

СОДЕРЖАНИЕ И СОСТАВ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ПРИРОДНЫХ ВОДАХ ЕВРОПЕЙСКОГО СЕВЕРА

И. М. ЯШИН, И. С. КАУРИЧЕВ, В. А. ЧЕРНИКОВ, А. И. КАРПУХИН,
П. А. РАДЖАБОВА

(Кафедры физической и коллоидной химии, почвоведения)

Представлены данные о содержании и составе водорастворимых органических веществ в поверхностных природных водах европейского Севера. Сведения получены при использовании методов адсорбционной колоночной хроматографии на активированном угле (с целью концентрирования водорастворимых органических веществ из разбавленных природных растворов и выделения группы собственно фульвосоединений) в сочетании с последующей распределительной колоночной гель-хроматографией, применяемой для фракционирования фульвосоединений и идентификации фракций по их молекулярным массам.

В почвенно-гидрогеохимической литературе явно недостаточно данных о природе, составе и свойствах водорастворимых органических веществ (ВОВ) основных типов поверхностных природных вод [9, 12, 14]. Подобные сведения весьма интересны и актуальны, поскольку они позволяют познать сложные и динамичные процессы взаимодействия, превращения и перераспределения ВОВ, гумуса и других форм биогенного органического вещества в пространственно-временном аспекте. Разные типы природных вод таежно-лесной зоны северного полушария Земли генетически взаимосвязаны, при этом они образуют характерные ландшафтно-гидрохимические ряды в пределах почвенных районов, провинций и т. д., начальными и конечными компонентами которых являются истоки крупных водных артерий и акватории конечной «разгрузки» рек — моря и океаны. Основными звеньями указанных рядов (например, в пределах территории Архангельской области) могут быть поверхностные и грунтовые (почвенные) воды ареалов развития почв подзолистого типа, ручьи, озера, болота, реки и, наконец, уникальные в почвенно-геохимическом отношении участки крупных рек — устьевые взморья и островные дельты, испытывающие на Севере периодическое нагонно-приливное влияние Белого и других морей [7].

Пути миграции ВОВ, а также продуктов выветривания и почвообразования от мест их формирования в биогеоценозах к территориям конечного сосредоточения аналогичны таковым пространственных водных потоков. Наличие ВОВ в природных водах, несмотря на низкие концентрации, приводит к заметному изменению свойств воды как растворителя. После контакта с почвами и живыми организмами в ландшафтах циркулируют не просто воды, а своеобразные активные растворы.

С какими же особенностями ВОВ связаны их важные почвенно-

геохимические функции? Во-первых, это коллоидно-химические свойства ВОВ: неоднородность природы и молекулярно-массового состава компонентов, зависящие от состояния веществ; асимметричность строения их структур (наличие разнообразных полярных групп: —ОН, —СООН, —NH₂, —NO₂, —SO₃H и т. д.— и неполярных гидрофобных радикалов), позволяющая одновременно взаимодействовать как с полярными твердыми поверхностями, так и с неполярными средами, а также обуславливающая самопроизвольную концентрацию на границах раздела фаз с образованием адсорбционных слоев со своеобразными геометрическими структурами; склонность к мицеллообразованию и агрегации в растворах, что обеспечивает, на наш взгляд, один из уровней начальной структурной организации молекул новообразованных ВОВ [1]. Во-вторых, универсальная комплексообразующая и буферная способность, обусловленная своеобразием структур ВОВ, в-третьих, компоненты ВОВ — низкомолекулярные алифатические, фенолкарбоновые, уроновые кислоты и аминокислоты, а также другие соединения — являются поверхностно-активными веществами (ПАВ). Даже в небольших количествах ПАВ, адсорбируясь на поверхности воды, заметно уменьшают поверхностное натяжение растворов (изменяя их свойства), в результате гидрофобные коллоиды почвы лучше смачиваются и становятся чрезвычайно податливыми к разнообразным химическим реакциям, протекающим в почвенных горизонтах. ВОВ обуславливают лиофилизацию поверхности ряда типоморфных минеральных лиофобных зольей почв — гидроксидов железа, алюминия, кремния в растворах, повышая порог их коагуляции и усиливая миграционную способность. Наконец, гидрофобные гумусовые соединения почвы, поглощая ПАВ, лиофилизируются и приобретают свойственную им физико-химическую активность, а также способность поэтапно перегруппировываться и обновляться [3]. В принципе, без этих «подготовительных» реакций гумусовые соединения почв становятся химически инертными и плохо смачиваются атмосферными осадками.

Изложенные факторы определяют исключительное разнообразие свойств ВОВ, специфичность микропроцессов современного почвообразования, особенности питания растений, миграцию химических элементов и т. д. Отсюда понятны актуальность и важность решения почвенно-геохимической проблемы генезиса и трансформации ВОВ в отдельных специфичных районах, в частности в таежных биогеоценозах европейского Севера. Вероятно, с указанных позиций можно будет рассматривать вопрос о коллоидно-химических основах экологии и охраны окружающей среды европейского Севера. В этой связи возрастает роль коллоидной химии как одной из фундаментальных наук, поскольку она позволяет обосновать названный круг вопросов методологически и теоретически.

Указанные выше положения в той или иной мере освещены исследователями [1, 5, 11, 12]. В то же время остаются недостаточно

изученными некоторые методические вопросы концентрирования ВОВ на сорбентах из разбавленных почвенно-грунтовых вод с последующим выделением групп ВОВ и фракций собственно фульвосоединений, а также практические аспекты генезиса ВОВ, касающиеся их состава в различных поверхностных природных водах таежно-лесной зоны. Эти вопросы и стали предметом нашего исследования.

В настоящей работе представлены экспериментальные данные о составе ВОВ природных вод Архангельской области, полученные при сочетании адсорбционной хроматографии на активированном угле и распределительной колоночной гель-хроматографии.

МЕТОДИКА

В качестве объектов исследования были выбраны поверхностные природные воды дельты р. Северной Двины и воды южной территории Архангельской области, приуроченные к двум контрастным почвенно-геохимическим провинциям — «Каргопольская сушь» (совхоз «Каргопольский»), где значительную площадь занимают дерново-карбонатные почвы, и Коношско-Няндомская конечной-моренная увалистая гряда с широким распространением болотных болотно-подзолистых и подзолистых почв на бескарбонатной морене и двучленных отложениях (в пределах колхоза «Восход» Няндомского района) [6]. Характеристика почвенного покрова и описание свойств почв островной дельты р. Северной Двины даны в работе [7].

Отбор речных и озерных проб воды проводили летом и осенью. Пробы воды в полевых условиях были профильтрованы через воронки с беззольным бумажным фильтром, а затем пропущены через сорбционные колонки с активированным углем «карболен» (сорбент малозольный, тонкопористый, исключительно емкий по отношению к ВОВ кислотной природы почвенных растворов и природных вод) [5, 6, 11, 14]. Использовали цилиндрические фильтры-воронки со стеклянным фильтром № 3. Высота и внутренний диаметр сорбционных колонок — соответственно 5,5 и 6,1 см, масса активированного угля — 25—30 г, высота рабочего слоя — 2,0—2,5 см, размер частиц — 0,05—0,25 мм, скорость фильтрации — 1,0—1,5 мл/мин.

В процессе динамической сорбции ВОВ на угле из изучаемых природных вод сорбировалось в среднем 81,5—90,0 % углерода ВОВ. Объем

профильтрованных природных вод составлял 2—15 л (в зависимости от их цветности: темноокрашенные болотные воды фильтровали в количестве 2—4 л, а светлоокрашенные озерные и речные — 8—15 л).

Сорбированные активированным углем ВОВ фракционировали на 2 разнокачественные группы органических соединений: вещества неспецифической природы (водацетоновый элюат) и собственно фульвосоединения — аммиачный элюат [5]. Для этого колонки с углем последовательно промывали 450—500 мл 90 % водного ацетона и водой (200—250 мл) до обесцвечивания фильтрата, а затем 2 % водным раствором NH_4OH (550—650 мл). Десорбция ВОВ с угля достигает 69—98 % в зависимости от природы органических соединений.

В последующем для исследований использовали не только водацетоновый, но и аммиачный элюат, т. е. группу собственно фульвосоединений. Этот раствор упаривали до объема 50—75 мл в вакуум-испарителе при температуре 35—40 °С и фильтровали через колонку с катионитом КУ-2 в H^+ -форме. Параметры колонок: диаметр — 0,8 см, длина — 25 см; масса воздушно-сухого катионита (до регенерации) в колонке — 12,0 г, высота рабочего слоя — 8,5—9,0 см, скорость фильтрации — 1,0—1,5 мл/мин. В процессе перевода фульвосоединений в кислоты часть их поглощается синтетической смолой (10,9—35,5 %). Регенерацию катионита осуществляли в динамических условиях, последовательно промывая катионит водными растворами 1 н. NaOH до обесцвечивания элюата, водой и 1 н. H_2SO_4 до отрицательной реакции на ионы Fe^{3+} с роданистым калием или аммонием.

Избыток сульфат-ионов элюировали водой и диагностировали с помощью реакции с раствором $BaCl_2$.

Значения pH растворов фульвокислот (ФК) после фильтрации через КУ-2 (H^+) варьировали в пределах 2,9—3,2. Полученный раствор ФК вновь упаривали в вакуум-испарителе при температуре 35—40 °С до 5 мл в целях достижения приемлемой концентрации углерода ФК (порядка 10 мг/мл) для их успешного фракционирования [3]. Пробы ФК (по 2,0—2,5 мл) хроматографировали при использовании системы гелей Г-10 и Г-50 [4]. Фракцию ФК, выходящую из колонки, заполненной гелем Г-10 (свободный объем V_0 — 27 мл), упаривали до 2,5 мл и фракционировали на геле Г-50. Таким образом, с помощью систематизированной гель-хроматографии был не только препаративно выделен ряд фракций ФК, но и определены их молекулярные массы (ММ), что имеет важное теоретическое и практическое значение, в частности при экологической диагностике природных вод [3, 11].

Оптическую плотность растворов ФК определяли на электрофотокориметре КФК-2-УХЛ-4,2 при длине волны 435 нм, а концентрацию органического углерода

да — по микрометоду Тюрина с использованием спектрофотометрирования. При расчете ММ исходили из того, что элюационный объем органического вещества, ММ которого находится в пределах разделения геля, является линейной функцией логарифма ММ данного органического соединения [3].

Такие параметры колонок, как, например, V_e (элюационный объем ФК природных вод), V_t , V_0 , а также K_d , определяли экспериментально, акцентируя внимание на качестве заполнения хроматографических колонок гелями Г-10 и Г-50.

При фракционировании группы ФК на гелях Г-10 и Г-50 использовали автоматический пробоотборник ПНР типа 301В.

Скорость потока растворов ФК на гелях Г-10 и Г-50 составляла соответственно 0,8—0,9 и 0,5 мл/мин. Для регенерации колонок с гелями Молсекта Г-10 и Г-50 применяли 0,1 н. водный раствор NaOH. Затем слои геля промывали водой до полного удаления щелочи. Гели декстрана Г-10 и Г-50 при хранении с антисептиком могут использоваться длительное время. Основные параметры хроматографических колонок и режимы их работы приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Характеристика использованных гелей и основные параметры хроматографирования группы фульвосоединений¹

Параметр	Г-10	Г-50
Пределы разделения органических веществ по ММ	0,7 · 10 ²	5,0 · 10 ² —10 ⁴

Количество H_2O на

1 г геля, мл	1,0 ± 0,1	5,0 ± 0,5
Высота слоя геля в колонках, см	17,5	25,0
Внутренний радиус колонок, см	1,10	0,95
V_t	66,5	70,9
V_i	33,3	35,5
V_0	27,0	28,0
V_g	6,2	7,4

П р и м е ч а н и е. Указанные объемы в мл.

Результаты

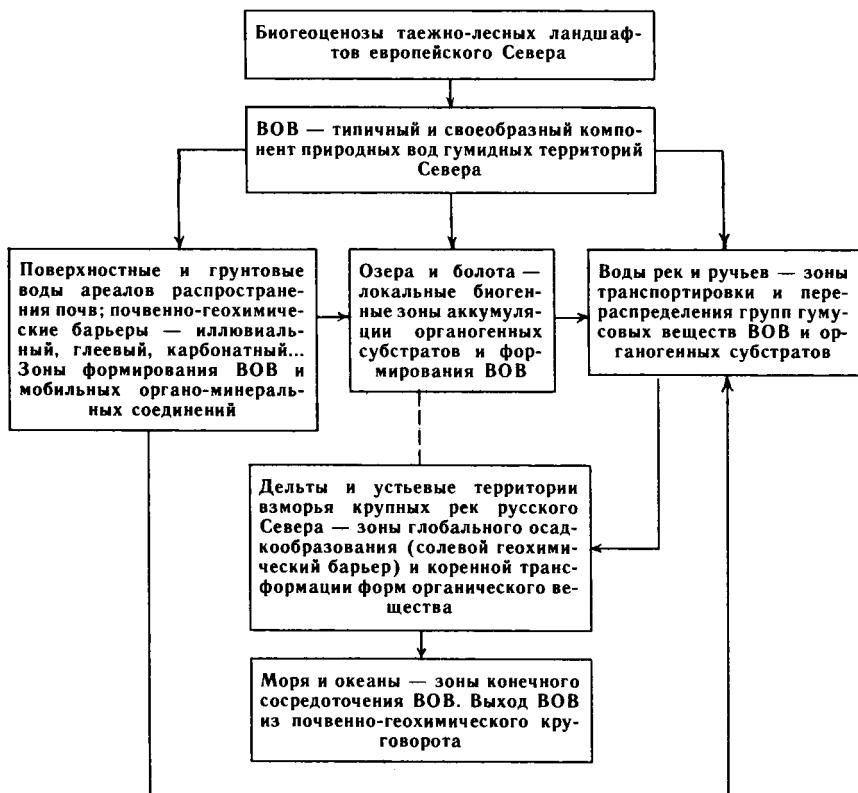
Ранее были изучены трансформация растительных остатков в подзолистых почвах и особенности формирования групп ВОВ в ландшафтах таежных биоценозов европейского Севера страны. В частности, отмечено, что благодаря динамизму образования и неоднородности состава, специфике свойств, устойчивой циркуляции в ландшафтах, ВОВ выполняют важную экологическую функцию в биоценозах, значение которой полностью не выявлено [6, 11].

¹ В экспериментальных исследованиях принимали участие студент А. Левин и старший лаборант Е. Галушко.

На основании полученных данных, а также сведений из литературы разработана принципиальная блок-схема трансформации растительных остатков, формирования и превращения групп ВОВ в поверхностных слоях подзолистых почв [14]. В этой схеме наименее обоснован блок геохимической миграции ВОВ [14, блок Г], поэтому мы попытались дополнить указанный блок имеющейся информацией о составе и гидрогеохимической миграции ВОВ с учетом почвенно-географического подхода (блок-схема).

Научные изыскания, проводимые в Тимирязевской сельскохозяйственной академии, а также исследования других авторов свидетельствуют о высокой мобилизационной способности и миграционной активности ВОВ в ландшафтах Русской равнины [4—6, 10, 11]. Отмеченные особенности ВОВ зависят как от общих биоклиматических условий территории, структуры почвенного покрова и характера использования почв, так и от индивидуальных черт ландшафта — специфики насаждений, запаса и состава лесных подстилок, темпа и направленности их трансформации, а также своеобразия

Блок-схема почвенно-гидрогеохимической миграции ВОВ в ландшафтах таежно-лесной зоны европейского Севера страны



зия разноориентированных процессов миграции новообразованных групп ВОВ [3, 14, 15].

Сформировавшись в таежных биоценозах, ВОВ претерпевают многообразные физико-химические и биологические превращения прежде всего при миграции в почвенном профиле, что в конечном счете и определяет их состав и свойства в поверхностных природных водах европейского Севера [11]. При этом для каждого почвенно-биогеохимического ландшафта (например, для территории болотных почв, лесных водораздельных массивов, отличающихся исключительно высокой вариабельностью в пространстве элементарных почвенных структур) свойственны собственный неповторимый генезис и специфика современного развития. В итоге функционирования таежных биоценозов происходят многообразные процессы превращения как консервативных (устойчивых), так и мобильных форм органических соединений, в результате в природных водах обнаруживаются различные группы ВОВ. Например, в лесных биоценозах с подзолистыми почвами на юге Архангельской области внутрпочвенная вертикально-нисходящая миграция ВОВ, с одной стороны, заметно ослабевает вследствие сорбционных и хроматографических процессов (поглощение и перераспределение ВОВ между жидкой и твердой фазами генетических горизонтов почв), а с другой — усиливается за счет бокового нисходящего внутрпочвенного потока гравитационной влаги. Периодичность и сезонный характер процессов мобилизации ВОВ из растительных остатков и органического вещества самой почвы и последующая разнонаправленная миграция играют важную роль в современном развитии почв подзолистого типа. Эти явления, циклично повторяясь, наряду с вертикально-восходящим потоком могут существенно влиять на биологическую активность и жизнедеятельность компонентов биоценозов.

Вертикально-восходящий (капиллярно-диффузионный) поток ВОВ по масштабу весьма значителен и в определенной мере может рассматриваться как реальный (физический) фактор, компенсирующий элювиальный поток этих веществ в подзолистых почвах [14]. Внутрпрофильная миграция ВОВ в подзолистых почвах сопровождается не только их поглощением химическими соединениями, изменением состава, свойств, но и активным взаимодействием компонентов ВОВ кислотной природы с минералами и органическим веществом. В конечном итоге формируются новообразованные группы ВОВ, обновляются гумусовые соединения, а в почвенных и лизиметрических водах появляются различные по природе и свойствам органо-минеральные соединения, т. е. продукты современного почвообразования [3, 11].

Динамика состава и свойств ВОВ природных вод в значительной мере определяется природой трансформируемых органогенных субстратов и характером превращений растительных остатков в почвах подзолистого типа. В частности, результаты модельного опыта, в котором компостировали растительные остатки, показали,

что при длительном настаивании в воде лесных подстилок весеннего и осеннего сроков отбора формировались разнокачественные по составу и свойствам ВОВ (табл. 2). Из растительных остатков лесной подстилки весеннего срока отбора в раствор мобилизовывались ВОВ, в состав которых входили органические вещества специфической и индивидуальной природы (практически в равных количествах). В то же время из лесной подстилки, отобранной осенью (после активного периода вегетации), в растворимое состояние мобилизовались преимущественно специфические органические компоненты — фульвосоединения.

Другим важным источником ВОВ в таежных биоценозах являются жидкие углеродсодержащие продукты жизнедеятельности разнообразных живых организмов. Именно благодаря функционированию и взаимовлиянию различных групп живых организмов (высшей древесно-кустарниковой растительности, различных видов кустарничков — брусники, черники и т. д., мхов, лишайников, а также почвенных животных, грибной микрофлоры и бактерий) в жидкую фазу почвы и поверхностные природные воды постоянно продуцируются разнообразные по составу, свойствам и растворимости органические и органо-минеральные соединения, выделяемые корневыми системами и другими вегетативными органами.

В циклах водной миграции внутри почвы, при движении с поверхностным стоком воды и в реакциях сосаждения с металлами ВОВ дифференцируются прежде всего по ММ, приобретая экологическую и термодинамическую устойчивость, становясь ха-

Таблица 2

Количество и состав ВОВ, мобилизованных в лабораторном опыте из органогенных субстратов при настаивании в воде (подзона средней тайги, Няндомский стационар, разр. 25)*

Органогенный субстрат	рН _{нск} раствора ВОВ	С _{общ} ВОВ в исходном растворе, мг/л	Сорбция ВОВ на активном угле, %	Состав ВОВ, % С _{общ} в растворе		Десорбция ВОВ с угля, %
				водоацетоновый элюат	аммиачный элюат	
Свежая кора (слои пробки и луба):						
ели	4,80	1001,5	69,2	52,3	11,1	63,4
сосны	4,55	1118,5	64,9	81,9	9,1	91,0
Древесные опилки и стружки смешанных пород	6,10	60,8	73,0	68,8	23,9	92,7
Лесная подстилка (А ₀ ^{тп} , 3—9 см), отобранная в 1987 г.:						
во 2-й декаде мая	2,31	126,4	98,2	49,1	49,6	98,7
во 2-й декаде сентября	3,10	93,6	94,5	20,1	78,3	98,4

* Органогенные субстраты массой 75—150 г заливали 1 л воды (в стеклянных банках с притертыми пробками) и настаивали в темноте 320 сут при температуре 20 °С. Полученные растворы ВОВ были профильтрованы через воронку с беззольным бумажным фильтром и фракционированы на активном угле (масса 40—50 г.)

рактерным биохимическим компонентом ручьев, рек и озер [2, 9, 10, 13].

Своеобразным источником ВОВ лесных биоценозов таежно-лесной зоны является их мобилизация из вегетативных органов растений, в частности из коры деревьев и кустарников, а также из живых листьев во время стекания по ним атмосферных осадков. Эта положительная статья педогенного баланса ВОВ наряду с корневыми выделениями весьма существенна [14]. Кроме прямых наблюдений за масштабом данного явления нами были диагностированы морфологические признаки почв подзолистого типа на участках вывала спелого елового древостоя в подзоне средней тайги (Няндомский стационар). Установлено, что в местах вывалов елей на сильноподзолистых почвах по сравнению с участками в «окнах» между деревьями мощность элювиального горизонта максимальна и варьирует в пределах 49—62 см. Характерно, что мощность горизонта A_2 ближе к периметру бывшей кроны ели резко уменьшается.

Таким образом, отмеченные потоки ВОВ наряду с биологическими играют определенную роль как в локальной интенсификации современных процессов почвообразования, так и в формировании типичных контрастных структур почвенного покрова таежно-лесной зоны.

Исходя из этого, в серии модельных опытов были изучены особенности мобилизации и состав ВОВ, поступающих из свежей коры ели и сосны в раствор. ВОВ, формирующиеся, например, из свежей коры ели (пробкового слоя и луба), отличаются своеобразным составом и свойствами. Новообразованные ВОВ не только слабо поглощались даже таким емким и активным по отношению к компонентам ВОВ поглотителем, каким является активированный уголь (сорбция составляла около 70 %), но и очень прочно удерживались этим сорбентом. Тщательная десорбция ВОВ с угля привела к вытеснению лишь 63,4 % углерода ВОВ к сорбированной массе. Подобное поведение типичного для органических соединений полифенольного характера отмечалось нами и при изучении процессов сорбции — десорбции ВОВ из различных субстратов на угле и оксиде алюминия [5].

Результаты проведенных исследований имеют определенное практическое значение в связи с решением, в частности в Архангельской области, проблемы утилизации отходов деревоперерабатывающей промышленности (коры, опилок, лигнина, хвои и т. д.) и их использования в качестве основных компонентов органических удобрений. На наш взгляд, применение, например, корокопостов без соответствующих добавок (способных нейтрализовать органические соединения с кислотными свойствами) на пахотных подзолистых почвах европейского Севера может интенсифицировать естественный процесс подзолообразования, характерной чертой которого является кислая реакция среды по всему почвенному профилю. Это положение основывается на данных модельных полевых и лабораторных опытов по компостированию разных субстратов. Нами было

установлено, что трансформация высокомолекулярных органических соединений свежей коры ели и сосны (лигнина, целлюлозы, пектиновых веществ, смол и т. д.) в условиях сезонного избыточного увлажнения приводит к формированию значительных масс ВОВ с ярко выраженными кислотными свойствами. Новообразованные из коры хвойных пород ВОВ будут активизировать выщелачивание кальция и других элементов питания из верхних генетических горизонтов пахотных подзолистых почв, а также интенсифицировать процессы выветривания почвенных минералов, что отрицательно скажется на почвенном плодородии.

Изучение процессов мобилизации ВОВ из древесных растительных остатков позволило критически оценить, например, транспортировку леса водным путем (сплав древесины по рекам). Помимо общеизвестных негативных сторон этого масштабного антропогенного явления, следует отметить, что ВОВ, активно мобилизуемые в речные воды из коры и древесины лесосплава, энергично поглощают растворенный в воде молекулярный кислород (поскольку рассматриваемые компоненты ВОВ являются эффективными восстановителями), поэтому рыба и другие живые организмы (особенно в зимний период) нередко испытывают кислородное голодание и гибнут. Ухудшаются также вкусовые качества воды.

Поверхностным водам южной территории Архангельской области (озера Лача и Боровое, рр. Онега и Нименьга) свойственны незначительная величина сухого остатка (0,047—0,228 г/л), заметное варьирование содержания общего углерода ВОВ (7,7—34,0 мг/л) и неоднозначные значения рН. Воды р. Нименьги имеют слабокислую реакцию среды (рН 5,4—5,7), ибо они подпитываются верховыми и переходными болотами. В условиях близкого залегания карбонатных почвообразующих и коренных пород (р. Онега, озеро Лача) поверхностные воды отличаются нейтральной и близкой к нейтральной реакцией среды. Состав ВОВ исследуемых вод также неодинаков: заметно его варьирование в пространственно-временном аспекте. В озерах состав ВОВ преимущественно фульватный. В ручьях и реках, протекающих в карбонатных породах, формируются ВОВ без ярко выраженного доминирования специфической или индивидуальной группы ВОВ. Не исключено, что равновесие между названными группами ВОВ в этих водах поддерживается щелочно-земельными катионами, Ca^{2+} и Mg^{2+} (табл. 3).

В составе ВОВ грунтовых вод осушаемых торфяников преобладают органические соединения индивидуальной природы, что, по-видимому, связано с особенностями трансформации и природой трансформируемых органогенных субстратов при длительном затоплении.

Сравнительное изучение состава ВОВ поверхностных природных вод Русского Севера и юго-запада Подмосковья (учхоз ТСХА «Михайловское») показало, что в составе ВОВ почвенно-грунтовых вод Подмосковья на территории распространения лесных подзолистых и дерново-подзолистых среднесуглинистых почв отмечено домини-

Т а б л и ц а 3

Содержание и состав ВОВ некоторых типов природных вод подзон северной, средней и южной тайги европейской части страны

Природные воды, географическая привязка	Сухой остаток, г/л	С _{общ} ВОВ в исходной воде, мг/л	рН _{исх} воды	Состав ВОВ, % С _{общ} в воде		Соотношение масс специфических и неспецифических групп ВОВ
				водо-ацетоновый элюат	аммиачный элюат	
Архангельская область						
<i>Подзона северной тайги</i>						
Река Пинега (близ д. Ваймуша, Карпогорский район), 18/VIII—89 г.	0,183	17,1	6,52	50,8	20,8	0,41
Болотные воды из верхового торфяника (2 км от Карпогоры), 8/IX—89 г.	0,253	117,5	4,35	41,7	18,3	0,44
Позднеосенняя верховодка (лес, водораздел, стационар Холмогоры), 14/XI—89 г.	0,087	53,9	3,80	Не опр.		
<i>Подзона средней тайги</i>						
Река Онега (у д. Андроновской, совхоз «Каргопольский»)	0,228 0,164	19,5 18,2	7,40 7,60	48,9 34,6	39,9 48,9	0,82 1,41
Оз Боровое (у д. Андреевской, Няндомский район)	0,047	7,7	6,40	37,7	60,3	1,60
Река Нименьга (у д. Конды, Няндомский район)	0,100 0,081	34,0 14,9	5,40 5,75	39,7 11,3	46,8 67,8	1,18 6,00
Оз Лача (3 км от истока р. Онеги, совхоз «Каргопольский»)	0,092	30,8	6,85	42,2	54,1	1,28
Грунтовые воды с глубины 1,1 м низинных торфяников, мелиоративный массив «Егрома» (колхоз «Восход», Няндомский район)	0,424	21,0	5,10	72,7	19,3	0,27
Позднеосенняя верховодка в еловом лесу, разр. 25 (Няндомский стационар), 12/XI—89 г.	0,115	93,0	5,95	Не опр.		
Московская область						
<i>Подзона южной тайги</i>						
(стационар в учхозе ТСХА «Михайловское»)						
Грунтовые воды с глубины: 0,55 м дерново-подзолистых почв в смешанном лесу. Разр. 6 (отбор проб воды 15/V—87 г.)	0,031	22,3	6,30	25,4	59,1	2,33
0,85 м подзолистых почв в еловом лесу. Разр. 7 (31/X—89 г.)	0,203	68,5	5,80	Не опр.		
Примечание. Пробы воды отбирали в 1—3-й декадах 1987 г. (числитель), 3-й декаде августа и 2-й декаде сентября 1987 и 1988 г. (знаменатель).						

рование фульвосоединений. Преимущественно фульватный состав ВОВ (главным образом в минеральных горизонтах почв) связан с их перегруппировкой в процессе вертикальной нисходящей миграции. Он назван нами педогенным сорбционно-каталитическим механизмом формирования фульвосоединений в подзолистых почвах. В рассматриваемом процессе не исключено каталитическое дейст-

вие металлоорганических комплексов, коллоидных форм гидроксидов Si, Fe, Al и других почвенных соединений [11, 14]. Следовательно, в биогеоценозах, в частности в почвах подзолистого типа, происходят не только формирование различных по генезису групп ВОВ, но и их перегруппировка в пространственно-временном аспекте с образованием новых мобильных органических продуктов (вероятно, преимущественно фульвокислотного характера), являющихся производными конкретных процессов почвообразования. С вертикальным нисходящим током воды ВОВ фильтруются через толщи почв, почвообразующие и подстилающие породы, попадая в современную кору выветривания. Почвенно-грунтовые воды могут затем вновь выходить на дневную поверхность, подпитывая ручьи, реки и озера ледникового происхождения [2, 13].

При передвижении речной воды содержание и состав ВОВ изменяются в пространстве и во времени. Сказывается присутствие в речных водах взвешенного материала (продуктов эрозии почв), аллохтонного органического вещества, а также различных солей [9, 10, 12].

Состав ВОВ воды в зоне устья северных рек, нередко с хорошо развитыми островными дельтами, по сравнению с районами нижнего и среднего течений видоизменяется еще более существенно [2]. Например, в зоне приморско-устьевое геохимического барьера химические компоненты речных вод испытывают устойчивое и активное влияние со стороны концентрированных солевых растворов — морских вод [9]. Во время периодических приливных и нагонных течений соленые морские воды способствуют эффективной электролитической коагуляции речных взвесей и формированию наилка [7]. Таким образом сформировались многочисленные острова дельты Северной Двины с плодородными аллювиальными почвами. Исследования показали, что в устьевой зоне р. Северной Двины реакция среды природных вод сдвигается в нейтральный и слабощелочной интервал, усиливаются цветность и мутность воды, более динамичными (прилив—отлив) становятся величины сухого остатка и содержание растворенных органических веществ (табл. 4 и 5). При этом наибольшее количество ВОВ в воде островной дельты реки содержится в осенний период, когда происходят активное промачивание профилей почв подзолистого типа на водоразделах и террасах атмосферными осадками и вынос в поверхностные воды части педогенного органического вещества. Его мобильные формы в природных и почвенных водах дифференцируются, например, по устойчивости к осаждению с образованием групп и фракций, различающихся по ММ, активности взаимодействия с металлами и т. д. В то же время компоненты ВОВ также находятся в контакте с аллохтонными взвесями, высокодисперсными (коллоидными) и истинно растворимыми высокомолекулярными органическими соединениями, а также с различными минеральными коллоидами, например с гидроксидами железа, алюминия и кремния, что, безусловно, влияет на состав, свойства и поведение ВОВ. Следова-

тельно, неоднозначные процессы превращения групп ВОВ после поступления из биоценозов в природные воды предопределяют необходимость разработки методик изучения состава и свойств ВОВ с учетом специфики разных стадий их трансформации [14]. В самом деле, органические вещества индивидуальной природы в профилях почв подзолистого типа представлены, по-видимому, преимущественно продуктами фотосинтетической деятельности растений. В то же время в природных водах неспецифические органические вещества могут быть и фрагментами деструкции как собственно фульвосоединений, так и аллохтонного органического вещества.

Научные исследования состава и свойств ВОВ почвенных природных вод — верховодки, лизиметрических и грунтовых — в ареалах распространения почв подзолистого типа в пределах контрастных биоклиматических зон и провинций европейского Севера, в частности в Тимирязевской сельскохозяйственной академии, были начаты в 60-х годах [3—6, 11]. Они базировались на разработке и внедрении в аналитическую практику хроматографических методов анализа, совмещенных с методом радио-

Таблица 4

Содержание и состав ВОВ природных вод островной дельты р. Северной Двины и устья вое взморья (северная тайга)

Географическая привязка, тип вод	Сухой остаток, г/л	рН	Собщ в исходной воде, мг/л	Состав ВОВ, % Собщ в воде	
				Неспеци- фические вещества	Фульво- соеди- нения
Прибрежная (болотистая) зона взморья дельты р. Северной Дви- ны (у пос. Лапоминка, отлив — 30/V—89 г.)	Не опр.	7,85	43,8	48,8	32,6
Аллювиальная зона дельты р. Се- верной Двины (у о. Пустошь):					
отлив	0,234	7,80	16,5	37,6	62,4
	0,208	7,55	42,8	33,4	66,6
прилив	0,372	7,95	12,7	38,1	61,9
	0,319	7,60	36,7	44,0	56,0
воды, отобранные 14/V—89 г. в от- лив (числитель) и прилив (знаме- натель)	0,256	7,35	31,7	47,1	40,2
	0,283	7,45	17,1	30,6	38,6
Вода из р. Северной Двины близ г. Холмогоры (отлив):					
отбор 25/V—89 г.	0,189	6,55	14,6	44,3	54,3
отбор 15/VII—88 г.	0,166	6,80	15,9	42,7	57,3
Оз. Святое на Соловецком Архипе- лаге (о. Соловецкий), 24/VIII—89 г.	0,053	7,50	14,7	38,7	38,1
Морская вода близ о. Соловецкий (запад Белого моря), 26/VIII—89 г.	30,43	8,25		Не опр.	

Примечание. Пробы воды отбирали в отлив в 1—3-й декадах июня 1987 г. (числитель) и в прилив во 2-й декаде сентября 1987 г. (знаменатель).

Таблица 5

Солевой состав поверхностных вод островной дельты р. Северной Двины и водной вытяжки из аллювиальных (пойменных) слоистых почв

Место отбора проб воды, геонетический горизонт, глубина отбора образцов, см	pH	Сумма водорастворимых солей*	Щелочность общая в HCO_3^- **	Cl^-	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	Сумма*** ток-сич-ных солей, %	Сухой остаток, г/л****
<i>Природные воды</i>										
Двинская губа (вблизи приморских островов Лайда—Голец), проба отобрана в январе (отлив)	7,8	9846,8	141,52	5502,5	1753,82	262,00	411,00	1776,0	7,4	23,940
		318,51	2,32	155,52	36,51	13,08	33,82	77,26		
Река Сев. Двина в районе г. Архангельска* (Солмбала), проба отобрана в январе (отлив)	7,7	221,1	65,39	81,65	41,14	28,00	4,86	0,028	0,0	0,256
		6,00	1,07	2,30	0,85	1,39	0,39	0,00		
Река Сев. Двина (вблизи Архангельского буржажного комбината), проба отобрана в январе (отлив)	7,9	225,3	97,60	35,50	46,08	40,00	6,08	Нет	0,0	0,224
		7,34	1,59	1,00	0,96	3,29	0,50			
Водная вытяжка из пойменной слоистой дерново-глеевой легкосуглинистой почвы на аллювиально-морских отложениях (разр. 254. Совхоз «Приморский», о. Тиноватик)										
A_{\perp} , 5—9	4,7	1,43	0,08	0,15	0,50	0,15	0,05	0,50	0,03	0,105
II_{\perp} , 9—16	5,4	1,27	0,09	0,10	0,75	0,18	0,05	0,10	0,01	0,094
$III(G)$, 17—27	6,1	1,73	0,07	0,12	1,00	0,15	0,06	0,33	0,02	0,108
IV_g , 30—40	5,9	1,74	0,12	0,18	0,68	0,22	0,08	0,46	0,04	0,161
V , 90—100	5,8	1,26	0,04	0,11	0,54	0,20	0,09	0,28	0,02	0,129

* Числитель — мг на 1 кг воды, знаменатель — мг-экв на 1 кг воды.

** Химический состав водной вытяжки — мг-экв/100 г (образцы отобраны в июне).

*** Содержание токсичных солей (X) рассчитывали по эмпирической формуле: $X = \text{Na}^+ + \text{Mg}^{2+} / 15$.

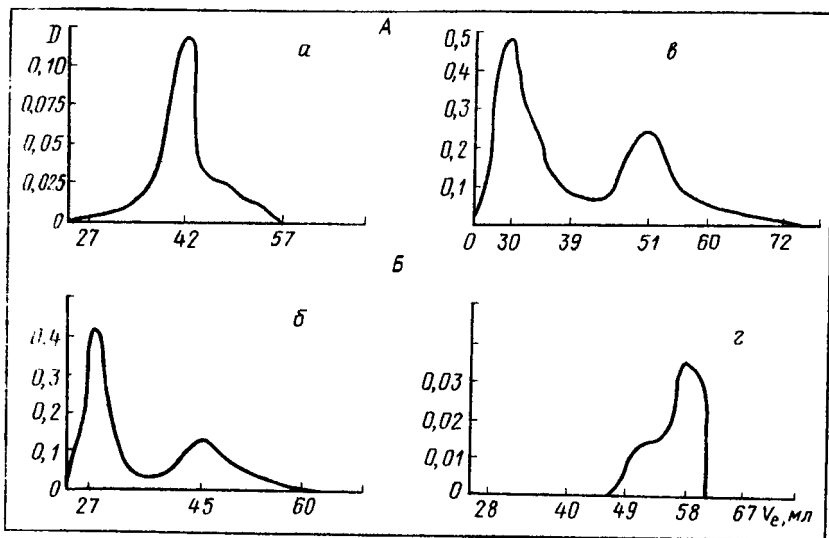
**** Щелочность в форме CO_3^{2-} не обнаружена.

активных индикаторов: наряду с подбором доступных и эффективных поглотителей (сорбентов) для сорбции, концентрирования и фракционирования ВОВ из природных растворов использовали активные и нетоксичные элюенты, а также подбирали оптимальные режимы десорбции (при варьировании скорости потока, массы сорбентов, концентрации ВОВ). В принципе, обрабатывалась технология хроматографического фракционирования ВОВ на активированном угле, окиси алюминия и гелях декстрана Г-10, Г-25 и Г-50 [3—5]. Было установлено, например, что при фракциониро-

вании ВОВ исходных природных вод часть низкомолекулярных органических веществ прочно сорбируется матрицей геля (Г-10) и в связи с этим не элюируется из сорбционной колонки растворителем (водой). Компоненты с большими ММ или совсем не проникают в поры, или, имея меньшую диффундирующую активность, частично проникают в крупные поры гранул геля и в основном выходят со свободным объемом (V_0). Что касается ВОВ грунтовых вод Белого Раста (Дмитровский район Московской области), то доля низкомолекулярных органических веществ, сорбированных в верхней части колонки с гелем Г-10, составила 24,1 % [11]. Поэтому в последующем при решении задачи фракционирования ВОВ, препаративного выделения и идентификации фракций собственно фульвосоединений (ФС)² из природных вод, чтобы «освободиться» от наиболее низкомолекулярных органических компонентов, использовали метод адсорбционной хроматографии на активированном угле марки «карболен» — очень чистом в химическом отношении и емком гидрофобном сорбенте по отношению к ВОВ. Однако анализ накопленного нами фактического материала показывает, что подобный подход не всегда эффективен. Если в природных водах группы ВОВ были в той или иной мере исходно дифференцированы по составу, то рекомендуемая методика дает положительные результаты. Если же в природных водах содержатся преимущественно низкомолекулярные органические соединения, близкие по составу и свойствам ($MM \leq 700 \div 1500$), то при хроматографировании на угле не удается полностью освободиться от сопутствующих неспецифических органических продуктов, в результате чего часть компонентов ВОВ с наиболее низкими ММ сорбируется гранулами геля Г-10 (рисунок). Так, при фракционировании группы ФС вод р. Онеги на геле Г-10 в самом верхнем его слое поглощалось 26,0 % углерода низкомолекулярных органических веществ (табл. 6).

Очевидно, в рассматриваемых процессах определенную роль могут играть как формы и состояния групп ВОВ в природных водах, так и их соотношение с мобильными формами органо-минеральных соединений. В частности, предельно низкие значения ММ ФК в водах р. Онеги, вероятно, обусловлены общей почвенной и гидрогеохимической обстановкой, характерной для территории так называемой Каргопольской суши: близким залеганием к дневной поверхности (0,6—0,85 м) карбонатных почвообразующих пород, насыщенностью почв щелочноземельными основаниями, высокой концентрацией ионов Ca^{2+} в почвенных и природных водах [2, 9]. В этих условиях роль ионов Ca^{2+} в процессах дифференциации и осаждения групп ВОВ в поверхностных природных водах становится ведущей. В результате взаимодействия ионов Ca^{2+} (ионов-коагуляторов) с гумусовыми соединениями природных вод органические вещества со средней и большой ММ (в том числе отрицательно заря-

² ФС рассматриваются как совокупность кислот и солей.



Результаты систематизированной гелевой хроматографии группы ФК, выделенных из природных вод Архангельской области (гель-хроматограммы ФК: А — на колонках с гелем Г-10; Б — на колонках Г-50).

а — воды р. Онеги; б — воды р. Нименьги; в — воды оз. Лача; г — воды р. Нименьги.

Таблица 6
Молекулярные массы ФК поверхностных природных вод Архангельской области

Показатель	Р. Нименьга		Р. Онега		Оз. Лача
Марки геля «Молселект»	Г-10	Г-50	Г-10	Г-10	Г-10
Количество фракций ФК	1	2	1	1	2
ММ фракций ФК, рассчитанные по калибровочным графикам эталонных органических веществ	300	900	330	200	600
Количество С по фракциям ФК, % к С _{общ}	43,9	56,1	74,0*	42,5	57,5
lg ММ	2,48	2,95	2,52	2,30	2,78
V _е , мл	45,0	58,0	42,0	51,0	30,0
V ₀ /V _е	0,60	0,48	0,64	0,53	0,93
K _d	0,54	0,82	0,45	0,82	0,10

* Остальная часть органических веществ (низкомолекулярная фракция) ФК поглощалась гелем в верхней части колонки.

женные почвенные взвеси, коллоиды и т. д.) коагулируют и постепенно выпадают в осадок, образуя на верхних поверхностях обломков коренных карбонатных пород русла р. Онеги бурые аморфные пленки (мощностью ~1,5 мм и более). В природных водах концентрируются наиболее агрегативно устойчивые фракции ФС и неспецифических органических веществ с весьма небольшими ММ. Указанные группы ВОВ находятся, очевидно, в состоянии равновесия.

1. При использовании методов адсорбционной хроматографии на активированном угле в сочетании с распределительной колоночной гель-хроматографией (на гелях декстрана «Молселэкт» Г-10 и Г-50) были определены состав и ММ фракций ФК природных поверхностных вод юга Архангельской области.

2. Предварительное концентрирование ВОВ природных вод на активированном угле и последующее удаление из их состава группы индивидуальных органических веществ позволили более точно диагностировать состав и ММ выделенных фракций ФС.

3. Состав ВОВ поверхностных природных вод юга Архангельской области заметно варьирует по сезонам года и зависит от структуры почвенного покрова водосборных территорий, а также характера использования почв.

4. Длительное компостирование свежих органогенных субстратов в условиях избыточного увлажнения (например, коры, лесной подстилки) способствует мобилизации в раствор больших количеств ВОВ, а в их составе, как правило, доминируют неспецифические органические соединения кислотной природы. Из гумифицированных органогенных субстратов в процессе анаэробного компостирования формируются преимущественно вещества фульватного характера.

5. В составе ВОВ природных вод, в частности вод рек, протекающих в коренных карбонатных породах, преобладают низкомолекулярные фракции ФС.

6. Процессы почвенно-геохимической миграции ВОВ играют своеобразную роль в биогеохимическом круговороте углеродсодержащих органических веществ на территории европейского Севера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Варшал Г. М., Инцкирвели Л. Н., Сироткина И. С. и др. Об ассоциации фульвокислот в водных растворах.— *Геохимия*, 1975, № 10, с. 1581—1584.— 2. Гидрографические характеристики речных бассейнов европейской территории СССР.— *Л.: Гидрометеиздат*, 1971.— 3. Карпухин А. И. Методические указания для практического применения гель-хроматографии в почвенных исследованиях.— *М.: ТСХА*, 1984.— 4. Карпухин А. И., Фокин А. Д. Применение гелевой хроматографии для определения молекулярной массы фульвокислот.— *Изв. ТСХА*, 1970, вып. 5, с. 131—136.— 5. Кауричев И. С., Яшин И. М. Фракционирование водорастворимых органических веществ растительных остатков методом адсорбционной хроматографии на угле.—

Изв. ТСХА, 1973, вып. 1, с. 122—128.— 6. 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.— 7. Кашенко В. С., Яшин И. М., Бенидовский А. А. и др. Засоленные почвы дельты Северной Двины.— *Изв. ТСХА*, 1981, вып. 1, с. 85—92.— 8. Ковда В. А. Происхождение и режим засоленных почв. Т. 1.— *М.: Изд-во АН СССР*, 1946.— 9. Симонов А. И. Гидрология и гидрохимия устьевого взморья.— *М.: Гидрометеиздат*, 1964.— 10. Скопинцев Б. А. Органическое вещество в природных водах (водный гумус).— *Тр. ГОИН*, 1950, вып. 17, № 29.— 11. Фокин А. Д., Аргунова В. А., Кауричев И. С., Яшин И. М. Состав органического вещества, состояние полудторных окислов и фосфатов в водах,

дренирующих подзолистые почвы.— Изв. ТСХА, 1973, вып. 2, с. 99—105.— 12. Фотиев А. В. О природе гумусовых веществ воды.— Докл. АН СССР, 1968, т. 179, № 2, с. 443—446.— 13. Фюрон Р. Проблемы воды на земном шаре.— Л.: Гидрометеоздат, 1966.— 14. Яшин И. М., Кауричев И. С. Превращение раститель-

ных остатков и формирование групп гумусовых соединений в подзолистых почвах таежных биоценозов Русской равнины.— Изв. ТСХА, 1989, вып. 4, с. 42—53.— 15. Schnitzer M., Desjardins J. G.— Soil. Sci. Soc. of Amer. Soc., 1962, vol. 26, N 4.

Статья поступила 25 августа 1989 г.

SUMMARY

Data on the amount and composition of water-soluble organic substances in surface natural water of European North are presented. The information is obtained using the technique of absorption column chromatography on activated charcoal in order to concentrate water-soluble organic substances from diluted natural solutions and to isolate the group of true fulvocompounds combined with subsequent distributive column gel-chromatography applied for fractionation of fulvocompounds and identification of the fractions by their molecular weights.