоты показали, что последние перед упариванием необходимо нейтрализовать избытком раствора  $Ca(OH)_2$ . Но и в этом случае при выпаривании наблюдались потери  $H_2C_2O_4$  (до 12 % исходной массы по углероду). Следует отметить, что аминокислоты устойчивы к термодеструкции. Более того, анализ возможных путей абиогенного формирования аминокислот показывает [6], что при нагревании в стерильных условиях водных растворов, содержащих  $NH_3$  и  $HCN$ , а в других вариантах опытов — смеси формальдегида и гидроксилamina образуются разнообразные аминокислоты [6].

Состав новообразованной смеси  $H_2C_2O_4$ +ВОВ определяли путем последовательного фракционирования на колонке с активированным углем, а затем (после упаривания аммиачного элюата) на системе гелей — декстрана [8, 27]. Установлено нехарактерное для активированного угля значение сорбции новообразованной смеси ВОВ, несмотря на благоприятную кислотность среды, достаточные массу и мощность защитного слоя сорбента, а также рациональную скорость фильтрации растворов (30 мл/ч).

В практике исследования состава ВОВ аналогичные факты наблюдались, например, при сорбции смеси органических веществ индивидуальной природы, каждый компонент которой неполно поглощался активированным углем [15, 27]. Фильтраты после сорбции ВОВ на угле были прозрачными и бесцветными, но имели высокую концентрацию углерода ВОВ и очень низкое значение рН (табл. 3).  $H_2C_2O_4$  отделяли от новообразованных ВОВ путем промывания поглотителя (активированного угля) 90 % водным уксусом и водой. Перед этим сорбент и поглощенные ВОВ промывали 1 н. раствором  $H_2SO_4$  и водой для перевода оксалата кальция в кислоту с последующей элюцией из сорбента ионов  $Fe^{3+}$  и  $Ca^{2+}$ . Напомним, что при количественном определении НМОК хроматографическим методом диагностируются лишь кислотные формы. Солевые формы на бумаж-

Таблица 3

Фракционирование новообразованной смеси  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  + почвенные ВОВ на активированном угле (в динамике)

Исходная концентрация $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , М	Введено в колонки углерода ВОВ, мг	Содержание в фильтрате, мг	Сорбция		Вытеснено, мг		рН фильтрата
			мг	%	90 % водным ацетоном	2 % водным аммиаком	
0,08	171,5	121,2	50,3	29,3	36,4	13,4	2,75
0,25	274,6	157,0	117,6	42,8	88,8	28,5	2,20

ных хроматограммах практически не обнаруживаются.

Темно-бурые аммиачные элюаты ВОВ, полученные с активированного угля, упаривали досуха при температуре  $\sim 35^\circ\text{C}$ , растворяли в дистиллированной воде и фракционировали через сутки на гелях сефадекса G-10 и G-50 [8]. Установлено, что новообразованные ВОВ (десорбированные в раствор из почвы щавелевой кислотой) представлены в основном компонентами с низкой молекулярной массой ( $\text{MM} < 700$ ), которые при фракционировании на геле G-10 образовывали 2 фракции. Преобладающая фракция активно удерживалась матрицей геля G-10 и элюировалась из его массы лишь щелочным раствором. Через 7 сут вновь повторяли фракционирование ис-

ходной фракции ВОВ, регенерировав гель-декстрана. В данном эксперименте аммиачная фракция новообразованных ВОВ на G-10 не分离илась и вышла со свободным объемом, т. е. «вела себя» как органические вещества с молекулярной массой  $> 700$ , что, очевидно, обусловлено эффектом ассоциирования компонентов ВОВ в водных растворах при наличии в молекулярных структурах органических веществ ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  [8, 27]. Это не противоречит сведениям по химии комплексных соединений, согласно которым характерной особенностью, например, хелатных соединений в водных растворах является образование циклических групп атомов (и молекул), включающих и прочно удерживающих те или

Таблица 4

Содержание и формы железа в группах ВОВ, десорбированных из почвы водным раствором  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

Исходная концентрация $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , М	Общее, мг/л			Прочно связанное с компонентами ВОВ, %			В фильтрате при сорбции исходного раствора ВОВ углем, мг/л
	исходный раствор ВОВ из почвы	водацетонный элюат с угля	аммиачный элюат с угля	исходный раствор ВОВ из почвы	водацетонный элюат	аммиачный элюат	
0,08	3,1	0,8	2,0	63,3	53,3	58,8	Нет
	4,9	1,5	3,4				
0,25	4,8	1,5	2,9	67,6	57,7	69,0	0,3
	7,1	2,6	4,2				

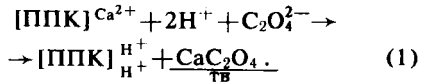
Примечание. Числитель — до разрушения, знаменатель — после разрушения ВОВ 30 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

иные ионы металла во внутренней или внешней сфере комплексного соединения [7, 8]. Для проверки указанного факта в растворах определяли концентрацию и формы железа (табл. 4). Установлено, что железо в растворах находится преимущественно в форме водорастворимых устойчивых органоминеральных соединений. Его ионы, находящиеся в молекулярных структурах ВОВ, маскируются различными органическими лигандами, при этом у них изменяется валентность и они теряют присущие простым ионным формам неблагоприятные для растений свойства [2, 8, 13, 14, 22].

Своеобразие поведения железа в почвах таежно-лесной зоны обусловлено не только чрезвычайно активной трансформацией его групп и форм при взаимодействии с ВОВ в условиях периодического изменения режима увлажнения и фильтрации почвенных растворов, но и формированием многоядерных аквакомплексов<sup>3</sup> типа  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  с последующей трансформацией в гидрозоль  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Эти соединения обладают ярко выраженными коллоидными и сорбционными свойствами как в отношении групп ВОВ, так и применительно к простым и сложным неорганическим ионам. В результате реакций сорбционного комплексобразования в системе  $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{ВОВ}$  могут образовываться вторичные водорастворимые и нерастворимые железоорганические соединения [8, 27].

Поведение железа в дерново-

карбонатных почвах, насыщенных щелочно-земельными основаниями, отличается большим своеобразием, чем в почвах подзолистого типа, что видно из реакции



Эта реакция протекает активно, поскольку резко сдвинута вправо — в сторону формирования труднорастворимого оксалата кальция, выпадающего в осадок на почвенных частицах. Обменно вытесненный из почвы кальций нейтрализует значительное количество органической кислоты, связывая ее в неактивную форму осадка. Ионы гидроксония ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ), поглощенные почвой, способствуют изменению устойчивости химических соединений и переводу их в кислотную форму [1]. При некотором избытке реагента в среде происходят более радикальные превращения гумусовых веществ и органоминеральных продуктов, сопровождающиеся комплексобразованием и мобилизацией ВОВ в растворимое состояние.

Таким образом, абиогенное химическое влияние щавелевой кислоты на гумусовые соединения почвы можно рассматривать с точки зрения реакций протонирования (включая и обменное вытеснение кальция ионами водорода из почвы при диссоциации  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и перевод его в осадок) и сорбционного комплексобразования с ионами металлов (прежде всего с железом), входящих в молекулярные структуры этих соединений, а также, по-видимому, лиганд-лигандные взаимодействия, сопровождающиеся сорбцией части молекул  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и некоторой мобилизацией в растворимое состояние нативных гумусовых веществ

<sup>3</sup> Аквакомплексы (аквакатионы) образуются, в частности, при протонировании гидросокомплексов благодаря донорным свойствам воды:

$$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+} + \text{H}^+ \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$$

преимущественно фульватного состава. Незначительная мобилизация ВОВ, очевидно, обусловлена защитной ролью сорбционных слоев (пленок), образующихся при формировании осадка, состоящего из оксалата кальция, который является одним из важных продуктов реакции.

Вызывая определенную трансформацию химических соединений почвы, щавелевая кислота в последующих циклах взаимодействия снижает свою активность, а  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  стабилизирует в почве обновленные структуры гумусовых веществ. Не исключено, что подобная стабилизация коллоидов почвы в агрогенетическом плане может оказаться более эффективной и целесообразной по сравнению с аналогичной стабилизацией, вызванной ионами кальция, как, например, при известковании освоенных почв подзолистого типа.

С микробиологической точки зрения оксалат кальция — ценный источник углерода, энергии и крайне необходимого в условиях таежно-лесной зоны кальция. Поэтому не исключены биодegradация  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  и включение ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в новые циклы реакций с образованием иных продуктов [28].

В отечественной литературе накоплены определенные сведения о взаимодействии низкомолекулярных органических кислот с почвенными минералами [5, 10, 17, 19]. Напомним, что опыты по химическому разложению почвообразующих пород и минералов под влиянием свободных органических кислот были начаты почвоведом [18]. В ряде публикаций дается интересный обзор материалов по данному вопросу [5, 13, 17]. Отмечается, в частности, что еще В. И. Вернадский в ранних своих работах обращал внимание на

главную роль в процессах выветривания биологического фактора, реализующегося через совокупное влияние на минералы групп живых организмов, их выделений и метаболитов, а также органических и органо-минеральных продуктов, формирующихся при трансформации растительного опада.

Процессы взаимодействия ВОВ с почвенными минералами (стадийные и циклические) чрезвычайно сложны, поскольку, с одной стороны, под влиянием воды, углекислоты и компонентов ВОВ происходят реакции растворения, гидратации и кислотного гидролиза, сорбция и десорбция, осадкообразование, а с другой — между новообразованными продуктами также протекают разнообразные физико-химические реакции. В этой связи дифференцированно исследовать указанные процессы в природе весьма трудно даже с использованием радиоактивных изотопов. Решать подобную задачу, на наш взгляд, целесообразно путем поэтапного моделирования [27]. В частности, с помощью модификации метода сорбционных лизиметров (в условиях натурального модельного опыта) изучены сезонные процессы трансформации растительных остатков и формирования групп гумусовых соединений. Выявлены особенности превращения очищенных гидрогелей  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и гуминовых кислот, а также порошка доломита, широко используемого для известкования почв подзолистого типа [9, 14, 27].

Исключительно важная роль в процессах современного почвообразования и выветривания минералов принадлежит воде, являющейся основным компонентом почвенных растворов [15, 17]. Своеобразие воды в природе обусловлено структурным состоянием



жидкости, специфика которого до сих пор не раскрыта. Теория, в частности Г. Фрэнка и В. Вэна, рассматривает воду в жидком состоянии как совокупность молекул в форме мерцающих кластеров: неоднородные участки с высоко-развитыми водородными связями [23]. Аномальные свойства воды, образующей растворы, обусловлены ее высокой диэлектрической постоянной и самым большим из всех жидкостей поверхностным натяжением —  $73 \text{ эрг} \cdot \text{см}^{-2}$ . Молекулы воды для кислот являются не только растворителем, но и основанием: появляющиеся при диссоциации кислот в почвенных растворах ионы  $\text{H}^+$  взаимодействуют с  $\text{H}_2\text{O}$ , формируя новый ион (гидроксоний) —  $\text{H}_3\text{O}^+$  [1, 23]. В почвах вода выполняет многообразную функциональную роль: она выступает и средой (в почвенных растворах реакции идут наиболее активно), и химическим реагентом, обуславливая возможность реакций растворения, гидратации, гидролиза, формирования комплексных неорганических соединений и органо-минеральных продуктов. Гидрофильные почвенные коллоиды (преимущественно органические соединения и ортокремниевая кислота) в воде интенсивно гидрофилизуются, а в кислой и щелочной областях pH становятся агрегативно устойчивыми в растворах. В водной среде происходит сорбционно-десорбционное (межфазное) перераспределение новообразованных веществ, например мелиорантов и тяжелых металлов, часть которых закрепляется теми или иным почвенным горизонтом. Длительное избыточное накопление воды в почве приводит к развитию анаэробно-деградации, сопровождающегося радикальным изменением состояния органиче-

ских и минеральных соединений. В зимний период, переходя в твердое (кристаллическое) состояние, вода оказывает мощное физическое (в частности, расклинывающее) воздействие на компоненты почвы. Промораживание способствует дифференциации состава продуктов выветривания и почвообразования, находящихся в почвенных растворах. В твердую фазу (лед) переходит чистая или сравнительно слабо минерализованная вода, а в растворе остается более минерализованная, которая замерзает несколько позже при более низкой отрицательной температуре. Переходя в парообразное состояние, вода ускоряет дегидратацию и коагуляцию коллоидов. Гидролиз поливалентных ионов ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ ) прекращается. Активно формируются гидрогели  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и студнеобразные осадки  $\text{Si}(\text{OH})_4$ . Следовательно, основные состояния воды (не касаясь ее форм в почве) в природе, изменяясь по сезонам года, в определенной мере обуславливают характер и направленность трансформации веществ в растворах, а также специфику их миграции по профилю почв и в ландшафтах.

В. Р. Вильямс, разрабатывая теорию о едином процессе почвообразования [по 1], рассматривал, в частности, реакции в подзолистых почвах с участием водорастворимых перегнойных кислот как бесконечные взаимопереходы веществ к временному стационарному состоянию почвенной системы.

Функциональная роль гумусовых соединений многообразна. Одной из функций этих соединений является не только поглощение индивидуальных органических веществ, но и их сохранение в своих структурах, что позволяет

предотвратит интенсивную утилизацию последних микроорганизмами. В натуральных опытах, в которых изучалась трансформация гидрогелей гуминовых кислот (ГК) с использованием модификации метода сорбиционных лизиметров, была установлена активная мобилизация в растворимое состояние из гидрогеля ГК как ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , так и компонентов ВОВ [27]. При этом баланс, рассчитанный по сорбции и элюированию ВОВ на гидрогеле ГК в природе, оказался неэквивалентным, очевидно, из-за минерализации некоторой массы ВОВ.

Ряд исследователей критически оценивают роль индивидуальных органических веществ фотосинтетической природы в почвенных процессах. Например, В. В. Пономарева [20], обосновывая биохимические аспекты теории подзолообразования, считает, что легкая утилизация и незначительная концентрация данной группы веществ в подзолистых почвах не позволяют отнести их к активным кислотным реагентам. По мнению автора, ведущую роль в почвенных процессах таежно-лесной зоны играют фульвокислоты. На наш взгляд, противопоставлять роль каждой из указанных групп ВОВ нецелесообразно: эти органические вещества представляют собой единый генетический ряд соединений (с взаимными переходными состояниями — ионно-молекулярным, ассоциативным, биополимерным) на этапе трансформации растительных остатков в педогенные гумусовые вещества конкретной почвы. Совершенствование методики учета масштаба мобилизации ВОВ и их источников позволило установить, что в лесных биоценозах устойчиво циркулирует значительно большее количество этих веществ, нежели отмечалось ранее

[14, 15, 27]. В подзолистых почвах подзон средней, северной и крайне северной тайги среди компонентов ВОВ, диагностируемых в лизиметрических водах, преобладают вещества индивидуальной природы [14].

Наконец, необходимо отметить, что масштабный эффект того или иного процесса в момент наблюдения может маскировать другие (сопутствующие) микропроцессы, играющие в отдельные периоды современного развития почвы важную и своеобразную роль. Например, НМОК способны поглощать  $\text{CO}_2$  из почвенного воздуха и трансформироваться, что необходимо учитывать при изучении газового режима [24]. Несмотря на низкие концентрации в почвенных растворах (по сравнению с содержанием гумусовых веществ), НМОК заметно снижают поверхностное натяжение растворов, улучшают смачиваемость гидрофобных соединений, в частности ГК, и активизируют почвенные процессы [26].

Учитывая систематичность подобных реакций, их историческую длительность и участие в процессах наряду с  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и других разнообразных компонентов ВОВ кислотной природы, можно констатировать, что рассмотренный абиогенный механизм трансформации химических соединений почвы является весьма характерным частным почвенным процессом в таежно-лесной зоне. Оподзоливание почвенной массы под древесной хвойной растительностью развивается при активной ее дегумификации, т. е. процессы новообразования и выноса ВОВ преобладают над их аккумуляцией в верхней части почвы, что отражает специфику взаимосвязи групп живых организмов с почвой [14, 27].

Химические соединения в почвах подзолистого типа активно

декальцируются ВОВ, но насыщения последних обменным кальцием не происходит из-за дефицита этого элемента в почве и растворах. Компоненты ВОВ взаимодействуют с алюмосиликатами и гумусовыми веществами, трансформируя их. Группы ВОВ обогащаются за счет мобилизованных в раствор поливалентных металлов (например,  $Fe^{3+}$  и  $Al^{3+}$ ), коагулирующая способность которых примерно в 9 раз выше, чем у двухвалентных катионов. Однако пленки органико-минеральных гидрогелей, образовавшиеся на почвенных частицах, неустойчивы, поскольку они активно разрушаются микроорганизмами [3]. Со временем эти соединения трансформируются в гидроксиды и оксиды металлов. Водорастворимые продукты в профиле подзолистых почв закрепляются слабо, активно мигрируя в почвенном пространстве и в сопряженных ландшафтах [27, 28].

В дерново-карбонатных выщелоченных почвах циклы мобилизации и миграции ВОВ способствуют формированию мощного гумусированного профиля. Стабилизация коллоидных форм гумуса осуществляется не только путем ионообменных реакций, но и за счет образования труднорастворимых осадков ( $CaC_2O_4$ ), покрывающих как бы чехлом частицы почвы в зонах реакций. Однако формирование и развитие почвенных профилей в таежных биогеоценозах «Каргопольской суши» определяются не только указанными выше взаимодействиями. В значительной мере они зависят от пространственного залегания почв по рельефу. В смешанном спелом лесу Каргопольского стационара дерново-карбонатные почвы распространены в нижних частях выположенных микроповышений. На водораздель-

ных участках (через 90—110 м) залегают дерново-подзолистые остаточно-карбонатные почвы с более мощным профилем, слабо-скелетные, с развитыми горизонтами  $A_2$  и  $A_2B$ . В то же время на пашне повышенные элементы рельефа (микроводоразделы и склоны) заняты дерново-карбонатными сильнощелочистыми почвами, а западины, блюдца и бывшие ложбины стока — дерново-подзолистыми остаточно-карбонатными почвами [16, 18].

В таежном лесу с мохово-кустарничковым наземным покровом развитие дерново-подзолистых остаточно-карбонатных почв в значительной мере обусловлено сопряженными циклами мобилизации ВОВ из растительного опада и лесной подстилки и их значительной миграции в условиях хорошей дренированности слабокаменистого почвенного профиля.

На пашне культурные растения воздействуют на почву в течение относительно непродолжительного периода времени. При этом ВОВ мобилизуются из небольшой массы растительного опада. В ареалах залегания рассматриваемых почв, приуроченных к отрицательным элементам рельефа, в весенне-осенний, а нередко и в дождливый летний периоды наблюдается избыточное увлажнение, и эти массивы почв оказываются или малопродуктивными, или вообще остаются без растительности. Периодический анаэробизис в верхних горизонтах почв благоприятствует активной мобилизации ВОВ главным образом из педогенных гумусовых соединений [12, 27]. Последующие реакции взаимодействия ВОВ с почвой протекают в условиях оглеения минеральной массы и слабого нисходящего выноса продуктов почвообразования.

Таким образом, дерново-подзолистые остаточнок-карбонатные почвы в лесном и агробиоценозах на современном этапе развиваются неоднозначно, что обусловлено как источниками мобилизации ВОВ (их массой, составом и локализацией в почвенном профиле), так и условиями, в которых протекают эти процессы и их последующие взаимодействия с органическими и минеральными компонентами почвы.

В заключение отметим, что ВОВ в почвах подзолистого типа выполняют и положительную, и отрицательную почвенно-экологическую роль.

Положительная почвенно-экологическая роль ВОВ является основным источником гумусовых веществ. В результате сорбционно-десорбционного взаимодействия ВОВ с гумусовыми веществами происходит обновление и новообразование структур органических соединений. При непосредственном участии этих веществ формируется гумусово-аккумулятивный горизонт дерново-подзолистых почв [10—13]. ВОВ являются источником энергии для микрофлоры, в известной мере они используются и высшими растениями [3, 8]. Им также принадлежит важная биогеохимическая роль в нейтрализации (и маскировании) неблагоприятных, присутствующих простым типоморфным ионам —  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Si}(\text{OH})_3^-$  — и ионам тяжелых металлов свойств. Эта роль заключается в формировании устойчивых металлоорганических комплексов соединений, способствующих увеличению массы ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  в почве [7, 8, 14]. ВОВ улучшают растворимость химических мелиорантов (фосфорита, доломита, известняка и др.), способствуя вклю-

чению ионов кальция как в обменное поглощение почвой, так и в состав труднорастворимых продуктов реакций — осадков [9]. Рассматриваемые соединения (ВОВ) являются мощным биогеохимическим фактором, определяющим характер мобилизации химических элементов (в том числе и элементов питания) из различных почвенных компонентов в растворимое состояние [5].

Отрицательная почвенно-экологическая роль. Значительная концентрация ВОВ обуславливает низкое значение рН почвенных растворов и их устойчивое обогашение ионами  $\text{H}_3\text{O}^+$ , катализирующими кислотный гидролиз минералов, вытесняя из поглощенного состояния кальций [1]. ВОВ интенсифицируют глееобразование, определяя активное формирование и вынос при наличии дренажа мобильных органических и смешанных коллоидных продуктов разного состава [12—15]. При непосредственном их участии в подзолистых почвах отмечаются внутри- и межгоризонтное перемещение тонкодисперсных суспензий и формирование в почвенном пространстве конкретного почвенного профиля (а в таежных биогеоценозах сложной совокупности взаимосвязанных элементарных почвенных ареалов). Наконец, ВОВ определяют характер миграции продуктов выветривания и почвообразования в ландшафтах, а также их перемещения в водных потоках (ручьях, реках), при этом они способствуют как рассеиванию веществ в географическом пространстве, так и их аккумуляции на геохимических барьерах [12, 13, 15, 27].

#### Выводы

1. Реакции взаимодействия водных растворов щавелевой кисло-

ты с образцами дерново-карбонатной выщелоченной почвы в статике (гумусово-аккумулятивный горизонт) сопровождаются ее сорбцией (от 42 до 72 % исходного содержания в растворе).

2. Наблюдаются элюирование из почвы в раствор обменно-поглощенного кальция и формирование труднорастворимых осадков —  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ .

3. Наряду с десорбцией кальция в раствор из почвы мобилизуется некоторое количество ВОВ (преимущественно фульватного характера) с молекулярными массами  $<700$ .

4. Продукты взаимодействия оксалат-ионов с почвой —  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  — в виде сорбционных пленок покрывают почвенные частицы и препятствуют дальнейшему более интенсивному элюированию ВОВ в раствор.

5. Развитие рассматриваемого процесса определяется в основном устойчивостью экранирующего осадка —  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ . При его локальной утилизации микроорганизмами реакция активизируется вновь.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Алешин С. Н.* Роль водородного иона в процессе выветривания и почвообразования.— Изв. ТСХА, 1952, вып. 1, с. 123—140.— 2. *Аржанова В. С., Вергель Е. Ф., Елпатьевский П. В.* Микроэлементы и растворимое органическое вещество лизиметрических вод.— Почвоведение, 1981, № 11, с. 50—60.— 3. *Аристовская Т. В.* Роль микроорганизмов в формировании профиля подзолистых почв.— В кн.: Микробиология подзолистых почв. Л.: Наука, 1965, с. 141—165.— 4. *Буткевич В. С., Федоров М. В.* О превращении уксусной кислоты в культурах *Mucor stolonifer* в янтарную и фумаровую кислоты, способ разделения и количественного определения этих кислот.— Избр.

тр. М.: АН СССР, 1957, с. 488.— 5. *Гинзбург И. И., Беляцкий В. В., Матеева Л. А. и др.* Разложение минералов органическими кислотами.— В сб.: Экспериментальные исследования по разложению минералов органическими кислотами. М.: Наука, 1968, с. 18—65.— 6. *Дроздова Т. В.* Аминокислоты в органических остатках осадочных пород.— Тр. Биогеохим. лаборатории. М.: Наука, 1968, т. 12, с. 333—403.— 7. *Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Попов К. И.* Комплексоны и комплексонаты металлов.— М.: Химия, 1988.— 8. *Карпущин А. И.* Применение гелевой хроматографии в почвенных исследованиях.— М.: ТСХА, 1984.— 9. *Карпущин А. И., Яшин И. М., Платонов И. Г.* Природа взаимодействия известковых мелиорантов с фульвокислотами подзолистых почв.— Тез. докл. Всес. научной конф., посвящ. 280-летию со дня рождения М. В. Ломоносова: Эколого-географические проблемы сохранения и восстановления лесов Севера. Архангельск: ГО СССР, 1991, с. 140—141.— 10. *Кауричев И. С., Ганжара Н. Ф.* Применение почвенных колонок с ненарушенной структурой для изучения миграционной способности некоторых органических соединений по почвенному профилю.— Докл. ТСХА, 1969, вып. 154, с. 75—80.— 11. *Кауричев И. С., Ганжара Н. Ф., Комаревцева Л. Г.* Роль водорастворимых органических веществ в формировании гумусового горизонта дерново-подзолистой почвы.— В сб.: Современные почвенные процессы. М.: ТСХА, 1974, с. 74—84.— 12. *Кауричев И. С., Кащенко В. С., Яшин И. М.* Некоторые аспекты подзолообразования в почвах средней тайги.— Изв. ТСХА, 1976, вып. 2, с. 81—90.— 13. *Кауричев И. С., Иванова Т. Н., Ноздрунова Е. М.* О содержании низкомолекулярных органических кислот в хвое и листьях древесных пород.— Докл. ТСХА, 1963, вып. 94, с. 311.— 14. *Кауричев И. С., Яшин И. М., Карпущин А. И.* Природа и экологическая роль водорастворимых органических соединений в ландшафтах таежно-лесной зоны европейского Севера.— В сб.: Роль органического вещества в формировании почв и их плодородия. М.: Почв. ин-т им. В. В. Докучаева,

1990, с. 27—41.— 15. *Кауричев И. С., Яшин И. М., Кашанский А. Д., Кащенко В. С.* Опыт применения метода сорбционных лизиметров при изучении водной миграции веществ в подзолистых почвах европейского Севера.— Почвоведение, 1986, № 8, с. 29—41.— 16. *Кашанский А. Д.* Особенности почвообразования на карбонатной морене в среднетаежной подзоне европейского Севера СССР.— В сб.: Особенности почвенных процессов дерново-подзолистых почв. М.: ТСХА, 1977, с. 35—50.— 17. *Кононова М. М., Александрова И. В., Титова Н. А.* Разложение силикатов органическими веществами почв.— Почвоведение, 1964, № 10, с. 1—12.— 18. *Магомедов И. М.* Фотосинтез и метаболизм углерода у растений с циклом дикарбоновых кислот.— Ботан. журн., 1974, т. 59, № 1, с. 129—138.— 19. *Новицкий М. В., Беляева С. Д.* Влияние низкомолекулярных органических веществ на минеральную часть почвы.— Науч. тр. ЛСХИ, 1977, № 329, с. 47—54.— 20. *Пономарева В. В.* Теория подзолообразовательного процесса (биохимические аспекты).— Л.: Наука, 1964.— 21. *Рачинский В. В.* Введение в теорию динамики сорбции и хроматографии.— М.: Наука, 1964.— 22. *Савич В. И., Самозвон Н. М., Рыбаков А. Л.* Определение миграции ионов в подзолистых почвах с помощью лизиметрических

хроматографических колонок на основе конкурирующего комплексобразования.— В сб.: Генезис и плодородие почв. М.: ТСХА, 1981, с. 9—14.— 23. *Синюков В. В.* Структурные модификации воды.— В кн.: Вода известная и неизвестная. М.: Знание, 1987, с. 102—124.— 24. *Солдатенков С. В.* Обмен органических кислот у растений.— 30-е Тимирязевские чтения. Л.: Наука, 1971.— 25. *Спахов Ю. М., Спахова А. С.* О составе свободных воднорастворимых органических соединений в ризосфере древесных пород.— Почвоведение, 1970, № 11, с. 46.— 26. *Хлебникова М. В., Алешин С. Н.* Зависимость поверхностного натяжения некоторых органических кислот и их водных растворов от температуры.— Докл. ТСХА, 1972, вып. 176, с. 263—267.— 27. *Яшин И. М., Кауричев И. С.* Превращение растительных остатков и формирование групп гумусовых соединений в подзолистых почвах.— Изв. ТСХА, 1989, вып. 4, с. 42—53.— 28. *Яшин И. М., Черников В. А., Кащенко В. С. и др.* Почвенные ресурсы «Каргопольской суши», их оценка и рациональное использование.— В сб. материалов научной сессии, посвящ. 130-летию со дня рожд. Н. М. Сибирцева. Архангельск, ГО СССР, 1990, с. 107—108.

Статья поступила 21 апреля 1992 г.

## SUMMARY

The data about sorption interaction of oxalic acid with soddy-calcareous leached soil ( $A_1$  horizon) in statics of water solutions are presented. It has been found that oxalic acid is intensively absorbed by the soil (sorption makes 42—72 %). The interaction of reaction components in connected with elution of calcium ions and of certain amount of water-soluble organic substances with molecular weight < 700 into solution. Products of reaction (in particular  $CaC_2O_4$ ) in the form of sorption layers (protective films) cover soil particles stabilizing them and preventing more intensive mobilization of organic substances from the soil.