

УДК 631.445.2:631.417.8

ФОРМИРОВАНИЕ И МИГРАЦИЯ КОМПЛЕКСОВ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ С ИОНАМИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ТАЕЖНЫХ ЛАНДШАФТАХ ЕВРОПЕЙСКОГО СЕВЕРА

А. И. КАРПУХИН, И. М. ЯШИН, В. А. ЧЕРНИКОВ

(Кафедры почвоведения и экологии)

Представлены данные о содержании и формах миграции тяжелых металлов в поверхностных природных водах европейского Севера. Отмечена важная специфичная роль водорастворимых органических веществ в мобилизации и почвенно-геохимической миграции железа. Установлено активное и своеобразное участие фульвокислот в трансформации гидрогелей гидроксида железа, а также доломита и фосфорита в подзолистых почвах подзоны средней тайги, при этом данный процесс сопровождается образованием устойчивых водорастворимых металлоорганических соединений.

Водорастворимым органическим веществам (ВОВ) в таежных ландшафтах свойственны педогенные, биогеохимические и гидрохимические функции, которые в интегрируемой форме для конкретной экосистемы (биогеоценоза) могут рассматриваться как экологические [22].

Ранее нами была предпринята попытка обосновать педогенные и гидрохимические функции ВОВ [21, 22], в частности исследовались особенности сезонной трансформации растительных остатков в поверхностных слоях подзолистых почв подзон южной, средней и северной тайги. Изучались компонентный состав и некоторые свойства формирующихся гумусовых соединений

[19], определялись также участие ВОВ¹ в образовании специфической группы гумусовых веществ и системы генетических горизонтов подзолистых почв [20]. Установлено постоянное присутствие ВОВ в поверхностных природных водах, что в известной мере обуславливает их гидрохимический состав, формы миграции химических элементов, в том числе продуктов почвообразования, в таежных ландшафтах [21].

¹ Определение содержания органического углерода было проведено аспиранткой С. Л. Блащенконой. В экспериментальной работе принимали участие также студенты-дипломники О. Вербицкая и А. Левин.

В меньшей мере изучено взаимодействие очищенных препаратов — гидрогелей гуминовых кислот (ГК) и $\text{Fe}(\text{OH})_3$, — известковых мелиорантов (доломита) и труднорастворимых минеральных удобрений (фосфорита) с ВОВ. Неясны механизмы реакций подобных взаимодействий, характер мобилизации ионов металлов в раствор и их участие в изменении качественного состава и миграционной способности ВОВ в подзолистой почве. Указанным вопросам и посвящена настоящая работа.

Методика

Натурные исследования проводили на стационарах кафедры почвоведения (лесные подзолистые почвы), заложенных в подзонах южной (учхоз «Михайловское» Московской области), средней (колхоз «Восход» Няндомского района и совхоз «Каргопольский» Каргопольского района Архангельской области) и северной тайги (близ населенного пункта Холмогоры Архангельской области) [10, 20]. Для этого в стеклянные фильтры-воронки № 3 (объем $\sim 600 \text{ см}^3$ и площадь поверхности — $66,4 \text{ см}^2$) последовательно располагали низкозольный активированный уголь «Карболен» — 40—50 г, 2—3 слоя капроновой ткани и 4—5-сантиметровый слой влажного очищенного кварцевого песка.

Порошкообразный доломит и фосфорит массой 24,0—34,0 г, а также отдиализованные гидрогели гуматов по 106,7 мг углерода (50 мл гидрогеля, концентрация углерода — 2133,0 мг/л) помещали на слой влажного песка в верхней части колонок.

Чистый кварцевый песок получали по методике, описанной в работе [22]. За 5—7 сут удавалось получить носитель, не содержащий

органических веществ, мобильных и несиликатных форм железа.

В специальных опытах изучали осаждение ГК на влажном кварцевом песке (при $\text{pH} \sim 1,5$) и последующее их вытеснение водным раствором 2 % NH_4OH . Схема закладки полевого опыта по трансформации некоторых химических соединений: 1) контроль — колонки с одним активированным углем для учета масштаба миграции ВОВ из лесной подстилки и установления их компонентного состава; 2) колонки + порошок доломита; 3) колонки + порошок фосфорита; 4) колонки + гидрогели ГК, локализованные на разной глубине почвы. Препараты, нанесенные на инертный кварцевый носитель, закрывали слоем влажного кварцевого песка толщиной $\sim 3 \text{ см}$ вровень с поверхностью сорбционного лизиметра и в таком виде (вместе с приемником лизиметрических вод) устанавливали в почвенный профиль на глубину 2—10 см. Траншею располагали под кроной зрелой ели с целью улавливания наибольших масс ВОВ и определения их воздействия на исследуемые химические соединения за летне-осенний период.

Препараты ГК выделяли из горизонта A_0A_1 сильноподзолистой среднесуглинистой почвы (стационар Белый Раст Московской области) по методу Тюрина — Пономаревой при проведении диализа на заключительном этапе (продолжительность диализа — 95 сут). Во время диализа ежедневно контролировали удельную электрическую проводимость диализата, сравнивая величину этого показателя со значением бидистиллята. Значение pH отдиализованных гидрозолей ГК составляло 5,2—5,4.

Препараты фульвокислот (ФК) выделяли из той же почвы по методу Форсита [10, 19, 20], их сорбцию осуществляли на активированном

угле той же марки (масса ~ 50 г, толщина слоя — 4—5 см). Собственно ФК элюировали 2 % водным раствором NH_4OH и водой. Затем растворы досуха упаривали в вакуум-испарителе при температуре 40°C , растворяли в 100—150 мл воды и пропускали через колонку с катионитом КУ-2 в H^+ форме, рН водных растворов ФК — 2,15—2,35 (зольность $< 1\%$).

Фракционирование собственно ФК и нативных водорастворимых железозульватных комплексных соединений, а также определение молекулярных масс фракции проводили с помощью систематизированной гель-хроматографии. В качестве носителя использовали тонкопористые декстрановые гели Молселект G-10 и G-50. Хроматографические колонки перед фракционированием ФК были откалиброваны соответствующими эталонами [8, 9].

Содержание углерода в растворах определяли по методу Тюрина в модификации Симакова (аликвоты предварительно упаривали, повторность определений 2—3-кратная), железа, марганца и тяжелых металлов — на атомно-абсорбционном спектрофотометре «Perkin-Elmer-503» (для сравнения использовали шкалу стандартных растворов). Образцы природных вод были дополнительно проанализированы на приборе «Хронополярограф». Результаты измерений концентрации тяжелых металлов на этом приборе были близки к аналогичным на приборе «Perkin-Elmer-503» при диагностике ионно-молекулярных форм металлов.

Формирование органических продуктов при трансформации листьев дуба в годичном цикле изучали с использованием модифицированного метода сорбционных лизиметров, которые располагали в «окне» дубо-осиновой разнотравной

парцеллы [10]². Процессы вертикальной нисходящей миграции ВОВ и железа в почвах исследовали с помощью метода сорбционных лизиметров [21, 22], которые после заданного срока функционирования извлекали из почвенных разрезов. Анализировали состав и свойства растворов (лизиметрических вод), поступивших в приемные сосуды лизиметров. Сорбированные активированным углем ВОВ последовательно элюировали в динамических условиях 90 % водным уксусом (400—550 мл), водой и 2 % водным NH_4OH (450—500 мл). В слоях кварцевого песка также определяли содержание органического углерода, поглощенное Al_2O_3 железо вытесняли 1 н. H_2SO_4 .

Поверхностные природные воды отбирали в динамике вблизи почвенно-экологических стационаров и фильтровали на воронках с плотными беззольными фильтрами. Пробы воды (2—5 л и более) пропускали в тот же день через колонки с активированным углем марки «Карбон-лен».

Результаты

Ранее были изучены сезонные процессы трансформации свежих и гумифицирующихся растительных остатков в подзолистых почвах подзон южной, средней и северной тайги европейского Севера [10, 20, 21]. В табл. 1 представлены аналогичные результаты натуральных опытов в годичном цикле (стационар в смешанном лесу учхоза «Михайловское»). Анализируя собственные и литературные данные,

² Электронные микрофотографии препаратов ВОВ, выделенных из компостируемых растительных остатков, выполнены доцентом кафедры физической и коллоидной химии В. А. Раскатовым на электронном микроскопе BS-300.

можно заключить, что процессы мобилизации ВОВ из опада определяются не только метеорологическими условиями, генезисом почв и структурой почвенного покрова, биохимическим составом растительности, но и массой растительных остатков [10, 22]. В частности, максимальная масса опада (25,6 т воздушно-сухого вещества на 1 га), соответствующая 17,0 г в колонках, способствует формированию больших количеств новообразованных ВОВ, при этом в их составе преобладают индивидуальные органические соединения. Незначительная масса растительных остатков (9,0 и 15,1 т/га, что соответствует 6 и 10 г в колонках) трансформируется на поверхности дерново-подзолистой

среднесуглинистой почвы, при этом в составе ВОВ образуются главным образом специфические органические продукты (табл. 1). В контроле (гор. А₀ данной почвы) в раствор продуцируются преимущественно группы индивидуальных органических соединений (в том числе компоненты с ярко выраженными кислотными свойствами).

Органические вещества, сорбированные активированным углем при трансформации листьев дуба, были выделены препаративно и исследованы после лиофильной сушки под электронным микроскопом (рис. 1). Показано, например, что компоненты ВОВ имеют сложную ячеисто-губчатую пространственную структуру, в известной мере

Таблица 1

Содержание и состав ВОВ, мобилизованных в растворах при трансформации листьев дуба в сорбционных лизиметрах (28 августа 1990 г. — 25 июля 1991 г.; учхоз «Михайловское», разр. 6, дерново-сильнопodzолистая среднесуглинистая почва на покровных бескарбонатных суглинках)

Исходная масса растительных остатков в лизиметрах, г	Объем воды в лизиметрах, л	С ВОВ в примесных сосудах лизиметров, мг·л ⁻¹	Состав ВОВ в элюатах с активированного угля, мг·л ⁻¹ / % С _{общ}			Масштаб мобилизации С ВОВ, г/м ² ·год ⁻¹		
			водо-ацетоновом	аммиачном	всего	индивидуальные органические вещества	соединения специфической природы	все-го*
6,0	1,10	11,2	46,3	62,0	119,5	7,0	9,3	18,2
		9,4	38,7	51,9	100			
10,0	1,35	21,9	33,4	65,4	120,7	5,0	9,9	19,4
		18,1	27,7	54,2	100			
17,0	1,73	28,4	149,6	16,9	194,5	22,5	0,8	30,7*
		14,4	76,9	8,7	100			
Контроль (колонки с активированным углем, гор. А ₀ 2 см)	1,95	1,0	74,8	56,9	132,7	11,3	8,6	20,2
		0,7	56,4	42,9	100			

* С учетом массы С ВОВ (г) в водах сорбционных лизиметров и последующего расчета их выноса: 7,4; 22,5 и 0,8 г/м².

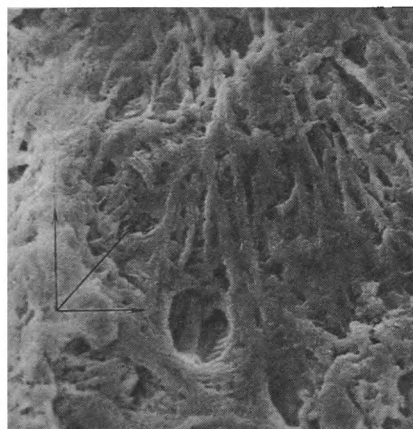
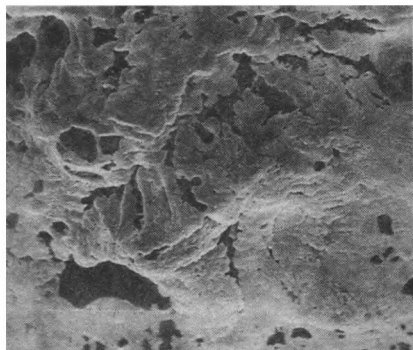


Рис. 1. Электронная микрофотография препарата ВОВ (водацетоновая фракция), выделенных по методу Форсита из гумифицирующихся в сорбционных лизиметрах листьев дуба (гор. Ал., разр. 6, стационар в смешанном лесу учхоза «Михайловское»).

Слева — общий вид губчато-ячеистой структуры ВОВ; $\times 500$; справа — геометрические (симметричные) образования, возможно, CaC_2O_4 , (1); аморфные структуры в новообразованных ВОВ (2), $\times 1000$; внизу стрелками показан «срез» микрослоев в губчато-ячеистой структуре ВОВ, $\times 1000$.

обуславливающую их высокую сорбционную способность в отношении различных химических соединений (ионов металлов, органо-минеральных компонентов и др.) и склонность к набуханию. При этом в водо-ацетоновых препаратах ВОВ содержатся геометрические (симметричные) структуры, свойственные, возможно, CaC_2O_4 .

Мобилизующиеся в растворимое состояние из опада и лесных подстилок ВОВ претерпевают различные превращения, участвуя, в частности, в миграции тех или иных соединений с потоком гравитацион-

ной влаги по профилю почв и в ландшафтах. При абиогенной миграции в почвах наряду с сорбционно-десорбционными взаимодействиями и фракционированием сложной смеси веществ наблюдаются коагуляция коллоидных систем, механический перенос тонкодисперсных частиц под защитой ВОВ, а также переход химических элементов из одного состояния и одних форм в другие [18, 22]. Например, углерод, фосфор и азот могут находиться в твердом, жидком и газообразном состоянии, а железо и марганец — легко менять валентность и переходить из ионно-молекулярного в коллоидное состояние, активно образовывать устойчивые водорастворимые органо-минеральные продукты [22]. Поэтому одни сорбционные параметры не всегда

позволяют дать достаточно обоснованный прогноз, в частности, линейной скорости миграции тех или иных химических соединений по генетическим горизонтам и профилю почв подзолистого типа.

В реальном почвенно-географическом пространстве существуют различные масштабы времени, отражающие не только неоднозначные по направленности и скорости процессы мобилизации веществ, но и их последующие трансформацию и массоперенос в сопряженных геохимических ландшафтах [5, 7, 9, 10, 17, 18].

На формальном математическом языке рассматриваемые определения можно задать с помощью миграционной функции, обуславливающей характер распределения новообразованной массы, например ВОВ (M), в конкретном почвенном пространстве (S) — генетическом горизонте, почвенном профиле, элементарном почвенном ареале (ЭПА) — в виде массы мигранта (g) за время (t), в форме дифференциального уравнения

$$\frac{dM}{dS} = g(x, y, z, t). \quad (1)$$

При этом для ЭПА целесообразно выделить время (t_1) и масштаб мобилизации абсолютной (возможной) массы ВОВ в заданной точке пространства [23], а также время (t_2) и масштаб миграции данных продуктов с учетом специфики взаимодействия с минеральными и гумусовыми соединениями согласно изотерме сорбции и кинетике сорбционного процесса. Миграционная функция вследствие неоднородного сложения профилей почв и пестроты почвенного покрова в пределах ЭПА, экосистемы будет иметь разрывы в изучаемой области, а в некоторых точках вообще может быть неопределенна. Вектор скорости миграции (\vec{V}) массы мигранта ВОВ

в почвах таежно-лесной зоны заметно дифференцирован в горизонтальном и вертикальном направлениях и зависит также от структуры, типа экосистем и географических условий почвообразования. Данные параметры в принципе трудно поддаются математической формулировке. Поэтому весьма важно накапливать фактическую информацию о путях миграции ВОВ и проводить анализ составляющих уравнения (1) для нахождения полной производной перераспределения мигранта (g) в конкретном пространстве ЭПА и оценки «поля миграции» ВОВ.

Результаты изучения вертикальной нисходящей миграции ВОВ в летний период в почвах южной части Архангельской области свидетельствуют о том, что и в период биологической активности в исследуемых почвах формируются и мигрируют значительные массы ВОВ (табл. 2). Использование в колонках синтетических ионитов, очевидно, позволило предотвратить интенсивную биодеградацию сорбированных ВОВ. Возможно, это связано с электрокинетическим потенциалом ионитов [3]. Установлено, что значительные количества ВОВ были сорбированы анионитом ЭДЭ-10п в OH^- -форме.

Наиболее интенсивный вынос водорастворимых железоорганических соединений был выявлен в профилях сильноподзоистой иллювиально-железистой и дерново-подзоистой остаточно-карбонатной почв. При этом ионы неполностью сорбировали соединения железа, поступившие в зону функционирования лизиметров. Заметное их количество было диагностировано в Al_2O_3 после десорбции раствором 1 н. H_2SO_4 , что косвенно указывает на многообразие форм миграции данного химического элемента [9].

Среди заряженных водораствори-

Таблица 2

Содержание, состав и масштаб вертикальной нисходящей миграции ВОВ и соединений железа в почвах южной части Архангельской области (1-я декада июня — 3-я декада сентября 1991 г.)

Генетический горизонт и глубина установки колонок, см	Объем воды в лизиметрах, мл	С ВОВ в приемных сосудах лизиметров, мг·л ⁻¹	С ВОВ, г/м ² *				Вынос Fe при сорбции на сорбентах, мг/м ²		
			КУ-2 в Н ⁺ -форме	ЭДЭ-10п в ОН ⁻ -форме	не-по-сред-ственно в Al ₂ O ₃	все-го**	общ-ий с иони-тов	с Al ₂ O ₃	все-го
Каргополь; разр. 30; подошва выположенного увала; лес смешанный разнотравный; дерново-карбонатная выщелоченная среднесуглинистая почва на дериватах известняков									
A ₀ ^{тп} — 6	350	246,4	6,2	35,3	9,3	63,8	228,2	77,5	305,7
A ₁ — 23	153	155,5	4,8	3,6	10,5	22,5	213,6	51,5	265,1
B _к — 39	117	160,0	2,9	20,1	1,3	27,1	235,0	26,1	261,1
Каргополь; разр. 84 (120 м от разр. 30); дерново-слабоподзолистая остаточно-карбонатная среднесуглинистая почва на карбонатной морене; верхняя часть склона выположенного увала									
A ₀ ^{тп} — 9	355	286,5	2,4	32,4	4,4	54,2	250,7	271,5	522,2
A ₁ — 20	202	120,1	2,5	2,4	2,5	11,1	171,7	310,0	481,7
A ₂ B — 41	194	94,1	2,2	20,9	8,8	34,7	72,3	297,0	369,3
Няндома; разр. 85; выровненная часть нижней трети увала; сильноподзолистая песчаная почва на флювиогляциальных отложениях									
A ₀ ^{тп} — 8	185	280,3	29,2	35,5	9,5	82,0	298,2	253,0	551,2
A ₂ — 22	150	150,9	3,2	40,4	6,5	53,5	347,8	429,3	777,1
B _г — 38	247	144,8	4,1	13,6	5,1	28,3	310,3	77,3	387,6

* Сорбенты в колонках располагали снизу вверх — Al₂O₃ для хроматографии, ЭДЭ-10п и верхний слой — КУ-2.

** Массу ВОВ в приемниках вод включали в общий вынос ВОВ. Для разр. 30 (гор. A₀^{тп}) подобная масса ВОВ составила 0,0862 г С, а в расчете на 1 м² — 13,0 г.

мых железо-органических соединений преобладали продукты с положительным знаком заряда, сорбированные катионитом КУ-2 в Н⁺-форме.

Наличие термодинамически устойчивых компонентов ВОВ в почвенных растворах и лизиметрических водах предопределяет их постепенное проникновение в грунтовые, а затем и в поверхностные природные воды. В таежно-лесной

зоне важную роль в формировании гидрохимического состава природных вод играют болота. Компоненты ВОВ (в основном неспецифические продукты) болотных вод постоянно поступают в ручьи и реки, придавая им характерный буроватый цвет. Почвенно-грунтовые воды ареалов залегания подзолистых почв заметно обогащены ВОВ, в составе которых идентифицированы как индивидуальные, так и специфические органические вещества [21].

Постоянная мобилизация ВОВ из органогенных субстратов в раствор, их поступление в почву при корневых выделениях, а также в составе вод, стекающих с вегетативных органов растений, позволяют заключить, что указанные процессы имеют определенную биогеохимическую направленность, они взаимосвязаны и отражают специфику функционирования естественных сообществ живых организмов в таежных ландшафтах. Вероятно, с помощью биогенного кислотообразования осуществляется адаптация групп живых организмов экосистем к суровым почвенно-климатическим условиям европейского Севера [23]. Если указанное положение правомерно, то формируемые преимущественно в лесных (нередко оторфованных) подстилках ВОВ должны обладать комплексом своеобразных свойств (ярко выраженная кислотная природа, доступность различным группам живых организмов, энергоемкость и т. д.) [19—23].

В составе ВОВ содержатся разнообразные органические соединения (в том числе и продукты с кислотными свойствами), обеспечивающие активную мобилизацию в раствор из труднорастворимых веществ макро- и микроэлементов питания [5, 9, 10, 17—25]. Однако этим своеобразие и важная экологическая роль ВОВ не исчерпывается. ВОВ являются поверхностно-активными соединениями, способствуя гидрофиллизации гидрофобных структур гумусовых веществ почвы и сообщая им химическую активность. При ассоциации в водных растворах молекулярные структуры ВОВ приобретают качественно новые свойства, присущие лиофильным коллоидным системам (рис. 1).

Для генезиса ВОВ характерны также их чрезвычайно интенсивная биодegradация и способность к вод-

ной миграции [9, 10]. С одной стороны, данные свойства обуславливают определенные трудности в изучении ВОВ (установлении количественных закономерностей при формировании этих веществ и выявлении качественного состава), а с другой, — свидетельствуют об их весьма легкой доступности различным группам живых организмов. Следовательно, указанные соединения играют в биогеоценозах европейского Севера важную биогеохимическую роль. Отсюда понятен интерес исследователей к проблеме ВОВ, а также к изучению реакций взаимодействия данных органических продуктов с типоморфными химическими соединениями.

Среди типоморфных химических соединений наиболее характерными для генезиса почв подзолистого типа являются соединения железа, в частности гидrogель $\text{Fe}(\text{OH})_3$, отличающийся весьма большой удельной поверхностью раздела фаз и исключительно слабой растворимостью в воде (произведение растворимости — $4 \cdot 10^{-38}$ М). Введение в водный раствор, содержащий частицы $\text{Fe}(\text{OH})_3$, компонентов ВОВ, несмотря на незначительное изменение pH, способствует активной мобилизации железа в растворимое состояние в форме $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ [4, 8]. Без органических лигандов ионы железа в растворах стабилизируются координированными молекулами воды в виде аквакомплексов [13]. Гидратированные ионы железа активно взаимодействуют как с самими коллоидными частицами $\text{Fe}(\text{OH})_3$, так и с различными компонентами ВОВ. Об этом свидетельствуют результаты серийных лабораторных и натуральных экспериментов по трансформации очищенных гидrogелей $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [22].

Гетерогенную коллоидную систему гидrogеля $\text{Fe}(\text{OH})_3$ получали

путем гидролиза аликвота 1 % водного раствора сульфата железа (III). С помощью ионообменной сорбции на слабоосновном анионите АН-2Ф в OH^- -форме проводили очистку коллоидных частиц $\text{Fe}(\text{OH})_3$ от сульфат-ионов, образующих в мицелле гидроксида железа диффузный слой ионов. Удаление из коллоидной системы значительного количества ионов SO_4^{2-} стабилизирует реакцию среды на уровне 3,3—3,6, затормаживает процесс коагуляции и способствует синтезированию частиц $\text{Fe}(\text{OH})_3$ преимущественно с положительным знаком заряда.

На наш взгляд, коллоидно-химический подход к синтезированию и очистке гидрогеля $\text{Fe}(\text{OH})_3$, а также получению водорастворимых железосульфатных комплексных соединений является весьма информативным. При контакте свежего осадка (гидрогеля) $\text{Fe}(\text{OH})_3$, имеющего большую удельную поверхность, например с водным раствором ФК, происходят сложные стадийные превращения как со стороны $\text{Fe}(\text{OH})_3$ — высокодисперсного гидрофобного коллоида, так и со стороны ФК — гидрофильного полиэлектролита, склонного при кон-

центрации углерода более 110 мг/л образовывать мицеллы [22]. В процессе активного химического взаимодействия указанных соединений наблюдается сорбционное модифицирование поверхностных слоев частиц $\text{Fe}(\text{OH})_3$ молекулами и ионами ФК, благодаря чему минеральные коллоидные частицы гидратируются поверхностно-активными органическими веществами, входящими в состав группы природных ФК. Образующиеся продукты реакций — водорастворимые железосульфатные комплексные соединения — приобретают черты, свойственные лиофильным коллоидным системам, в частности термодинамическую и агрегативную устойчивость. При этом гидрогель $\text{Fe}(\text{OH})_3$ сорбирует 51,0—80,9 % углерода ФК в зависимости от соотношения в системе реагентов — свежего гидрогеля $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и ФК (табл. 3). Сорбционная емкость очищенного гидрогеля $\text{Fe}(\text{OH})_3$ по отношению к ФК в статических условиях составляла 1,99—2,43 г углерода ФК на 1 г минерального коллоида.

ФК целесообразно рассматривать и как своеобразные природные стабилизаторы лиофобных коллоидных (высокодисперсных) частиц

Таблица 3

Результаты взаимодействия водного раствора ФК в статических условиях с синтезированным гидрогелем $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в течение 6 сут

Вариант опыта [раствор ФК + + свежий гидрогель $\text{Fe}(\text{OH})_3$]	До взаимодействия ФК + гидрогеля $\text{Fe}(\text{OH})_3$, мг		После взаимодей- действия ФК + гидрогеля $\text{Fe}(\text{OH})_3$, мг		Сорбция ФК $\text{Fe}(\text{OH})_3$, % $C_{\text{ФК}}$
	рН раствора	$C_{\text{ФК}}$ в растворе	рН раствора	$C_{\text{ФК}}$ в растворе	
Избыток в системе: ФК*	2,35	79,2	2,75	38,8	51,0
	2,15	251,0	2,83	114,7	54,3
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	2,46	79,2	3,20	15,1	80,9

* Соотношение масс ФК и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в гетерогенной системе даны в [22].

Таблица 4

Гель-хроматография водных растворов ФК и железофульватных комплексных соединений на колонках с гелями декстрана Молселект G-10 и G-50 (концентрация С ФК — 25 мг/мл, объем 2 мл)

Вариант опыта (рН среды)	Марка геля	Номер фракции	K_d	lg MM	MM
Фульвосоединения (ФС), не очищенные на катионите КУ-2 в H^+-форме:					
рН 2,5	G-10	1	0,515	2,51	320
рН 5,5	»	1	0,800	2,30	200
рН 8,0	»	1	0,773	2,34	220
	G-50	2	0,200	3,84	6900
Собственно ФК (рН 2,5)					
	»	1	0,266	3,75	5600
Фульваты натрия (рН 8,0)					
	»	1	0,200	3,84	6900
	»	2	0,900	2,89	780
Очищенная на угле и катионите КУ-2 водо-ацетоновая фракция ФК (рН_{исх} 2,9)					
	G-10	1	0,470	2,52	330
		2	0,100	3,95	8900
	G-50	3	1,100	2,60	500
Водорастворимые железофульватные комплексы:					
рН 2,8	»	1	0,330	3,66	4600
масса С ФК 25,0 мг/мл; Fe ³⁺ — 0,51 мг/мл	»	2	0,566	3,34	2200

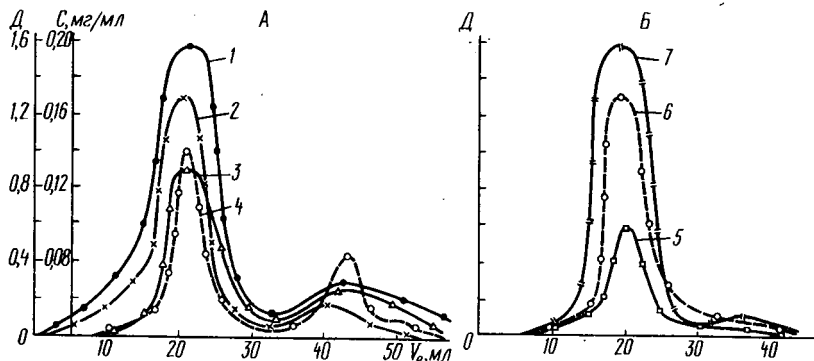
Fe(OH)₃ и других гидроксидов, поскольку, сорбируясь Fe(OH)₃, ионы и молекулы ФК блокируют места сцепления частиц Fe(OH)₃, препятствуя их конденсации и удерживая в растворе. В таком устой-

чивом состоянии коллоидные частицы Fe(OH)₃, очевидно, способны к нисходящей миграции по профилю подзолистой почвы с гравитационным потоком воды [18].

При сорбционном модифицирова-

Рис. 2. Выходная кривая фульвокислотных соединений при гель-хроматографии на колонке с гелем декстрана Молселект G-10.

А — фульваты аммония (выделены по методу Форсита, упарены при $t \sim 40^\circ C$ досуха и растворены в воде, но не очищены на катионите КУ-2): 1, 2, 3 — рН_{исх} соответственно 4,75; 2,75 и 8,25; 4 — содержание органического углерода; Б — собственно ФК (препараты А, но после очистки на катионите КУ-2 в H^+ -форме): 5, 6 и 7 — рН_{исх} перед фракционированием фульвосоединений соответственно 2,90; 2,10 и 9,30.



нии поверхностных слоев частиц $\text{Fe}(\text{OH})_3$ с помощью ФК наблюдается некоторая пептизация минерального коллоида, благодаря чему часть ионов железа из осадка гидрофобного коллоида переходит в раствор. Данный процесс, по-видимому, определяется комплексообразующей активностью ФК [1, 6, 12]. Поэтому способ синтеза водорастворимых железосульфатных комплексов соединений в лабораторных условиях нами назван методом сорбционного комплексообразования [22].

Взаимодействие частиц гидрофобного коллоида $\text{Fe}(\text{OH})_3$ с ФК сопровождается и другими реакциями, в частности перегруппировкой структур кислот как в объеме гидрогеля $\text{Fe}(\text{OH})_3$, так и в водном растворе при комплексообразовании ФК с гидратированными ионами железа, что было проверено с помощью метода гель-хроматографии. Для этого исследовали исходные

водные растворы ФК, а также ФК, находящиеся в составе синтезированных нами нативных железосульфатных комплексов (табл. 4). Установлено, что молекулярно-массовое распределение ФК из водных растворов на системе гелей-декстрана G-10 и G-50 сопровождается их незначительной (9—21 %) сорбцией на матрице G-10. Величины молекулярных масс (ММ) ФК, диагностируемые в опытах, зависят, с одной стороны, от концентрации последних в растворах (ионно-молекулярное и коллоидное состояние)³, а с другой — от pH и наличия в растворах ионов металлов (рис. 2), что согласуется с литературными данными [2, 6].

При введении в водный раствор ФК сильного электролита (например 1 н. H_2SO_4) для регулирования параметра pH происходит гипотетическая реакция, представленная на схеме 1.

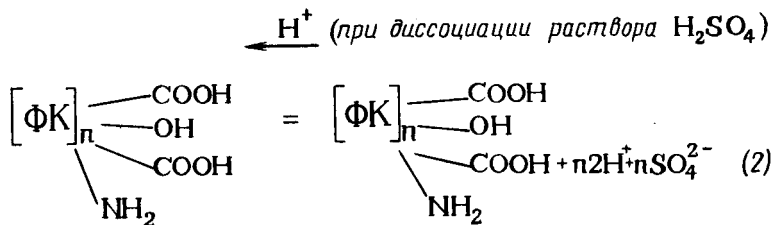


Схема 1.

Согласно принципу Ле Шателье, равновесие реакции (2) сместится влево — в сторону формирования слабодиссоциированных соединений (молекул ФК). Введенный в раствор ФК сильный электролит (1 н. водный раствор H_2SO_4), полностью диссоциируя на ионы, подавляет диссоциацию различных функциональных групп слабой «органической кислоты» — ФК. Последняя будет находиться в растворе преимущественно в молекулярной форме, и электростатические взаимо-

действия между группами органических веществ в составе ФК практически не проявляются. В этих условиях пространственная конфигурация молекул ФК имеет линейную форму, а при фракционировании на гелях декстрана G-10 и G-50 со-

³ Состояние ФК в водных растворах рассматривается с точки зрения их константы и степени диссоциации с учетом способности компонентов ФК образовывать в растворе мицеллы (ассоциаты).

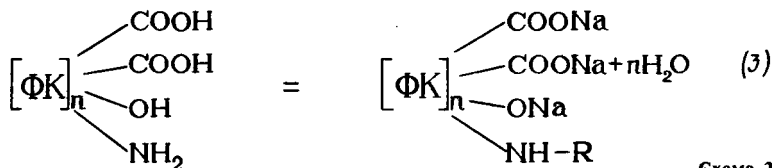
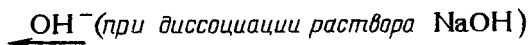


Схема 2.

путствующие сорбционные явления не обнаруживаются. При pH 2,5 выделена одна фракция ФК с молекулярной массой 5600.

Если водный раствор ФК подщелочить 1 н. NaOH, то произойдет реакция (3), равновесие сместится вправо — в сторону образования наиболее слабо диссоциирующего соединения, т. е. воды (схема 2). При этом все полярные функциональные группы ФК ($^-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NH}_2$ и др.) диссоциируют на ионы. В реакциях замещения образуются фульваты натрия и труднодиссоциирующее соединение — вода (значение K_w у воды равно 10^{-14} , а K_1 у ФК — $4,6 \cdot 10^{-4}$) [19].

В щелочном интервале pH возможны различные конформации⁴ молекул и ионов ФК в пространстве, поэтому фракционирование фульватов натрия на системе гелей обычно сопровождается сорбционным взаимодействием ионогенных групп ФК, имеющих некоторый электростатический заряд, и матрицы геля декстрана, для которой характерны незначительный отрицательный заряд и склонность к сорбции органических веществ полифенольной природы [8]. При pH 8 органические вещества, входящие в состав

ФК, на гелях декстрана G-10 и G-50 были дифференцированы на 2 фракции: в одном случае с ММ 6900 и 800, а в другом — с ММ 6900 и 200.

Полученная информация позволяет уточнить представления о миграционной активности ФК в почвах подзолистого типа. В кислотном интервале pH при отсутствии насыщенности подзолистых почв щелочноземельными основаниями органические компоненты ФК в лизиметрических водах располагаются в форме цепочек (чередование одинаковых структурных групп), образуя в пространстве характерные мономерные звенья. В таком состоянии ФК весьма мобильны и склонны к миграции с потоком воды. При подщелачивании среды (например, после известкования почвы) и наличии значительного количества ВОВ в почвенных растворах возможно формирование ассоциатов ФК (как, видимо, и других компонентов ВОВ) в результате межмолекулярных взаимодействий, вызывающих вращения мономерных звеньев. В этих условиях макромолекулы и макроионы ФК принимают различные конформации, а их подвижность становится незначительной. Заметно возрастают сорбционная активность ФК и вероятность их осаждения ионами металлов на поверхности почвенных частиц [19].

Было высказано предположение о возможном участии гидратированных ионов железа в процессах ассоциации молекул органических ве-

⁴ Конформацией называют энергетически неравноценные формы макромолекул, возникающие при электростатических поворотах мономерных звеньев без разрыва химических связей [4, 13].

ществ (входящих в состав ФК) при сорбционном комплексообразовании [8, 14, 22]. Опыты показали, что в составе синтезированных

ных водорастворимых железосульфатных комплексных соединений имеется 55—65 % железа, прочно связанного с ФК, которое диагно-

Таблица 5

Распределение металлов по фракциям (мг/мл) ФК и синтезированных водорастворимых железосульфатных комплексов при систематизированной гель-хроматографии (содержание металлов определяли после разрушения ФК 20 % раствором H_2O_2)

Вариант опыта	рН растворов		Fe^{3+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Mn^{2+}
	исходный	фильтратов					
Исходный водный раствор ФК по С ($C_0=25$ мг/мл, $V=20$ мл, зольность — 0,32 %)	2,1	—	0,035	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$8,1 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$5,7 \cdot 10^{-5}$
Синтезированные водорастворимые железосульфатные комплексы (масса ФК по С — 25,0 мг)	2,83	—	0,510	0,015	0,071	0,069	0,037
Фракционирование водорастворимых железосульфатных комплексов при $pH_{исх}$ 2,83 (фракции после разделения на гелях):							
G-10 (1-я)	2,83	4,5	0,120	$5,0 \cdot 10^{-3}$	0,023	0,024	$8,0 \cdot 10^{-3}$
» (2-я)	—	3,9	0,033	Нет	$5,2 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$
» (3-я)	—	6,0	0,020	»	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
G-50 (4-я)	—	5,2	0,064	$3,0 \cdot 10^{-3}$	0,010	0,011	$3,0 \cdot 10^{-3}$
» (5-я)	—	4,5	0,052	$2,0 \cdot 10^{-3}$	0,013	0,013	$5,0 \cdot 10^{-3}$
всего во фракциях			56,7	66,7	74,6	82,6	54,1
Фракционирование водорастворимых железосульфатных комплексов при $pH_{исх}$ 4,5 (фракции после разделения на гелях):							
G-10 (1-я)	4,5	6,0	0,095	Не опр.	0,019	0,022	$5,2 \cdot 10^{-3}$
» (2-я)	—	3,0	0,041	»	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$
G-50 (1-я)	—	6,5	0,034	»	$5,4 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$
» (4-я)	—	3,5	0,018	»	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
» (5-я)	—	6,0	$3,0 \cdot 10^{-3}$	»	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$
всего во фракциях			0,191 37,5	—	0,031 43,7	0,039 56,5	0,016 43,2

Примечание. Здесь и в табл. 7 числитель — концентрация металлов в растворе; знаменатель — % к исходному содержанию.

стируется лишь после полного разрушения последних 20 % H_2O_2 . Фракционирование водорастворимых железосульфатных комплексных соединений на гелях G-10 и G-50 при pH 2,5 позволило выделить фракции с ММ 4600 и 2200, что свидетельствует о возрастании ММ ФК.

Реакции комплексообразования водных растворов ФК с ионами железа наряду с возможной пространственной перегруппировкой их структур также сопровождаются рН-эффектом [8, 19] и частичным гидролизом водорастворимых комплексных железосульфатных соединений (табл. 5).

Примечательно, что конституционные формы железа, находящиеся в молекулярных структурах ФК, при гель-хроматографии существенно не трансформируются. Из общего количества железа, введенного в хроматографические колонки и находившегося в ФК, было обнаружено 94,7 %, из них

5,7 % трансформировалось в гидроксокомплексы и сорбировалось матрицей геля.

Синтезированные водорастворимые железосульфатные комплексные соединения в процессе изменения рН с 2,83 до 4,5 трансформировались более радикально, что косвенно свидетельствует о стадийности комплексообразования и, возможно, о первоначальном формировании внешнесферных легкогидролизующихся органо-минеральных продуктов.

Известно, что константа гидролиза простых ионов металлов прямо пропорциональна ионному произведению воды и обратно пропорциональна произведению растворимости осадка соответствующего гидроксида металла. Следовательно, чем меньше произведение растворимости, тем активнее протекает гидролиз, особенно в разбавленных растворах. Процесс гидролиза комплексных ионов сопровождается час-

Таблица 6
Содержание тяжелых металлов (мг/л; после сжигания ВОВ 20 % H_2O_2) в лизиметрических водах сорбционных лизиметров и поверхностных природных водах европейского Севера

Вариант опыта	Mn ²⁺	Fe ³⁺	Cu ²⁺	Ca ²⁺	Ni ²⁺
Трансформация гидрогелей ГК:					
A ₀ ^п — 8 см (Холмогорский стационар)	0,95	4,86	0,16	Не опр.	0,24
A ₀ ^п — 7 см (Няндомский стационар)	2,78	4,25	0,41	»	0,58
Поверхностные природные воды европейского Севера:					
позднеосенняя верховодка (13/XI—89 г.), Холмогорский стационар; разр. 17	1,18	1,29	0,12	4,45	0,19
грунтовые (осенние) воды (31/X—89 г.), учхоз «Михайловское»	5,09	3,62	0,11	1,75	0,23
верховое болото близ пос. Карпогоры в 2 км от р. Пинеги (24/VIII—89 г.)	0,11	0,76	0,12	1,68	0,33
осенняя верховодка (11/XI—89 г.) Няндомский стационар; разр. 25	0,09	1,62	0,10	1,61	0,20
вода из р. Пинеги близ пос. Карпогоры (24/VIII—89 г.)	1,9	0,27	0,09	8,73	Не обн.
вода из озера на Соловецком архипелаге (12/VIII—89 г.)	0,28	0,41	0,10	2,44	»
морская вода вблизи Соловецкого архипелага (12/VIII—89 г.)	0,18	1,45	0,19	Не опр.	0,04

точной заменой лигандов молекулами растворителя, что типично для внешнесферных комплексных соединений [4, 8]. Продуктами реакции являются гидроксокомплексы и гидроксиды металлов, которые в процессе гель-хроматографии на геле декстрана G-10 частично сорбируются матрицей геля или выходят из колонки с заметным запаздыванием, образуя так называемую зону «хвоста». Определение концентрации металлов в составе выделенных фракций ФК и в зоне «хвоста» позволило диагностировать долю различных металлов в природных водах, прочно связанных с компонентами ВОВ. Гидролиз комплексных соединений, в состав которых входят анионы слабых органических кислот, протекает тем слабее, чем больше константа устойчивости комплекса. Фракции ФК с ММ 5600, образовавшие с железом комплексные соединения, более устойчивы к гидролизу, нежели компоненты с $ММ < 700$. В работах [8, 9] приводятся константы нестойкости железосульфатных комплексных соединений для аналогичного объекта — подзолистой почвы стационара «Белый Раст». Для фракции ФК с ММ 5600 значение pK оказалось равным 23,8 ($K = 1,59 \cdot 10^{-24}$), а для фракции с ММ 580 — 22,1 ($K = 7,94 \cdot 10^{-23}$), т. е. первая фракция ФК образует с железом более прочные комплексы.

В натуральных экспериментах превращение гидрогелей $Fe(OH)_3$ в сорбционных лизиметрах сопровождалось не только мобилизацией в раствор ионов железа и образованием устойчивых водорастворимых железоорганических соединений, активно сорбируемых активированным углем в сорбционных лизиметрах (табл. 6), но и миграцией в колонках коллоидных частиц $Fe(OH)_3$ под защитой ВОВ. Такие

продукты практически не поглощались активированным углем и поступали с фильтрующими растворами в приемники вод. Здесь модифицированные частицы $Fe(OH)_3$ ВОВ находились в виде хлопьевидных взвесей (во всем объеме) и частично в осадке. Мобилизованные в раствор ионы железа способствовали изменению состава ВОВ в сторону формирования в основном специфичной группы органических веществ (ФК). Подобным ассоциативным эффектом (в почвах подзоны южной тайги) обладают также ионы Ca^{2+} , мобилизуемые в раствор компонентами ВОВ из порошка доломита [22]. Однако в опытах с использованием известковых мелиорантов, проводимых на Нянском стационаре (в подзолистых почвах подзоны средней тайги при трансформации растительных остатков формируются главным образом индивидуальные органические соединения), состав ВОВ не изменялся (табл. 7). Очевидно, основная масса ионов Ca^{2+5} в растворах отчуждалась на усреднение низкомолекулярных органических кислот и образовании труднорастворимых осадков типа CaC_2O_4 . Формирование гумусовых веществ завершалось в основном на стадии накопления фульвосоединений [10].

Определенный интерес представляют результаты полевых опытов, в которых изучалась трансформация гидрогелей ГК. Показано, что высокомолекулярные органические соединения типа биополимеров [13, 14] являются исключительно емкими поглотителями ВОВ. Совместная трансформация смесей, состоящих из гидрогелей ГК и порошка до-

⁵ В работе [25] отмечается, что ФК из гор. В подзолов образуют комплексы с Ca^{2+} -ионами при соотношении масс этих кислот и металла 1:1. Аналогичные данные приводятся в [15].

Таблица 7

Трансформация препаратов гидрогелей ГК, фосфорита и доломита в сорбционных лизиметрах на стационарах Архангельской области с 23 мая по 13 декабря 1989 г.

Вариант опыта	Объем воды в лизиметрах, л	Сухой остаток в водах лизиметров, г/л	С ВОВ в приемных сосудах лизиметров, мг·л ⁻¹	Состав ВОВ в элюатах с активированного угля, мг·л ⁻¹ / % С _{общ}			С _{общ} в гидрорегеле ГК после опыта, %	Масштаб миграции ВОВ, г/м ²	С ВОВ, сорбированный гидрогелем ГК, мг
				водоацетонном	аммиачном	все-го			

Разр. 71. Подзона северной тайги; Холмогорский стационар; лес — ельник-черничник зеленомошный; сильноподзолистая глееватая легкосуглинистая почва на бескарбонатной морене

Контроль (колонки с активированным углем); A ₀ ^{гп} — 8 см	0,61	0,104	$\frac{30,6}{6,8}$	$\frac{254,4}{56,5}$	$\frac{165,4}{36,7}$	$\frac{450,4}{100}$	—	41,4	—
Гидрогель ГК; A ₀ ^{гп} — 8 см	0,42	0,169	$\frac{3,7}{0,6}$	$\frac{508,8}{75,8}$	$\frac{159,0}{23,6}$	$\frac{671,5}{100}$	0,57	42,5	463,3
Гидрогель ГК; A ₂ — 17 см	0,51	0,115	$\frac{11,0}{2,2}$	$\frac{267,1}{55,5}$	$\frac{203,5}{42,3}$	$\frac{481,6}{100}$	0,41	37,0	303,3

Подзона средней тайги; Няндомский стационар

Разр. 25. Лес — ельник-черничник зеленомошный; сильноподзолистая иллювиально-железистая супесчаная почва на двучленных отложениях, гор. A₀^{гп} — 8 см

Контроль (колонка с активированным углем)	0,68	0,075	$\frac{20,8}{6,5}$	$\frac{200,3}{64,6}$	$\frac{89,0}{28,9}$	$\frac{310,1}{100}$	—	46,7	—
То же	0,74	0,084	$\frac{1,3}{0,5}$	$\frac{203,5}{72,4}$	$\frac{76,3}{27,1}$	$\frac{281,1}{100}$	—	42,7	—
Гидрогель ГК	0,35	0,142	$\frac{1,3}{0,1}$	$\frac{610,6}{84,1}$	$\frac{114,5}{15,8}$	$\frac{726,4}{100}$	0,26	38,3	153,3

Разр. 80. Лес — ельник-черничник переувлажненный; сильноподзолистая среднесуглинистая глееватая почва на бескарбонатной морене; гор. A₀^{гп} — 8 см

Контроль (колонка с активированным углем)	0,26	Не опр.	$\frac{80,0}{18,5}$	$\frac{214,8}{49,4}$	$\frac{139,6}{32,1}$	$\frac{434,4}{100}$	—	13,8	—
Порошок Са (Mg) CO ₃	0,28	»	$\frac{13,3}{9,2}$	$\frac{102,8}{71,0}$	$\frac{28,7}{19,8}$	$\frac{144,8}{100}$	—	4,1	—
Порошок фосфорита (Егорьевский карьер, Московская обл.)	0,06	»	$\frac{52,3}{14,3}$	$\frac{174,0}{47,5}$	$\frac{139,6}{38,2}$	$\frac{365,9}{100}$	—	13,0	—

ломита, также сопровождалась интенсивной мобилизацией в раствор ионов Ca²⁺ и образованием при pH > 7,5 водорастворимых кальций-

органических соединений (табл. 7) [22].

Очевидно, легкая минерализация компонентов ВОВ вне своеобразного

биополимерного структурного поля гумусовых соединений и обуславливает, с одной стороны, возможность жизнедеятельности разных групп почвенных живых организмов, обновление молекулярных структур гумуса (в процессе сорбции компонентов ВОВ), а с другой — создает своеобразное иллюзорное представление о низкой интенсивности образования и превращения данных продуктов в подзолистых почвах.

Гидрогели ГК, локализованные с помощью сорбционных лизиметров на разной глубине почвы, аккумулируют неодинаковое количество ВОВ. В пределах одной биоклиматической зоны наименьшая сорбционная активность гидрогелей ГК по отношению к ВОВ характерна для подзолистых почв, развитых на бескарбонатных породах подзоны средней тайги (Няндомский стационар). Следовательно, своеобразие взаимодействия компонентов ВОВ конкретной почвы с гидрогелем ГК обусловлено комплексом факторов, среди которых

специфичную роль играют состав и свойства ВОВ.

Отмеченные особенности изменения состава ВОВ в присутствии ионов металлов (возможно, и их комплексных соединений) обуславливают характер формирования специфической группы ВОВ, в той или иной мере насыщенных металлами (табл. 8). В частности, поверхностные воды (верховодка), отобранные на стационаре «Белый Раст», имели преимущественно фульватный состав. Причем на 1 мг ФК приходилось $1,2 \cdot 10^{-3}$ мг железа, $2,1 \cdot 10^{-3}$ мг алюминия и $5,2 \times 10^{-3}$ мг фосфора [18], т. е. миграционные компоненты ВОВ оказались не насыщенными металлами, при этом они включались в геохимические миграционные потоки веществ в сопряженных ландшафтах европейского Севера.

Содержание и формы миграции тяжелых металлов в поверхностных природных водах в известной мере зависят от сопутствующих негатив-

Таблица 8
Содержание и формы миграции металлов в речных водах европейского Севера (август — сентябрь 1989 г.)

Объект исследования	Fe ³⁺	Mn ²⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺
Река Онега (5 км от г. Каргополя)	0,32	4,11	0,06	0,04	0,04
	38,3	80,5	56,7	32,5	37,5
Река Нименьга (болотные массивы Няндомского района, с. Конда)	8,00	4,16	0,08	0,04	0,04
	71,9	85,6	75,0	55,0	75,0
Озеро Боровое (Няндомский район, с. Андреевская)	5,36	3,78	0,05	0,04	0,39
	45,3	97,4	68,0	57,5	86,9
Река Сев. Двина (о. Пустошь, аллювиальная зона дельты):	10,8	6,92	0,08	0,04	0,04
	отлив	62,0	99,1	70,0	52,5
прилив	8,53	1,27	0,06	0,02	0,03
	87,0	95,3	33,3	35,3	30,0

Примечание. Числитель — концентрация металлов в исходной воде (мг/л) после ее фильтрации через плотный беззольный бумажный фильтр и сжигания ВОВ в аликвотах; знаменатель — относительное количество (%) металла, прочно связанного с компонентами ВОВ (по результатам гель-хроматографии аммиачной фракции ВОВ на G-10).

ных явлений в процессе функционирования природно-территориальных комплексов — аэральных выпадов, кислотных дождей, выбросов промышленных предприятий и тепловых электростанций — пыли и дыма [1, 2, 16]. В наземных экосистемах тяжелые металлы включаются в трофические цепи и в таком компоненте, как почвы, активно влияют на мезофауну и микрофлору. Тяжелые металлы, воздействуя на микрофлору, способствуют изменению скорости реакций минерализации ВОВ и формирования гумусовых веществ. В данном случае резко увеличивается численность почвенных грибов, продуцирующих токсины, низкомолекулярные органические кислоты и другие органические вещества, и заметно подавляется развитие бактерий и иных представителей микрофлоры [1, 5].

В этой связи установленная нами [10, 20, 23] тенденция увеличения масштабов мобилизации и миграции ВОВ в почвах подзолистого типа в 80—90-х годах по сравнению с данными, полученными в 60—70-х годах, возможно, обусловлена усиливающейся неблагоприятной экологической обстановкой в Архангельской области. Даже в регионе Каргопольской суши, где нет промышленных предприятий, в пробах воды, стекающей с дерева ели, отмечены концентрации кадмия и никеля, превышающие ПДК.

Наличие водорастворимых органико-минеральных форм тяжелых металлов в поверхностных природных водах свидетельствует, с одной стороны, о важной роли ВОВ в их мобилизации из труднорастворимых соединений и формировании комплексных соединений, а с другой — о периодических аэральных выпadaх, содержащих тяжелые металлы. Химические продукты, включающие тяжелые металлы, накапливаются в

экосистемах и в зависимости от климатических условий трансформируются с разной интенсивностью. Наиболее активно эти процессы протекают в таежно-лесной зоне, где формируются значительные массы ВОВ. Здесь следует ожидать весьма радикальных и, вероятно, трудно предсказуемых изменений в различных звеньях биологического круговорота веществ, что и предопределяет актуальность дальнейших исследований.

Выводы

1. ВОВ являются целесообразным продуктом функционирования групп живых организмов в таежных ландшафтах. Путем биогенного кислотообразования растения, мхи, лишайники и почвенные микроорганизмы не только эффективно адаптируются к суровым гумидным условиям европейского Севера, но и обеспечивают себя элементами питания, находящимися в рассеянном и труднодоступном состоянии.

2. ВОВ отличаются ярко выраженными кислотными и комплексобразующими свойствами, гетерогенным молекулярно-массовым составом и способностью к ассоциации в водных растворах при участии ионов металлов.

3. Одной из характерных форм почвенно-геохимической миграции типоморфных и тяжелых металлов в таежных ландшафтах являются устойчивые водорастворимые металлоорганические комплексы (биологически активные формы), которые способны активно включаться в трофические цепи экосистем.

4. Содержание и формы миграции тяжелых металлов в поверхностных природных водах, с одной стороны, зависит от загрязненности территории химическими соединениями, а с другой — от масштаба миграции ВОВ и их состава в почвах экосистем.

5. Санитарно-экологическая обстановка в отношении мобильных форм кадмия и никеля в рассматриваемом регионе неблагоприятна и требует комплексного исследования.

6. Процессы новообразования ВОВ, их состав и свойства отражают биогеохимическую направленность функционирования живых организмов; биогенное кислотообразование, очевидно, выступает как один из эффективных механизмов адаптации сообществ таежных экосистем к неблагоприятным почвенно-климатическим условиям европейского Севера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Важенин И. Г., Лычкина Т. И. Модельные опыты по изучению миграции тяжелых металлов в почве.— Бюлл. Почвенного ин-та им. В. В. Докучаева, 1980, вып. 24, с. 38—41.— 2. Варшал Г. М., Велюханова Т. К., Кошечева И. Я. и др. Химические формы элементов в объектах окружающей среды и методы их определения.— Изв. ТСХА, 1992, вып. 3, с. 157—170.— 3. Гаманов Н. И. Механизм образования электрического потенциала набухших зерен ионита.— Жур. физ. химии, 1990, т. 64, № 12, с. 3322—3329.— 4. Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Попов К. И. Комплексоны и комплексоны металлов. — М.: Химия, 1988.— 5. Елпатьевский П. В., Луценко Т. Н. Роль водорастворимых органических веществ в переносе металлов техногенного происхождения по профилю горного бурозема.— Почвоведение, 1990, № 6, с. 30—42.— 6. Зонин С. В. Геохимические и географические аспекты миграции железа в почвах.— Железо в почвах. М.: Наука, 1982, с. 143—166.— 7. Зайдельман Ф. Р. Глеобразование в условиях застойно-промывного водного режима — фактор деградации и оподзоливания почв.— В кн.: Естественное и антропогенное переувлажнение почв. С.-Пб.: Гидрометеоиздат, 1992, с. 61—72.— 8. Карлухин А. И. Применение гелевой хроматографии в почвенных исследова-

ниях.— М.: ТСХА, 1984.— 9. Кауричев И. С., Карлухин А. И. Водорастворимые железоорганические соединения в почвах таежно-лесной зоны.— Почвоведение, 1986, № 3, с. 66—72.— 10. 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.— 11. Кононова М. М., Александрова И. В. Фенольные соединения почвы и их роль в образовании гумусовых веществ.— В сб.: Фенольные соединения и их биологические функции. Материалы 1-го Всесоюз. симп. по фенольным соединениям. М.: Наука, 1968, с. 302—310.— 12. Конциц В. А., Стрнад В., Черников В. А. Свойства водорастворимых фульвокислот, содержащих легкие и тяжелые металлы.— Изв. ТСХА, 1986, вып. 2, с. 106—109.— 13. Князев Д. А., Смартыгин С. Н. Комплексные соединения.— В кн.: Неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1990, с. 109—189.— 14. Орлов Д. С., Минько О. И., Демин В. В. и др. Об участии металлов в формировании молекулярно-массовой организации гумусовых веществ почвы.— Доклады АН СССР, 1989, т. 305, № 5, с. 1228—1231.— 15. Понизовский А. А., Мироненко Е. В., Пачепский Я. А. Применение модели ионных пар для расчета активностей ионов в почвенных растворах из гумусовых горизонтов почв.— В сб.: Успехи почвоведения. Советские почвоведы к XIII Междунар. конгр. почвоведов (Гамбург, 1986). М.: Наука, 1986, с. 44—49.— 16. Стрнад В., Золотарева Б. Н., Ровинский Я. Ф. Взаимодействие соединений тяжелых металлов и фульвокислот с минералами и почвами.— В сб.: Материалы Междунар. симп. стран — членов СЭВ «Биол. круговорот и процессы почвообразования». Пушкино, 1984, с. 149—164.— 17. Фокин А. Д., Аргунова В. А. Исследование миграции фосфора в подзолистой почве.— Почвоведение, 1974, № 4, с. 85—93.— 18. Фокин А. Д., Аргунова В. А., Кауричев И. С., Яшин И. М. Состав органического вещества, состоянии полуторных окислов и фосфатов в водах, дренирующих подзолистые почвы.— Изв. ТСХА, 1973, вып. 2, с. 99—105.— 19. Яшин И. М. Некоторые свойства

соединений фульвокислотного характера дерново-подзолистых почв.— В сб.: Органическое вещество и плодородие почв. М.: ТСХА, 1983, с. 43—56.— 20. Яшин И. М., Кауричев И. С. Превращение растительных остатков и формирование групп гумусовых соединений в подзолистых почвах.— Изв. ТСХА, 1989, вып. 4, с. 42—53.— 21. Яшин И. М., Черников В. А., Карпухин А. И., Раджабова П. А. Содержание и состав водорастворимых органических веществ в поверхностных природных водах европейского Севера.— Изв. ТСХА, 1990, вып. 3, с. 68—83.— 22. Яшин И. М. Взаимо-

действие гидроксида железа, препаратов гуминовых кислот и доломита с водорастворимыми органическими веществами подзолистых почв.— Изв. ТСХА, 1991, вып. 6, с. 46—61.— 23. Яшин И. М., Кауричев И. С. Педогенные функции водорастворимых органических веществ в таежных ландшафтах.— Почвоведение, 1992, № 10, с. 49—61.— 24. De Long W. A., Schnitzer M.— Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 1956, vol. 19, p. 360—368.— 25. Schnitzer M., Hanson E. H.— Soil Sci., 1970, vol. 109, p. 333—340.

Статья поступила
15 октября 1992 г.

SUMMARY

The data about the content and migration forms of heavy metals in surface natural waters of European North are presented. An important specific role of water-soluble organic substances for mobilization and soil-geochemical migration of iron is noted. An active and specific participation of fulvic acids in transformation of hydrogels of iron hydroxide, as well as of dolomite and phosphorite in podzolic soils of middle taiga subzone has been ascertained, this process being accompanied by formation of stable water-soluble metal-organic compounds.