

УДК 631.413.3+631.416+631.417

СОСТАВ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ПОЧВ С ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ

А. И. КАРПУХИН

(Кафедра почвоведения)

Для получения наиболее полной информации о природе, составе и свойствах комплексных соединений органических веществ почв с ионами металлов предложена система физико-химических методов. Использование прямых методов, в том числе радиоактивных изотопов и лазерной флуометрии, позволило установить комплексную природу соединений железа, марганца и кальция с органическими лигандами почв. Состав и свойства комплексных соединений указанных элементов изучали в условиях натуральных стационарных экспериментов и при широком применении метода моделирования.

В органических веществах ландшафтных систем содержатся разнообразные функциональные группы, способные образовывать комплексные соединения с большинством ионов металлов. Состав и свойства этих соединений определяются природой атома комплексообразователя и свойствами лиганд. Сложный состав и свойства органических веществ почв и других природных объектов, а также химическая природа металла обуславливают большое разнообразие соединений комплексной природы (внешнесферные, внутрисферные и циклические хелатного типа, обладающие высокой термодинамической устойчивостью в ландшафтных системах, и другие).

Изучение природы, состава и свойств комплексных соединений приобретает первостепенное значение, так как самостоятельную роль в почвенных процессах могут играть соединения, обладающие достаточной термодинамической и биологической устойчивостью. Только благодаря этим качествам комплексы могут существовать в почве в виде самостоятельных структурных единиц. Состав металлоргумусовых соединений, прочность связи ионов металла с органическими веществами определяют их растворимость, области существования при разных внешних условиях, миграционную способность и доступность растениям. Отдельные стороны проблемы, связанной с образованием комплексных соединений, рассматривались в ряде работ [1, 12—18]. В настоящем сообщении обобщаются результаты системного изучения комплексных соединений органических веществ с ионами металлов, которое проводилось сотрудниками кафедры почвоведения ТСХА в последние годы. В целях упорядочения номенклатуры многочисленного и разнообразного класса комплексных соединений органических веществ с ионами металлов в табл. 1 дана их классификация.

Систематизированное изучение комплексных соединений предполагает последовательное исследование их природы, состава и свойств при использовании системы химических и физико-химических методов, а также определение функциональной нагрузки комплексов в процессах превращения вещества и энергии в почвах и других сопряженных с ними по ландшафту объектах.

В настоящее время теоретически обоснованы подходы к изучению органо-минеральных комплексов и дана характеристика системы методов [2, 5, 7, 9—11]. Проведена сравнительная оценка использования химических методов, электрофореза, хроматографии, спектрометрии и изотопного обмена для установления природы, состава и устойчивости органо-минеральных соединений комплексной природы [2, 7, 9—11].

Разработаны и апробированы на комплексных соединениях железа, марганца и кальция методики изучения природы, состава и свойств органо-минеральных соединений почв и других природных

Классификация координационных соединений почв
и сопряженных с ними по ландшафту объектов

Таксономическая единица	Основной показатель таксономических различий	Классификационный ранг
Класс		Координационные соединения
Подкласс	Наличие или отсутствие органических веществ	Минеральные, органо-минеральные, органические
Семейство	Особенности механизма координации	Истинные комплексные соединения, комплексы с перекосом заряда, Н-ассоциаты, молекулярные ассоциаты, σ - и π -комплексы
Ряд	Количество координационных центров	Моноцентральные, дицентральные — полицентральные
Тип	Природа и тип связи в соединении	Внешнесферные, внутрисферные, циклические, внутриклеточные, КПЗ
Подтип	Состав и свойства координационного центра	Щелочные металлы, щелочно-земельные, переходные металлы, лантаноиды и актиноиды, смешанные центры, центры КПЗ
Категория	Количество лигандов	Монолигандные, дилигандные — полилигандные
Группа	Вид и природа лиганда	Неорганические, специфические органические, неспецифические, смешанно-лигандные
Подгруппа	По химическому и вещественному составу лиганда	H_2O , OH^- , Cl^- и другие галогены, NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} и другие *. Гуминовые кислоты, гиматомелановые, фульвокислоты, негидролизующий остаток **. Карбоновые кислоты, оксикислоты, аминокислоты, танины, фенолы, гетероциклы, пептиды, полипептиды, белки и др. ***
Вид	Степень насыщенности координационной связи	Минеральные со специфической органикой, минеральные с неспецифической органикой, минеральные со специфической и неспецифической органикой, органические со специфическими и неспецифическими органическими соединениями * ⁴
Разряд	По агрегатному состоянию	Ненасыщенные, насыщенные, перенасыщенные
		Жидкие, твердые, газообразные

* — неорганические соединения, ** — специфические органические, *** — неспецифические, *⁴ — смешанно-лигандные соединения.

объектов. При этом особое внимание уделяется хроматографическим и изотопно-индикаторным методам [1, 2—6].

Обобщение полученных нами многолетних данных [2] показало, что систематизированная гель-фильтрация представляет собой современный метод физико-химического анализа, позволяющий наиболее полно решать многие задачи, которые связаны с химическим состоянием и функциями почвы. Изучение органо-минеральных соединений с помощью гель-фильтрации значительно расширило возможности экспериментатора при проведении разнообразных структурных и функциональных исследований. Гелевая хроматография вошла в практику как надежный, простой и быстрый способ фракционирования, определения молекулярно-массового распределения (ММР), молекулярных масс (ММ) фракций и отдельных соединений, а также расчета средних значений ММ. Этот вид хроматографии по сравнению с классическими методами дает возможность более точно характеризовать физико-химические параметры (ММ, СММ, ММР) веществ. Гель-фильтрация с успехом применяется для выделения и пространственного разделения органо-минеральных соединений, изучения их природы, состава и свойств.

Особенно перспективно использование гелевой хроматографии при изучении роли тех или иных групп соединений, их фракций и отдельных химических элементов в современных почвообразовательных процессах, установлении их функции в превращении вещества и энергии в

Логарифмы констант устойчивости Fe-органических комплексов

Фракция	ММ	Изотопный обмен		Ионный обмен		Гель-фильтрация		Метод распределения	
		кинетическая константа, г · 10 ⁻⁴ , с ⁻¹	pK	R _f	pK	Fe органическое, моль/л	pK	Fe, связанное эталонном, ммоль	pK
Поверхностные воды стационара «Белый Раст»									
1	5600	0,27	23,0	0,12	6,8	2,3 · 10 ⁻²	23,9	3,9 · 10 ⁻³	23,8
		5,80	2,7						
2	580	0,29	22,0	0,11	5,6	2,5 · 10 ⁻²	22,1	3,8 · 10 ⁻³	22,1
		12,20	1,6						
Поверхностные воды стационара «Михайловское»									
1	4000	0,41	21,8	0,13	6,9	2,2 · 10 ⁻²	22,3	3,8 · 10 ⁻³	22,2
		16,00	0,9						
2	400	0,83	17,6	0,11	5,6	2,4 · 10 ⁻²	16,5	4,2 · 10 ⁻³	16,5
		31,10	0,5						
Лизиметрический раствор									
1	5500	0,20	23,7	0,13	6,9	2,1 · 10 ⁻²	24,1	2,8 · 10 ⁻³	24,6
		9,30	2,2						
2	410	0,29	22,5	0,11	5,6	2,3 · 10 ⁻²	22,0	4,0 · 10 ⁻³	21,8
		12,90	1,5						
Водная вытяжка из почвы									
1	5600	0,11	24,0	0,14	7,6	2,4 · 10 ⁻²⁴	24,7	3,85 · 10 ⁻³	24,3
		5,4	2,8						
2	400	0,05	27,6	0,10	5,4	6,2 · 10 ⁻²⁸	23,0	3,75 · 10 ⁻³	28,0
Фульвокислоты									
1	330	0,55	17,0	0,16	9,5	2,1 · 10 ⁻³	17,7	3,6 · 10 ⁻³	17,4
2	480	0,78	16,0	0,15	8,7	2,0 · 10 ⁻³	15,8	4,3 · 10 ⁻³	16,8
3	740	0,27	17,2	0,16	9,5	2,5 · 10 ⁻³	17,4	4,0 · 10 ⁻³	17,1
4	2040	0,16	18,0	0,19	11,3	1,7 · 10 ⁻³	18,9	2,9 · 10 ⁻³	18,4
5	11250	0,08	27,0	0,34	19,8	2,3 · 10 ⁻²	26,1	3,7 · 10 ⁻³	27,9

почвенном профиле. Применение гель-фильтрации позволяет определить скорость, масштабы и направленность минерализации и гумификации органических остатков, а также характер аккумуляции, трансформации и миграции органических, минеральных и органо-минеральных соединений, а также исследовать параметры биологического круговорота и многие другие преобразования. Для исследования органо-минеральных соединений наиболее эффективна гелевая хроматография в сочетании с другими современными методами физико-химического анализа, например радио-гель-хроматография.

Прямыми методами, в том числе при использовании хроматографии, радиоактивных изотопов и лазерных приборов, выявлена комплексная природа соединений железа, марганца и кальция с органическими лигандами почв и сопряженных с ними по ландшафту объектов [5, 10, 12].

Метод нелинейной флуометрии позволил установить увеличение интенсивности флуоресценции по мере повышения ММ органических лигандов (флуоресценция возрастает на порядок от фракции с ММ 320 до фракции с ММ > 10 000). Реальный вклад во флуоресценцию отдельных фракций определяется парциальной концентрацией молекул данной фракции. Применение лазерной флуометрии показало, что при комплексообразовании уменьшается интенсивность флуоресценции и что последняя зависит от состава образующихся комплексов. При изменении соотношения массы компонентов от 1:1 до 1:10 интенсивность флуоресценции снижается в 1,5 раза.

С помощью ионообменной хроматографии и метода меченых атомов установлено, что соотношение взаимодействующих компонентов водо-

Логарифмы констант устойчивости Мп-органических комплексов

Показатель	ММ	С:Мп	Изотопный обмен			Ионный обмен			Метод распределения, рК
			константа обмена, $г \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$	период полуробмена $T_{1/2}$, ч	рК	содержание Мп в комплексе, %	R_f	рК	
Поверхностные воды стационара «Белый Раст»									
Исходная смесь	4 400	1:1,0	12,4 6,0	0,15 0,32	0,6 7,5	17 58 25	0,12 0,32 0,37	3,1 8,3 10,0	
Фракция:									
1	320	1:1,0	12,3 9,7	0,15 0,20	0,7 3,5	100	0,19	5,1	7,61
2	4 500	1:1,0	11,8 2,6	0,16 0,76	1,2 11,3	100	0,34	9,2	14,27
Поверхностные воды стационара «Вербилки»									
Исходная смесь	3 900	1:1,0	12,5 6,7	0,15 0,29	0,5 6,8	12 60	0,15 0,24	4,2 6,0	
Фракция:									
1	230	1:1,0	12,5 10,7	0,15 0,18	0,5 2,4	100	0,14	3,7	6,56
2	4 000	1:1,0	12,2 4,0	0,16 0,48	0,8 9,8	100	0,28	7,4	13,32
Фульвокислоты									
Фракция:									
1	320	1:0,1	9,9	0,19	3,5	100	0,08	2,1	5,48
2	480	1:0,1	9,3	0,21	4,2	100	0,12	3,0	5,32
3	740	1:0,1	5,9	0,33	7,8	100	0,24	6,5	5,52
4	2 000	1:0,1	3,6	0,53	10,1	100	0,34	9,0	7,26
5	11 200	1:0,4	1,4	1,38	12,7	100	0,38	10,1	15,46

растворимых органо-минеральных комплексов обусловлено химическим составом и свойствами полидисперсной системы органических веществ. Так, отношение Fe:органические вещества может изменяться от 1,0:0,1 до 1,0:0,7. Емкость комплексного связывания ионов железа органическими лигандами зависит от их ММ. Молекулярные отношения Fe:органические вещества колеблются от 0,28 для фракции фульвокислот с ММ 300 до 135 для фракций с ММ 11250, выделенных из тяжелосуглинистых подзолистых почв (стационар «Белый Раст» Московской области).

Применение современных физико-химических методов анализа позволило выявить неоднородность состава комплексов железа с водорастворимыми лигандами. В изучаемых объектах обнаружено от 2 до 6 комплексных форм, различающихся по ММ, сорбционной способности и прочности связи ионов железа органическими веществами (табл. 2).

На основании данных ионообменной хроматографии и результатов использования ^{54}Mn рассчитана максимальная комплексообразующая способность органических веществ по отношению к ионам марганца. Комплексообразующая емкость связывания зависит от состава и свойств органических лигандов и может изменяться от 0,5 до 80 ммоль марганца на 1 г органических веществ для фракции фульвокислот с ММ 11 200.

Применение метода изотопного обмена, ионообменной хроматографии и гелевой фильтрации для сравнительного определения устойчивости Мп-органических комплексов позволило установить наличие 2—5 комплексных форм, различающихся оптическими свойствами, ММ и прочностью связи ионов марганца органическими лигандами (табл. 3). Для всех исследуемых металлов устойчивость органо-минеральных комплексов возрастает при увеличении ММ исходных фракций органиче-

ских веществ. Прочность связи ионов железа и марганца органическими лигандами изменяется в широких пределах и зависит от состава и свойств органических веществ природных объектов.

При использовании метода меченых атомов, а также спектрофотометрических и хроматографических методов выявлены комплексы с близкой устойчивостью (pK 2—3, 5—7, 20—23 и 27—28) и комплексные формы, характерные только для отдельных объектов или фракций.

По данным ионообменной хроматографии, применяемой в комплексе с ^{45}Ca , ионы кальция образуют с фульвокислотами как простые гетерополярные соли, так и истинные комплексные соединения. Емкость поглощения кальция фульвокислотами зависит от ММ фракций и составляет 3,6—10,3 мг Са на 1 г фульвокислот. При этом молекулярно-массовые фракции фульвокислот связывают от 88,8 до 93,9 % ионов кальция по типу простых солей. Емкость обменной сорбции изменяется от 3,3 мг/г для фракции фульвокислот с ММ 430 до 9,1 мг/г для фракции с ММ > 10 000. Максимальная емкость комплексного связывания ионов кальция колеблется от 6,1 до 11,2 % к общей емкости и определяется составом и свойствами фракций фульвокислот [4].

С помощью метода изотопного обмена выявлено две группы комплексных соединений кальция с фульвокислотами, кинетические константы: $r_1 = (1,1 \div 9,2) 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ и $r_2 = (1,1 \div 4,4) 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. При этом период полубомена кальция в комплексах возрастает с 0,5 ч для фракции с ММ = 280 до 1,8 ч для фракции фульвокислот с ММ > 10 000. По термодинамической устойчивости Са-фульвокислотные комплексы значительно уступают соединениям железа с этими гумусовыми кислотами и приближаются к Мп-фульватным комплексам.

Естественные комплексоны принимают активное участие в процессах растворения устойчивых соединений, трансформации и миграции многих химических элементов. Реакции комплексообразования являются одной из химических форм превращения веществ и энергии и важной составляющей биологического движения материи при почвообразовании. Особую роль комплексные соединения выполняют в биологической аккумуляции и миграции химических элементов в ландшафтах.

Скорость образования комплексных соединений подчиняется экспоненциальному закону и находится в пределах кинетики простых химических реакций [4].

Показано влияние естественных комплексонов на сорбционные процессы, происходящие в почвах. Наиболее полное исследование этих явлений предполагает последовательное изучение кинетики, статистики, динамики сорбции комплексных соединений [2].

Изучение кинетики сорбции Са- и Fe-органических соединений природных вод подзолистыми почвами показало, что время установления сорбционного равновесия изменяется в широких пределах (от 3,9 до 24,0) и определяется кинетическими свойствами сорбента. Графико-математический способ разложения экспериментальных кинетических кривых позволил установить наличие двух сорбционно-кинетических групп с константами кинетики $\beta_1 = 10^{-4} \div 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ и $\beta_2 = 10^{-1} \div 10^{-2} \text{ с}^{-1}$. Для сорбционных групп с относительно медленной кинетикой скорость сорбции комплексных соединений определяется их проникновением внутрь частиц сорбента с коэффициентом внутренней диффузии $D = 10^{-7} \div 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ для Fe-органических соединений и $D = 10^{-10} \div 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$ для Са-органических соединений. Скорость диффузии соединений кальция с гуминовыми кислотами и емкость сорбции образцов почв по сравнению с ионными формами этого элемента возрастают в 2—3 раза. При этом карбонатность почвообразующих пород в значительной мере влияет на время установления сорбционного равновесия, скорость диффузии органических веществ и максимальную емкость сорбентов.

При изучении динамики сорбции Fe-органических комплексных соединений по профилю подзолистых почв с использованием изотопа ^{59}Fe выявлено увеличение их миграционной способности по мере уменьше-

Миграционная способность Fe-органических комплексов

Органические лиганды	ММ	Соотноше- ние С:Fe	Средний путь мигра- ции, см	R _f
Поверхностные воды:				
стационара «Белый Расть»:				
исходная смесь	1 200	1:1	1,0	0,04
фракция 1	5 600	1:3	1,5	0,06
» 2	580	1:1	2,0	0,08
стационара «Михайловское»:				
исходная смесь	2 300	1:1	1,5	0,06
фракция 1	4 000	1:1	1,0	0,04
» 2	400	1:1	2,5	0,11
Лизиметрический раствор:				
в подзолистой почве	2 400	1:1	1,0	0,06
в дерново-подзолистой почве			2,0	0,10
Водный экстракт:				
в подзолистой почве	4 800	1:1	1,0	0,07
в дерново-подзолистой почве			1,5	0,09
Фульвокислоты:				
исходная смесь	1 150	1:1	4,0	0,17
фракция 1	11 250	1:3	3,0	0,12
» 2	330	1:0,3	5,0	0,33

ния ММ органических лигандов (табл. 4). Применение радио-гель-хроматографии позволило установить перераспределение меченых ионов железа между фракциями, особенно в комплексах, образованных относительно низкомолекулярными фракциями. Сравнительно высокомолекулярные комплексы (ММ > 700) могут ограниченно мигрировать в почве, в меньшей степени подвергаясь трансформации и постепенно теряя свою подвижность. Важная роль в трансформации и миграции железа принадлежит фракциям органических веществ с ММ 700—800, образующим комплексы с $pK = 20-25$.

В результате исследований динамики сорбции Fe-органических комплексов в природных условиях обнаружена зависимость между их миграционной способностью и степенью гидроморфности исследуемых почв. Подвижность Fe-органических комплексов в почвах легкого механического состава лесных ландшафтов выше, чем в почвах тяжелого механического состава. Миграция меченого железа из состава органо-минеральных комплексов в значительной степени определяется составом и свойствами органических веществ, обладающих комплексообразующей способностью [2, 7].

В природных условиях под лесом при внесении препаратов Fe-органических комплексов под подстилку установлена максимальная подвижность ^{59}Fe из состава органо-минеральных соединений комплексной природы. Определение миграционной способности комплексных соединений железа, образованных лигандами с разными ММ, показало (табл. 5), что глубина проникновения меченого железа во многом зависит от ММ комплексов. Так, наибольшей миграционной способностью

Таблица 5

Подвижность железа в составе комплексов в подзолистых почвах (см за сезон)

Органические лиганды	Почвы легкого механического состава		Почвы тяжелого механического состава	
	автоморфные	гидроморфные	автоморфные	гидроморфные
Лимонная кислота	28,4	38,5	16,5	25,6
Фенол	13,8	22,4	13,8	18,7
Фульвокислоты:				
фракция с ММ < 700	11,9	20,7	10,4	13,2
» с ММ > 700	19,7	26,3	11,9	17,4

Параметры вертикального перемещения марганца (см за год) в 1980—1981 гг.

Параметр	Автоморфная почва		Гидроморфная почва	
	«Белый Раст»	«Вербилки»	«Белый Раст»	«Вербилки»
Вертикальное перемещение	4,5 3—6	6,5 5—8	6,0 5,7	8,3 7—10
Максимальное перемещение	10,0 8—12	15,0 12—16	12,0 9—14	20,5 19—22
Среднее вертикальное перемещение	61	80	75	95
R _f	0,07	0,08	0,08	0,09

Примечание. В числителе — средние результаты, в знаменателе — разброс данных.

обладают комплексы, образованные лимонной кислотой. Органо-минеральные соединения железа с фракцией фульвокислот ММ > 700 по миграционной способности значительно уступают комплексным соединениям, образованным фракцией фульвокислот с ММ < 700. При этом в почвах легкого механического состава их подвижность выше, чем в тяжелосуглинистых.

При повышении степени гидроморфности увеличивается также максимальное расстояние, на которое проникли меченые ионы железа по профилю подзолистых почв в составе комплексов, внесенных весной под подстилку. Водорастворимые органические лиганды оказывают

существенное влияние на передвижение марганца. По вымывающему действию органические вещества можно расположить в следующей последовательности: ЭДТА > фракция с ММ 11 200 > фракция ФК с ММ 320 > экстракт из листьев > органические вещества поверхностных вод > вода. Особое влияние на подвижность марганца оказывают фульвокислоты и ЭДТА. При этом действие фульвокислот в 3—5 раз выше, чем воды. Чередование анаэробных и аэробных условий приводит к увеличению подвижности ионов марганца в присутствии водорастворимых органических лигандов. В условиях лабораторного эксперимента наибольшей способностью к вертикальному перемещению обладает марганец, входящий в фульвокислотные комплексы, которые образованы фракцией с ММ 11 200. Миграционная способность исследуемых форм марганца в почвах легкого механического состава (стационар «Вербилки») в 1,5—2 раза выше, чем в почвах тяжелого механического состава (стационар «Белый Раст»). В процессе миграции

Таблица 7

Распределение ⁵⁴Mn и ¹⁴C по фракциям органического вещества (почва стационара «Белый Раст»)

Фракция	ММ	¹⁴ C		⁵⁴ Mn		⁵⁴ Mn / ¹⁴ C
		тыс. расп./мин	%	тыс. расп./мин	%	
Разрез 3						
A ₀ A ₁ , 0—2 см						
1	380	1,95	23,2	1,16	1,8	7,6
2	1300	1,02	13,0	0,56	0,9	
3	8500	2,58	30,7	24,64	38,8	
4	10000	2,86	33,1	37,22	58,5	
A ₁ , 4—5 см						
1	380	0,98	15,8	0,87	2,2	6,5
2	1300	0,80	12,9	0,82	2,0	
3	8500	2,93	47,3	27,43	68,6	
4	10000	1,49	24,0	10,87	27,2	
Разрез 1						
A ₀ A ₁ , 0—2 см						
1	380	2,90	12,7	2,95	1,7	7,4
2	1300	2,36	10,3	5,87	3,5	
3	8500	10,90	47,9	95,08	56,1	
4	10000	6,63	29,1	65,44	38,7	
A ₁ , 4—5 см						
1	380	0,82	11,2	1,49	2,9	6,8
2	1300	0,57	7,8	0,75	1,5	
3	8500	3,58	49,2	27,47	54,2	
4	10000	2,32	31,8	20,42	41,4	

происходят трансформационные преобразования Mn-органических комплексов. ^{54}Mn обнаруживается не только в составе Mn-фульватных комплексов, характеризующихся определенными значениями ММ, с которыми он был введен в колонку, но и в составе органо-минеральных соединений с другими молекулярно-массовыми параметрами. В натуральных условиях применение изотопа ^{54}Mn позволило установить, что средняя скорость миграции комплексов зависит от механического состава, степени гидроморфности и составляет 4,5—8,3 см/год. Как видно из табл. 6, значения R_f , рассчитанные на основании данных о перемещении воды, меченой изотопом хлор-36, в тех же условиях находятся в пределах 0,07—0,09.

С помощью радио-гель-хроматографии изучены особенности распределения марганца по всем молекулярно-массовым фракциям. Металл распределяется пропорционально содержанию углерода во фракциях. В условиях естественных биогеоценозов определены трансформационные изменения Mn-органических комплексов с двойной меткой по металлу и углероду. Относительное постоянство отношений $^{54}\text{Mn}:^{14}\text{C}$ показывает, что этот металл мигрирует в виде комплексов с органическими лигандами (табл. 7). При этом основная часть марганца остается связанной с высокомолекулярными фракциями ($\text{ММ} > 700$), так как устойчивость комплексных соединений с низкомолекулярными фракциями меньше, чем стабильность высокомолекулярных комплексов. Поведение Mn-органических соединений определяется, с одной стороны, прочностью связи металла с отдельными фракциями органического вещества, а также их свойствами, с другой — механическим составом почв, групповым и фракционным составом органических комплексных соединений.

Выводы

1. Для получения наиболее полной информации о комплексных соединениях необходимо проводить последовательное исследование их природы, состава и свойств с помощью нескольких методов. Системное изучение соединений этого класса предполагает определение функциональной нагрузки комплексов в процессах превращения вещества и энергии в почвах.

2. С помощью прямых методов, в том числе с использованием радиоактивных изотопов и лазерной флуометрии, установлена комплексная природа соединений железа, марганца и кальция с органическими лигандами почв.

3. В условиях натуральных стационарных исследований и широкого применения метода моделирования изучены состав и свойства комплексных соединений железа, марганца и кальция в подзолистых почвах.

4. Состав комплексов обусловлен химической природой металла и составом органических лигандов природных объектов. В изучаемых объектах обнаружено от 2 до 6 комплексных форм железа, от 2 до 5 марганца и 2 кальция, различающихся по ММ, сорбционной способности, прочности связи металла, оптическим и другим свойствам.

5. С помощью современных физико-химических методов определена высокая прочность связи ионов металлов с естественными комплексами. При использовании системы методов обнаружены группы комплексов железа и марганца с близкой устойчивостью (pK 2—3, 5—7, 20—23 и 27—28) и комплексные формы, характерные только для отдельных объектов и фракций.

6. Применение ионообменной хроматографии и метода изотопного обмена позволило установить, что ионы кальция образуют с фульвокислотами как простые гетерополярные соли, так и комплексные соединения. Емкость поглощения кальция фульвокислотами изменяется от 3,6 до 10,3 мг металла на 1 г фульвокислот. Комплексообразующая способность фульвокислот составляет 6—11 % к общей емкости и зависит от ММ фракций. По термодинамической устойчивости Са-фульватные комплексы значительно уступают соединениям железа с этими

гумусовыми лигандами и приближаются к Мп-фульватным комплексам.

7. Состав и свойства комплексных соединений зависят от особенностей природного и антропогенного почвообразования и служат важным диагностическим признаком эволюции и интенсивности сельскохозяйственного использования почв. Изучение состава, свойств и функций комплексов помогает глубже понять особенности процессов превращения, перемещения веществ и энергии в отдельных природных объектах и биосфере в целом.

8. Кинетика и статика сорбции комплексных соединений обусловлены их природой, а также составом и свойствами сорбентов. Время установления сорбционного равновесия для Са- и Fe-органических соединений изменяется от 4 до 24 ч. Кинетика сорбции Fe-органических комплексов после 30 мин взаимодействия определяется их проникновением внутрь частиц почв с $D=10^{-7} \div 10^{-11}$ см²/с, для Са-органических — $D=10^{-10} \div 10^{-12}$ см²/с. Скорость диффузии соединений кальция с гумусовыми кислотами и емкость сорбции в 2—3 раза выше, чем соединений кальция с ионными формами этого элемента.

9. Миграционная способность комплексных соединений характеризуется их термодинамической устойчивостью и зависит от свойств почвы. Прямыми методами с применением ⁵⁹Fe показана важная роль в трансформации и миграции Fe-органических соединений комплексов со средними параметрами ММ и констант устойчивости.

10. Использование ⁵⁴Mп позволило установить, что средняя скорость вертикальной миграции этого элемента изменяется от 4,5 до 8,5 см в год и определяется механическим составом и степенью гидроморфности исследуемых почв. Основные трансформационные изменения комплексов зависят от состава и свойств гумусовых веществ, а также от степени гидроморфности почв.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александрова Л. Н. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. — Л.: Наука, 1980. — 2. Карпухин А. И. Применение гелевой хроматографии в почвенных исследованиях. — М.: ТСХА, 1984. — 3. Карпухин А. И., Кауричев И. С., Чепурин Т. А. Кинетика и динамика сорбции железоорганических соединений подзолистыми почвами разного механического состава. — Изв. ТСХА, 1985, вып. 3, с. 98—103. — 4. Карпухин А. И., Платонов И. Г. Взаимодействие ионов кальция с молекулярно-массовыми фракциями фульвокислот. — В сб.: Современные процессы почвообразования и их регулирование в условиях интенсивного земледелия. — М.: ТСХА, 1985, с. 26—32. — 5. Карпухин А. И., Серегина И. Н. Кинетика образования органо-минеральных соединений железа. — В сб.: Органическое вещество и плодородие почв. — М.: ТСХА, 1983, с. 102—106. — 6. Карпухин А. И., Шестаков Е. И., Чепурин Т. А. Исследование миграции и трансформации железа в подзолистых почвах. — Докл. ТСХА, 1980, вып. 258, с. 49—54. — 7. Карпухин А. И., Шестаков Е. И., Шкарин Б. И. Методические особенности спектрофотометрических измерений абсолютной активности комплексных соединений марганца с двойной меткой по ⁵⁴Mп и ¹⁴C. — Изв. ТСХА, 1983, вып. 2, с. 96—99. — 8. Карпухин А. И., Юдин С. А., Гладков А. А. Миграция и трансформация железоорганических соединений в подзолистых почвах (модельные опыты с применением ⁵⁹Fe) — Изв. ТСХА, 1984, вып. 4, с. 82—87. — 9. Кауричев И. С., Карпухин А. И., Степанова Л. П. О природе водорастворимых железоорганических соединений почв таежной зоны. — Почвоведение, 1977, № 122, с. 10—19. — 10. Кауричев И. С., Карпухин А. И., Степанова Л. П. Водорастворимые железоорганические соединения почв таежно-лесной зоны. — В сб.: Проблемы почвоведения. — М.: Наука, 1978, с. 73—79. — 11. Кауричев И. С., Карпухин А. И., Степанова Л. П. Изучение состава и устойчивости водорастворимых железоорганических комплексов. — Почвоведение, 1979, № 2, с. 39—52. — 12. Левашкевич Г. А. О взаимодействии гумусовых кислот почв с полутормыми оксидами. — В сб.: Биохимические процессы в подзолистой почве. — Л.: Наука, 1979, с. 212—228. — 13. Орлов Д. С. Теоретические проблемы химии гумусовых веществ. — Итоги науки и техники ВИНТИ АН СССР. Сер. Почвоведение и агрохимия, 1979, вып. 2, с. 58—132. — 14. Степанов И. С. Органо-минеральные вещества почв. — Науч. тр. Почв. ин-та им. В. В. Докучаева, М., 1977. — 15. Magtall A. E., Calvin M. — Chemistry of metal chelate compounds. New York, Prentice-Hall, 1952. — 16. Schnitzer M. — Humic substances: chemistry and reactions. Soil. Org. Matter — Amsterdam e. a., 1978, p. 1—64. — 17. Schnitzer M., Khan S. U. — Soil Organic Matter. / Ed. Amsterdam e. a. Elsevier Sci. Publ. Co., 1978. — 18. Stevenson F. J. — Humus hemistri. Genesis — composition — reactions. Copyright, 1982, by John Wiley, Sons Inc.

Статья поступила 1 августа 1988 г.

SUMMARY

To obtain the most complete information about nature, composition and properties of complex compounds of soil organic substances with metal ions a system of physicochemical methods is proposed. Application of direct methods including radioactive isotopes and laser fluorometry allowed to establish complex nature of iron, manganese and potassium compounds with organic soil ligandas. Composition of elements was studied in natural stationary experiments under widely applied modeling technique.