

УДК 631.445.2:631.417.8

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОГЕОХИМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ПОЧВ ТАЕЖНЫХ ЭКОСИСТЕМ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА СОРБИЦИОННЫХ ЛИЗИМЕТРОВ

И. С. КАУРИЧЕВ, И. М. ЯШИН, И. НМАДЗУРУ

(Кафедры почвоведения и экологии)

Рассматривается роль водорастворимых органических веществ в мобилизации и миграции кальция в процессе трансформации ряда химических мелниорантов (фосфогипса, фосфорита и доломита) в почвах подзолистого типа. При проведении исследований использовался метод сорбционных лизиметров, сорбентами служили Al_2O_3 и катионит КУ-2 в H^+ -форме. Установлено, что мобилизация ионов Ca^{2+} из мелниорантов наиболее активна в элювиальном горизонте, поскольку здесь в составе водорастворимых органических веществ заметно преобладают компоненты специфической природы (фульвосоединения).

В почвенно-геохимической литературе имеются данные об активной мобилизующей способности водорастворимых органических веществ (ВОВ) и водорастворимых форм гумусовых соединений (ГС) почв, что позволяет судить о своеобразии их коллоидно-химических свойствах, в частности, о четко выраженных кислотных и комплексообразующих особенностях [1, 2, 4, 12—18].

Изучение биогеохимической роли ВОВ становится весьма актуальным в современный период в связи с необхо-

димостью решения новых глобальных проблем загрязнения окружающей среды вследствие интенсивной химизации земледелия и неконтролируемой человеческой деятельности (аварии на АЭС и химических заводах, выбросы пыли и дыма и т.д.). В этих условиях, особенно на европейском Севере с гумидным климатом, экологическая обстановка гармонично связана с теми или иными функциями ВОВ, благодаря которым тяжелые металлы, радионуклиды и другие токсиканты активно включаются в трофические цепи экосистем [1, 7, 8, 10]. Биогеохимические функции ВОВ (их абиотическая составляющая) нами исследовались в стационарных опытах,

В аналитической работе принимала участие студентка-дипломница А. Корсакова.

заложенных на почвах подзолистого типа подзон южной и средней тайги, с использованием сорбционных лизиметров. Изучалась мобилизация кальция из химических мелиорантов при их взаимодействии с ВОВ.

Методика

Натурные опыты проводили в учхозе «Михайловское» Подольского района Московской области на двух стационарных площадках — вырубке леса и под кроной зрелой ели, где в структуре почвенного покрова преобладают соответственно дерново-подзолистые и сильно-подзолистые среднесуглинистые почвы [15, 17]. Осуществляли также наблюдения в пределах Няндомского стационара Архангельской области на сильноподзолистой грунтово-глееватой почве и подзоле иллювиально-гумусово-железистом [3]. В качестве модельных химических соединений выбраны широко используемые мелиоранты — доломит, фосфорит и фосфогипс, содержащие металлы, например кальций, в труднорастворимом состоянии.

Трансформацию указанных химических соединений изучали с помощью модифицированных сорбционных лизиметров. Колонки с разными типами сорбентов закладывали под различные генетические горизонты почв. Для этого в одной серии опытов в стеклянные фильтры-воронки № 3 (объем 600 см³ и площадь поверхности 66,4 см²) последовательно располагали 40—50 г активированного угля «БАУ» (частицы, прошедшие через сито 0,5—0,25 мм), 2—3-см слой чистого кварцевого песка, на который вносили 15 г доломитизированного известняка (для краткости — доломит) ГОСТ 14 050-78 (частицы менее 0,25 мм), содержащего 42,4% СаО

и 7,9% MgO, и по 24 г фосфорита (из Егорьевского карьера в Подмосковье) и фосфогипса. В другой серии опытов в колонках использовали или один слой (нижний) Al₂O₃ (массой 50 г) и мелиорант, или сочетание слоев — Al₂O₃ (нижний), катионит КУ-2 в Н⁺-форме (промежуточный) и соответствующий мелиорант в слое кварцевого песка (верхний). Аналогичные поглотители размещали в колонках для исследования вертикальной нисходящей миграции ВОВ по профилю тех же почв, что и в опытах, посвященных трансформации мелиорантов.

Таким образом, схема закладки натурного эксперимента выглядела следующим образом: 1) контроль — колонки с одним сорбентом — для учета масштаба миграции ВОВ по профилю почвы; 2) колонки + порошок доломита (гор. АF₀[!] по профилю почвы); 3) колонки + порошок фосфорита (гор. А₀ или А₀А₁); 4) колонки + порошок фосфогипса (гор. А₀ или А₀А₁). Массу мелиоранта вносили на сырой кварцевый песок равномерным слоем до 3 мм и закрывали слоем песка вровень с краями колонки сорбционного лизиметра и в таком виде вместе с приемниками вод устанавливали в почвенный профиль в 2-кратной повторности под генетические горизонты. Сроки проведения экспериментов — август 1990 г. — май 1992 г. Траншеи располагали в элементарных почвенных ареалах (ЭПА), в частности под кроной зрелой ели, с целью улавливания наибольших масс ВОВ с ярко выраженными кислотными свойствами и установления их воздействия на химические мелиоранты.

Сорбционные лизиметры по истечении заданного срока функционирования извлекали, упаковывали и доставляли в лабораторию. Определяли состав и свойства почвенных растворов

(лизиметрических вод), прошедших через сорбенты и мелниоранты и поступивших в приемные сосуды лизиметров. Сорбированные активированным углем компоненты ВОВ последовательно элюировали 90% водным ацетоном (400—550 мл), водой и 2% водным NH_4OH (350—450 мл). Ионы металлов вытесняли с сорбентов 1 н. H_2SO_4 в статике при соотношении масс поглоителей и элюентов 1:10, время вытеснения — 2—3 сут, после чего элюаты отфильтровывали через беззольный бумажный фильтр.

Содержание С ВОВ в растворах определяли по методу Тюрина в модификации Симакова (аликвоты предварительно упаривали, повторность анализа 2—3-кратная). Ионы металлов (типоморфные и тяжелые) диагностировали на атомно-абсорбционном спектрофотометре «Perkin-Elmer-503», а кальций — на «Flarho-4»¹; для сравнения использовали эталонные растворы химических элементов.

Полученные данные обработаны методом вариационной статистики для однородной выборки.

Результаты

В природных экосистемах металлы, как известно, находятся в различных состояниях и формах [2—4, 6—8, 10], при этом в почвенных растворах, лизиметрических и поверхностных водах — в виде взвесей, коллоидных частиц и ионов. Между ними происходят очень сложные и многообразные перераспределения, которые реализуются путем различных химических, физико-хими-

ческих (в том числе сорбционно-десорбционных и осадочных реакций, ионного обмена, диффузии и т.д.), биологических и физических процессов, неразрывно взаимосвязанных, конкурирующих и дополняющих друг друга. Согласно имеющимся литературным данным, при более высокой скорости поступления металлов в экосистемы извне, чем через природный цикл, могут возникнуть неблагоприятные экологические эффекты, затрагивающие так или иначе жизнедеятельность групп различных организмов. Эти эффекты были отмечены в промышленно развитых регионах [8—12].

Более полная разработка проблемы загрязнения компонентов экосистем тяжелыми металлами лимитируется методическими трудностями при определении их «следовых» концентраций. В этой связи для более надежной идентификации металлов, на наш взгляд, целесообразно использовать прием их сорбции конкретными сорбентами в сорбционных лизиметрах [4, 5, 16].

Стационарные натурные опыты, проведенные в Подмоскovie, показали, что в дерново-подзолистых почвах в течение как годового, так и осенне-весеннего цикла активно происходит формирование и нисходящий вынос ВОВ (табл. 1 и 2). Важную роль играют условия увлажнения и характер трансформации растительного опада (гумусовых веществ почвы) [5, 15, 16]. Отмечено, что находящийся в сорбционных колонках (над сорбентом) доломит интенсивно поглощает из жидкой фазы ВОВ (табл. 1). Так, в вариантах с одним сорбентом (Al_2O_3) масштаб миграции ВОВ по профилю достигал 26—33 г/м², а в вариантах с $\text{Ca}(\text{Mg})\text{CO}_3$ — 0,8—5,4 г/м². Al_2O_3 в последнем случае сорбировал лишь 2,5—20,4% массы ВОВ, поступивших в сорбционный лизиметр.

¹ Определение содержания Ca^{2+} в растворах и элюатах с сорбентов выполнено ст. науч. сотрудником И. Г. Платоновым, за что авторы выражают ему признательность.

Таблица 1

Масштаб вертикальной нисходящей миграции ВОВ в дерново-подзолистой среднесуглинистой почве в осенне-ранневесенний период (стационар «Михайловское»; 28/IX—91 — 12/V—92 гг.)

Генетический горизонт и глубина установки колонок, см	С ВОВ, гм ⁻² (по сорбции Al ₂ O ₃)	
	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ + доломит*
A ₀ A ₁ — 3	32,5±7,5	0,8(31,7)
A ₁ — 19	26,5±6,6	5,4(21,1)
A ₂ — 25	27,4±9,1	2,4(25,0)

* Масштаб миграции ВОВ; в скобках — доля массы ВОВ (г/м²), идентифицированная в мелноранте по разности между вариантами с Al₂O₃ и Al₂O₃ + доломит.

Таблица 2

Масштаб вертикальной нисходящей миграции ВОВ в лесной дерново-подзолистой среднесуглинистой почве (стационар «Михайловское», вырубка; 28/VIII—90 — 25/VII—91 гг.)

Генетический горизонт и глубина установки колонок, см	С ВОВ, гм ⁻²		Сорбция С ВОВ генетическими горизонтами, гм ⁻²
	KV-2	Al ₂ O ₃	
A ₀ A ₁ — 3	5,1	17,8	—
A ₀ A ₁ — 4	2,9	11,4	—
A ₀ A ₁ — 3	4,9	22,6	—
A ₀ A ₁ — 3	4,2	10,9	—
A ₀ A ₁ — 4	3,3	15,7	—
Среднее по A ₀ A ₁	4,1±1,0	15,7±4,8	—
A ₁ — 18	4,4±0,9	1,4±0,5	14,0
A ₂ — 25	8,0±2,8	6,0±1,9	—
A ₂ B — 33	1,7±0,7	0,8±0,2	11,5

Следовательно, на первом этапе взаимодействия компонентов ВОВ с мелнорантом происходит интенсивная сорбция органических веществ поверхностью тонкодисперсных частиц Ca(Mg)CO₃.

Оценка масштаба миграции ВОВ и их состава в годовом интервале времени (табл. 2) показала, что сопряженное использование разных типов сорбентов наиболее перспективно, поскольку уже на начальной стадии удается выделить органические компоненты, не полностью сорбирующиеся Al₂O₃ (аминокислоты и т.д.) [11, 15]. Основная масса ВОВ, мигрирующая с гравитационным потоком влаги, формируется в лесной (нередко оторфованной) подстилке (табл. 3). При этом элювиальное перераспределение масс ВОВ по профилю почвы, очевидно, характеризует не только латеральные потоки ВОВ (и продуктов почвообразования), но и их активную мобилизацию в растворимое состояние в элювиальной части профиля из зрелых гумусовых соединений. В почвенном пространстве ЭПА значення выноса ВОВ из гор. A₀A₁ колеблются в значительных пределах — от 14,3 до 27,5 г/м², а варьирование признака достигает 5,5 г/м², т.е. выдерживается статистическое «правило трех сигм», что свидетельствует об однородном поле миграции ВОВ в данном ЭПА. Мигрирующие из лесной подстилки компоненты ВОВ активно поглощаются химическими соединениями гор. A₁ (сорбция составляет ~ 71% поступившей массы ВОВ), при этом они участвуют в формировании и обновлении молекулярных структур гумусовых веществ [5, 8, 12, 15].

Трансформация порошка доломита, локализованного в сорбционных лизиметрах под лесной подстилкой зрелой ели (стационар в учхозе «Михайловс-

Масштаб мобилизации ВОВ и их состав при трансформации некоторых мелиорантов в сорбционных лизиметрах (стационар «Михайловское»; 28/IX—91 — 12/V—92 гг.)

Генетический горизонт и глубина установки колонок, см	С ВОВ в приемниках вод, мгл. ⁻¹	С ВОВ, гм ⁻²		
		в водоацетоновом элюате	в водоаммиачном элюате	в приемниках вод
Контроль — колонки с активированным углем («БАУ»); A ₀ A ₁ — 3	28,9	4,2±1,4	5,2±2,4	2,7±0,7
Колонки с доломитом и углем; A ₀ A ₁ — 3	16,1	4,5±1,1	5,6±1,6	1,5±0,4
То же	16,1	5,8±1,3	7,1±2,3	1,5±0,4
Среднее по A ₀ A ₁	16,1	5,2±1,2	6,4±2,0	1,5±0,4
Колонки с фосфоритом и углем; A ₀ A ₁ — 3	24,1	3,9±1,0	3,3±1,0	2,2±0,7

Таблица 4

Форма и масштаб мобилизации ионов Ca²⁺ из доломита, фосфорита и фосфогипса, локализованных в сорбционных лизиметрах под лесной подстилкой (стационар «Михайловское»; 28/IX—91 — 12/V—92 гг.; числитель — под кроной ели, знаменатель — на вырубке)

Вариант опыта (трансформация мелиоранта)	Ca ²⁺ , мгл. ⁻¹		
	в приемниках вод	в водоацетоновом элюате с угля	в аммиачном элюате с угля
Контроль — колонки с активированным углем под кроной ели	2,5	0,9	2,4
	4,8	3,1	4,3
Доломит	53,4	2,7	5,5
	14,3	1,2	3,0
Фосфорит	44,1	2,1	4,6
	18,3	0,8	3,3
Фосфогипс	80,9	3,7	5,9
	12,0	1,7	2,9

кое»), протекает более активно, чем в аналогичном варианте опыта на вырубке (табл. 4 и 5): в первом случае в раствор из мелиоранта мобилизуется 61,6, а на вырубке — 18,5 мгл⁻¹ ионов Ca²⁺. Так же активно поступают ионы Ca²⁺ в раствор из фосфорита и фосфогипса, трансформирующихся в почвах под кроной ели и на вырубке. Эти особенности, как было показано ранее [3, 14, 16], связаны с составом ВОВ и их комплексобразующими и кислотными свойствами. Так, среди компонентов ВОВ (под кроной зрелой ели) диагностированы полифенольные соединения (в гор. A₀ — 183, а в A₂ — 43 мг/л), уоновые кислоты (в гор. A₀ — 33, A₂B — 55 мг/л) и низкомолекулярные органические кислоты — НМОК (в гор. A₀ — 161 мг/л в пересчете на шавелевую кислоту, A₂B — лишь 23 мг/л). В то же время на вырубке (глубина 18—33 см) мобилизация (и миграция) ионов Ca²⁺ значительно выше (25—46 мг/л), чем поверхностная трансформация кальцийсодержащих мелиорантов (11 мг/л). В данном случае именно компонентный состав ВОВ обуславливает, во-

Форма и масштаб мобилизации ионов Ca^{2+} из доломита по профилю дерново-подзолистой почвы (станционар «Михайловское»; вырубка, разр. 6; 29/VIII—90 — 30/VII—91 гг.)

Генетический горизонт и глубина установки сорбционных лизиметров, см	Объем H_2O в лизиметрах, л	Концентрация Ca^{2+} в элюатах, мг л^{-1}		Диагностированная масса Ca^{2+} в приемниках, мг	$K_{\text{моб}}$ Ca^{2+} из мелиоранта
		в приемниках лизиметрических вод	с КУ-2		
A_0A_1 — 3	1.7	10.8	4.4	18.4	0.0013
A_1 — 18	1.4	37.4	22.0	52.4	0.0037
A_2 — 25	1.8	46.2	43.1	83.2	0.0058
A_2B — 33	1.4	24.8	20.4	34.7	0.0025

* $K_{\text{моб}}$ — коэффициент мобилизации характеризует соотношение массы ионов Ca^{2+} (г), мобилизованных из опытного образца $\text{Ca}(\text{Mg})\text{CO}_3$ в раствор, к его исходной массе (г) в твердой фазе.

первых, интенсивность мобилизации того или иного металла в растворимое состояние, во-вторых, характер образования новых металлорганических соединений, различающихся по составу и свойствам, и, в-третьих, их миграционную способность по профилю почвы и в таежных ландшафтах.

Принципиально важно, что поверхностная трансформация растительного субстрата в условиях таежной зоны происходит при сезонном избыточном увлажнении почв и сопровождается интенсивным формированием ВОВ, в составе которых имеется значительное количество НМОК, почвенно-геохимические функции которых, с одной стороны, обуславливают активную мобилизацию в растворимое состояние ионов Ca^{2+} (из почв, мелиорантов), но с другой — способствуют образованию малоподвижных и труднорастворимых продуктов, таких как CaC_2O_4 .

В элювиально-иллювиальной части профиля почв подзолистого типа,

где в составе абиогенного потока ВОВ доминируют фульвосоединения (ФС), наблюдаются не только мобилизация ионов металлов (и Ca^{2+}) в раствор, но и образование (что весьма примечательно), а также заметная миграция кальция в форму устойчивых водорастворимых кальцийорганических комплексов [8, 14].

В этой связи на начальном этапе оценки загрязнения окружающей среды токсикантами необходимы не просто констатация параметров концентрации тех или иных веществ в природных водах, почвенных растворах и т.д., что в принципе целесообразно и, безусловно, актуально, но и обоснование критериев диагностики биогеохимических функций ВОВ, определяющих мобилизацию, трансформацию и специфику миграции (биологическую и абиогенную) токсикантов в таежных экосистемах европейского Севера [8, 9].

Подобные критерии должны отражать специфику функционирования живых организмов (характер биологи-

ческого круговорота и состав формирующихся органических и органо-минеральных продуктов), с одной стороны, и особенно взаимодействия данных новообразованных соединений как с почвой, так и с антропогенными веществами (например, химическими мелиорантами) — с другой. В известной степени своеобразие включения веществ (в частности, железа и фосфора) в биологический поток обосновано для подзолистых почв [12].

Мы считаем получение информации об абиотической составляющей, которая входит в биогеохимические функции ВОВ, в натуральных опытах также важной и актуальной задачей.

Для оценки интенсивности мобилизации металлов в растворимое состояние из труднорастворимых химических соединений целесообразно использовать коэффициент мобилизации ($K_{\text{моб}}$), отражающий соотношение масс металла в жидкой и твердой фазах за конкретный период времени (табл. 5). $K_{\text{моб}}$ — безразмерный параметр, однако, умножив его на 100, можно установить долю (% к общей массе) вещества или химического элемента (мобилизованных в раствор). Из данных табл. 5 видно, что мобилизация и вынос ионов Ca^{2+} в гор. А₂ выше ($K_{\text{моб}} = 0,0058$ ионов Ca^{2+} из 100 г доломита с учетом 32,2% валового Са), нежели в гор. А₀А₁ ($K_{\text{моб}} = 0,0013$).

Путем несложных вычислений с использованием предлагаемой методики можно, например, в первом приближении оценить эффективность известкования почв с кислой реакцией среды. Применяемые в настоящее время дозы известковых материалов заметно занижены и не обеспечивают рационального регулирования почвенной кислотности. Если доза доломита на 1 га составляет 6 т, то на 1 м² будет при-

ходить 0,6 кг мелиоранта. Согласно опытным данным, из 15 г мелиоранта за 11 мес натурального опыта в раствор мобилизуется 18,8 мг ионов Ca^{2+} , а из 192 г CaO_2 — 240 мг. Таким образом, в слой пахотной дерново-подзолистой почвы (мощностью 15—20 см и массой ~250—310 кг на 1 м²) реально поступит указанная выше масса ионов Ca^{2+} . В 280 кг массы почвы (на 1 м²) при содержании общего С ГС 1% масса С ГС составит 2,8 кг. Если принять, что на долю фракции 1а ФК приходится 1/8 указанной массы ГС, то 240 мг Ca^{2+} взаимодействуют с 350 г ФК (по С). Соотношение масс Ca^{2+} и С ФК (фракция 1а) составит 1:1458 без учета активного влияния ВОВ, кислотных свойств соединений алюминия, воздействия минеральных кислот (как самой почвы, так и H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , поступающих с аэральными осадками), физиологически кислых удобрений, играющих определенную роль в увеличении концентрации ионов H_3O^+ в почвах агроэкосистем.

Аналогичный методический подход может оказаться полезным при оценке интенсивности и своеобразия мобилизации под воздействием ВОВ радионуклидов, тяжелых металлов, ртути и других токсикантов в гумидных условиях таежной зоны, если известны масса их выпадов, состояние в среде (тонкодисперсные частицы, ионы и молекулы, ассоциаты и т.д.) и валовое содержание (кларк).

Мобилизованные в растворимое состояние ионы Ca^{2+} способствуют трансформации состава ВОВ в сторону более интенсивного формирования специфических групп ГС, в частности ФК. Примечательно, что в вариантах с фосфоритом мобилизация кальция и, оче-

² Масса исходного действующего вещества.

видно, фосфат-ионов ($H_2PO_4^-$) и (HPO_4^{2-}) способствует активизации деятельности микрофлоры и, как следствие, утилизации некоторой массы ВОВ, поступившей в сорбционные колонки, — 9,4 г/м² против 12,1 г/м² в контроле (табл. 5).

Установлено, что ионы Ca^{2+} в области $pH \geq 7$ образуют с компонентами ВОВ водорастворимые кальцийорганические соединения комплексной природы, которые лишь частично сорбируются активированным углем. Основная их масса, очевидно, разрушается и вытесняется из фазы сорбции более прочными железоорганическими комплексами, типичными для почв подзолистого типа [6—8, 10]. Именно поэтому ионы Ca^{2+} и диагностированы преимущественно в приемниках лизиметрических вод. Использование катионита КУ-2 в H^+ -форме также не позволило эффективно «уловить» из раствора новообразованные соединения кальция: основная их масса, не сорбируясь, поступала в приемники вод. Это весьма важный и характерный факт, указывающий на то, что кальций с гравитационной влагой в верхних горизонтах почв подзолистого типа мигрирует не только в форме минеральных солей (хотя авторы работы [13] считают ведущим именно такой тип миграции ионов Ca^{2+} в почве), но и в основном в форме новообразованных кальцийорганических комплексов, устойчивость которых существенно возрастает в нейтральной и слабощелочной среде [14]. Имея в основном отрицательный знак заряда, подобные комплексные соединения не сорбируются катионитом КУ-2 в H^+ -форме и вследствие неустойчивости в кислотном интервале pH могут вытесняться из фазы сорбции ионообменника (и почвы) более прочными водорастворимыми комплексами Al и Fe . Их знак заряда, как известно, может быть нулевым (ком-

пенсированным), положительным и отрицательным [11]. При соотношении масс Al , Fe (в форме хлоридов) и оксалат-ионов 1:0,5 величина их сорбции катионитом достигает соответственно 89,8 и 86,5%, а при соотношении 1:5 — только 22,5 и 8% введенного в хроматографическую колонку количества указанных ионов [11]. Следовательно, чем полнее «блокирован» металл органическими лигандами и чем лучше маскированы его исходные химические свойства, тем прочнее (устойчивее) новообразованный металлорганический комплекс и активнее его миграционная способность [4, 8, 10, 16].

Натурные исследования показали, что в подзолистых почвах подзоны средней тайги интенсивность мобилизации Ca^{2+} из мелиорантов, локализованных в колонках и залеженных под гор. A_0^m , в 4, 6, A_2 — в 1,3 раза выше, чем в почвах подзоны южной тайги (табл. 5 и 6).

Не исключено, что мобилизация ионов металлов из труднорастворимых соединений почв и антропогенных продуктов зависит не столько от степени диссоциации органических кислот (в том числе и ФК), сколько от их коллоидно-химических свойств и особенно от комплексобразующей способности [12].

При оценке миграции металлов в экосистемах необходимо учитывать их химические свойства. В качестве основных факторов, обуславливающих поведение кальция в почвах и ландшафтах таежной зоны, целесообразно отметить следующие: 1) четкая выраженность барьера растворимости (карбонатный, фосфатный, сульфатный, образование оксалатов и т.д.), поэтому кальций мобилен только в разбавленных растворах (минерализация $< 0,1$ гл⁻¹); 2) заторможенность его миграции из-за принадлежности к положи-

Трансформация тонкодисперсных доломита и фосфорита в подзолистых почвах южной части Архангельской области (Няндомский стационар; 15/V—91 — 28/IX—91 гг.)

Генетический горизонт и глубина установки сорбционных лизиметров, см	Ca ²⁺ , мгл ⁻¹			Диагностическая масса Ca ²⁺ по сорбции на угле, мг% Ca _{обм}	K _{мел} Ca ²⁺ из мелниоранта
	в приемниках вод	в водоацетоном элюате с угля	в водоаммиачном элюате с угля		

Разр. 80 — сильноподзолистая грунтово-глееватая среднесуглинистая почва на бескарбонатной морене; лес — ельник-черничник долгомошный

A ₀ ^m — 8 (контроль — колонки с активированным углем)	15,1	1,0	2,0	1,4(13,2)	4,4·10 ⁻⁴
Трансформация доломита в колонках с активированным углем и мелниорантом:					
A ₀ ^m — 8	230,9	2,6	3,6	2,8(2,4)	6,0·10 ⁻³
A ₂ — 24	286,0	1,9	3,4	2,4(1,4)	7,4·10 ⁻³
B ₂ — 43	46,0	0,8	2,6	2,1(7,0)	1,3·10 ⁻³
Трансформация фосфорита, A ₀ ^m — 9	20,0	2,1	2,0	1,8(9,5)	5,8·10 ⁻⁴

Разр. 85 — подзол иллювиально-гумусово-железистый песчаный на флювиогляциальных отложениях; лес — сосняк-брусничник

A ₀ ^m — 9 (контроль — колонки с активированным углем)	2,9	0,4	1,4	0,8(28,5)	Не опр.
A ₂ — 26*	1,0	0,1	0,2	0,2(22,2)	« «
B _{0k} — 48*	48,9	1,1	4,3	2,4(6,6)	« «

* Колонки с активированным углем без мелниоранта.

тельно гидратирующимся ионом; 3) способность образовывать ионные пары по мере увеличения степени минерализации растворов; 4) активное усвоение живыми организмами (биологический барьер) с участием в азотном и углеводном обменах у высших растений; 5) энергичная сорбция в почвах и породах коллоидами (развит сорбционный барьер)

с отрицательным знаком заряда (в частности, гидрогелями кремнезема); 6) способность образовывать как гетерополярные соли, так и комплексы с органическими лигандами, устойчивыми в растворах при pH ≥ 7.

Гидрогеохимики отмечают, что мигрируемый в речных водах кальций связан главным образом с ионами HCO₃⁻ [2,

9). Однако на тех участках биосферы, где формируются и мигрируют разнообразные по составу и свойствам активные полидентатные лиганды (почвы, донные осадки, илы, озера, эстуарии, маршевые пространства и т.д.), миграция металлов и трансформация их форм (и состояний), несомненно, протекают при ведущем участии компонентов ВОВ [2, 8]. ВОВ легко утилизируются живыми организмами, используя энергию, которая заключена в химических связях лигандов. Поэтому ВОВ непрерывно изменяются в пространстве и во времени. Подобные циклы превращений приводят к формированию устойчивых в термодинамическом отношении продуктов почвообразования — специфических гумусовых веществ (в форме кислот и солей) и углекислоты. Особое внимание следует обратить на динамическое равновесие между ВОВ, гумусовыми соединениями и углекислотой (находящейся в разных формах), периодически проявляющееся в реальном почвенном пространстве экосистем. В известной мере указанное равновесие поддерживается биотой при участии металлов (прежде всего кальция) [8, 12]. Такие равновесные состояния, как показывают фактические данные, легко нарушаются неконтролируемой (или нецелесообразной) антропогенной деятельностью. В результате деградируют гумусовые соединения, от деятельности которых во многом зависят генезис почв и их плодородие [7, 8].

Остановимся на абиогенной миграции веществ в связи с обоснованием биогеохимических функций ВОВ (особенности трансформации ряда химических соединений рассмотрены ранее [4, 14, 16, 17]). Существуют различные подходы для оценки скорости миграции веществ в почвах. Для этой цели предложено использовать показатель R_f как меру запаздывания мигрируемого вещества по сравнению с потоком но-

сителя [12], а также коэффициент миграции ($K_{\text{миг}}$) химического элемента в природных водах с учетом его кларка в земной коре [9].

Существуют также приемы математического моделирования миграции веществ [1, 6]. Однако их реализация в натурной обстановке таежной зоны ограничена вследствие неоднородной пространственной организации почв, анизотропности почвенной массы, гистерезиса, слабой смачиваемости гидрофобных органических веществ после высушивания, присутствия заземленного воздуха, наличия различных типов трещин, щелей и ходов землероев, биологической деятельности живых организмов и т.д.

Используемая нами величина масштаба миграции является наглядной в сравнительном плане. Однако при ее определении не учитываются исходные масса вещества и его состояние (что очень важно для оценки процесса трансформации соединений при взаимодействии с ВОВ).

В этой связи параметры относительной скорости миграции ВОВ целесообразно рассматривать, с одной стороны, с учетом их массы в твердой фазе на основе кларка химического элемента (среднего валового содержания), а с другой — в жидкой исходя из фактических данных о масштабе миграции веществ, полученных с помощью метода сорбционных лизиметров. Последний прием, следовательно, повышает информативность результатов исследований, позволяя судить не только о качественном составе современных продуктов почвообразования, но и об интенсивности их водной миграции в почвах и ландшафтах [15, 17].

Из табл. 7 следует, что коэффициент интенсивности водной миграции С ВОВ ($K_{\text{миг}}$) в таежных ландшафтах заметно дифференцирован в географическом пространстве европейского Севера.

Компонентный состав ВОВ и коэффициент интенсивности их водной миграции в ландшафтах таежной зоны

Географическая привязка, тип вод	Сухой остаток, г/л	рН воды	С _{обн} в исходной воде, мг/л	Состав ВОВ, % С _{обн} в воде		С _{обн} в почве (поросе), %	К _{инт} С ВОВ
				неспецифические вещества	фульвосоединения		
Архангельская обл.							
Зонадельты р. Сев. Двины: прибрежная (болотистая) — у пос. Лапоминка, отлив 30V—89 г.		7,85	43,8	48,8	32,6	0,5	30,2
аллювиальная — у о. Пустошь:	0,234	7,80	16,5	37,6	62,4		18,1
отлив	0,208	7,55	42,8	33,4	66,6	0,4	51,8
прилив	0,372	7,95	12,7	38,1	61,9	0,4	8,7
	0,319	7,60	36,7	44,0	56,0		28,9
Вода из р. Сев. Двины — близ г. Холмогоры (отлив): отбор 25/V—89 г.	0,189	6,55	14,6	44,3	54,3	0,5	15,8
отбор 15/VII—89 г.	0,166	6,80	15,9	42,7	57,3	0,5	19,3
Р. Пинега — близ д. Ваймуша Карпогорского района; 18/VIII—89 г.	0,183	6,52	17,1	50,8	20,8	0,2	46,4
Болотные воды из верхового торфяника — 2 км от пос. Карпогоры; 8/IX—89 г.	0,253	4,35	1175	41,7	18,3	0,7	66,7
Р. Онега — уд. Андроновской, совхоз «Каргопольский»	0,228	7,40	19,5	48,9	39,9	0,4	21,7
	0,164	7,60	18,2	34,6	48,9		27,3
Оз. Боровое — уд. Андреевской Нядомского района	0,047	6,40	7,7	37,7	60,3	0,15	112,7
Р. Ниमेंьга — уд. Конды Нядомского района	0,100	5,40	34,0	39,7	46,8	0,4	85,0
	0,081	5,75	14,9	11,3	67,8		46,3
Оз. Лача — 3 км от истока р. Онеги, совхоз «Каргопольский»	0,092	6,85	30,8	42,2	54,1	0,2	168,5
Грунтовые воды с глубины 1,1 м низинных торфяников, мелиоративный массив «Егрома» — колхоз «Восход» Нядомского района	0,424	5,10	21,0	72,7	19,3		
Московская обл. (стационар в учхозе «Михайловское»)							
Грунтовые воды с глубины: 0,55 м дерново-подзолистых почв в смешанном лесу — разр. 6 (отбор воды 15/V—87 г.)	0,031	6,30	22,3	25,4	59,1	0,3	236,1
0,85 м подзолистых почв в еловом лесу — разр. 7 (30/X—89 г.)	0,203	5,80	68,5	42,2	34,0	0,2	170,0
Примечание. Числитель — отбор проб в 1—3-й декадах июня 1987 г., знаменатель — в 3-й декаде августа и 2-й декаде сентября 1987 и 1988 гг.							

В географическом аспекте скорость водной миграции С ВОВ определяется прежде всего наличием в структуре почвенного покрова болотных, болотно-подзолистых и подзолистых почв, ареалами залегания карбонатных почвообразующих пород (являющихся сорбционным геохимическим барьером) и дренированностью местности. При этом важную роль играет характер биологического круговорота веществ. Так, в подзоне северной тайги (в пределах болотистого взморья дельты р. Сев. Двины) значения $K_{\text{мг}}$ больше, чем в ландшафтах аллювиальной зоны дельты, где этот показатель существенно варьирует по сезонам года. Интенсивность водной миграции С ВОВ особенно высокая в бассейне р. Пинеги, на территории Няндомской конечно-моренной увалистой равнины и в прибрежной (переувлажненной) части оз. Лача, поскольку эти таежные ландшафты характеризуются не только активным водообменом, но и контрастным залеганием в пространстве автоморфных, полугидроморфных и гидроморфных почвенных структур.

Скорость внутрипрофильной водной миграции С ВОВ в почвах подзолистого типа под ельниками южной тайги (учхоз «Михайловское») весьма значительная, что косвенно свидетельствует о важной роли абиогенной миграции ВОВ в почвенно-геохимических процессах [1, 2, 9, 10, 12, 15].

Абиогенная миграция веществ в таежных экосистемах является хотя и важной, но всего лишь составной частью общего биогеохимического процесса. Необходимо также учитывать и биогенный цикл миграции. При этом, по мнению ряда авторов [1, 6], в абиогенной миграции веществ существенная роль принадлежит характеру перемещения гравитационной влаги. В частности,

установлено, что в среднесуглинистых почвах перераспределение нисходящего потока воды волнообразное с боковым смещением [12].

Для количественной оценки статей водного баланса ландшафта (степного и лесного) разработан оригинальный подход, основанный на применении графа квадратной матрицы [1]. Показано, например, что в лесном биогеоценозе из общего среднегодового количества осадков (624 мм) в самый верхний горизонт почвы за год поступает 53,6%, или 334 мм (т.е. 334 л на 1 м²), а в средний горизонт (A₂B) — 107 л/м² Н₂O. Эти данные указывают на наличие в подзолистых почвах мощного абиогенного потока гравитационной влаги, имеющего ритмичный характер. В результате создается пульсирующий режим формирования и выноса ВОВ и других продуктов почвообразования.

Именно перемещение гравитационных потоков воды и находящихся в них компонентов ВОВ в известной мере обуславливает не только биологическую активность длительно охлаждаемых почв таежной зоны, но и динамизм пространственно-временного развития и организации почвенного покрова, препятствуя установлению стационарного состояния почвы и стабильности ее свойств.

Выводы

1. Предложены критерии оценки абиотической составляющей биогеохимических функций ВОВ в таежных ландшафтах, основанные на использовании системной характеристики процессов мобилизации, трансформации и миграции ВОВ.

2. С помощью коэффициентов мобилизации ($K_{\text{моб}}$) и абиогенной миграции ($K_{\text{мг}}$) ВОВ установлены относи-

тельная скорость мобилизации в раствор ионов Ca^{2+} из труднорастворимых и широко используемых мелиорантов (доломита, фосфорита и фосфогипса), а также относительная интенсивность водной миграции ВОВ в ландшафтах таежной зоны.

3. В элювиальной части профиля почв подзолистого типа мобилизация ионов Ca^{2+} в раствор при локализации образцов мелиорантов более активна ($K_{\text{моб}}=0,0058-0,0025$, или $0,58-0,25\%$), чем в гор. A_0A_1 ($K_{\text{моб}}=0,0013$, или $0,13\%$), что обусловлено преобладанием в составе ВОВ фульвосоединений с ярко выраженными кислотными и комплексобразующими свойствами.

4. Полученный фактический материал, раскрывающий химический аспект внутрпочвенной трансформации мелиорантов, свидетельствует о необходимости изучения механизма превращения кальцийсодержащих мелиорантов и уточнения критериев эффективности их использования с учетом разносторонней биогеохимической роли ВОВ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Анохин В. Л. Моделирование процессов миграции радионуклидов в ландшафтах. М.: Атомиздат, 1974.

2. Вологдин А. Г. Миграция и концентрация химических элементов в биосфере.— В кн.: Закономерности формирования полезных ископаемых осадочных отложений. М.: Недра, 1975, с. 106—123.

3. Карпухин А. И., Кашенко В. С., Платонов И. Г., Яшин И. М. Влияние разных приемов известкования на состав и свойства освоенных подзолистых почв.— Изв. ТСХА, 1984, вып. 1, с. 87—93.

4. Карпухин А. И., Яшин И. М., Черников В. А. Формирование и миграция комплексов водорастворимых органических веществ с ионами тяжелых металлов в таежных ландшафтах европейского Севера.— Изв. ТСХА, 1993, вып. 2, с. 107—126.

5. Кауричев И. С., Яшин И. М. Образование водорастворимых органических веществ как стадия превращения растительных остатков.— Изв. ТСХА, 1989, вып. 1, с. 47.

6. Клычников В. Е. Математическое моделирование и экспериментальное исследование процессов миграции водорастворимых веществ в почвах.— Автореф. докт. дис. М.: МГМИ, 1989.

7. Лыков А. М. Гумус и плодородие почв. М.: Московский рабочий, 1985.

8. Орлов Д. С. Химия почв. М.: Изд-во МГУ, 1985.

9. Перельман А. И. Кларки и миграция.— В кн.: Геохимия ландшафта. М.: Высшая школа, 1975, с. 17—24.

10. Савич В. И. Методика комплексной оценки состояния ионов в почве. М.: ТСХА, 1980.

11. Самуэльсон О. Применение ионного обмена в аналитической химии. М.: ИЛ, 1955.

12. Фокин А. Д., Карпухин А. И. Исследование состава комплексных соединений фульвокислот с железом.— Изв. ТСХА, 1972, вып. 1, с. 132—137.

13. Шильников И. А., Лебедева Л. А. Известкование почв. М.: Агропромиздат, 1987.

14. Яшин И. М., Карпухин А. И., Платонов И. Г., Черников В. А. Статика сорбции водных растворов фульвокислот доломитизированным известняком.— Изв. ТСХА, 1991, вып. 4, с. 17.

15. Яшин И. М., Кауричев И. С. Педогенные функции водорастворимых органических веществ в таежных ландшафтах.— Почвоведение, 1992, № 10, с. 49—61.

16. Яшин И. М., Кауричев И. С. Особенности взаимодействия водорастворимых органических веществ с оплеменной породой в модельном лабораторном опыте.— Изв. ТСХА, 1992, вып. 6, с. 33—44.

17. Яшин И. М., Кауричев И. С., Нмадзур И. Абиогенные поля миграции водорастворимых органических веществ в лесных биогеоценозах.— Изв. ТСХА, 1993, вып. 1, с. 41—55.

18. Schnitzer M., Skinner S.J.M.— Soil Sci, 1967, vol. 103, p. 247—252.

Статья поступила 15 сентября 1993 г.

SUMMARY

The part played by water-soluble organic substances in mobilization and migration of calcium in the process of transformation of a number of chemical meliorants (phosphogypsum, phosphorite and dolomite) in soils of podzolic type is discussed on the basis of experimental data. In the investigation the method of sorption lysimeters was used, Al_2O_3 and cationite KU-2 in H^+ -form serving as sorbents. It has been found that mobilization of Ca^{2+} ions from meliorants is most active in eluvia¹ horizon because here components of specific nature (fulvocompounds) markedly prevail in the structure of water-soluble organic substances.