

На правах рукописи

МУХИН Евгений Валерьевич



**ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ И МИГРАЦИЯ
ВОДОРАСТВОРИМЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
В ПОЧВАХ ЛЕСОПАРКОВЫХ ЛАНДШАФТОВ
НИЖНЕГО ТЕЧЕНИЯ РЕКИ СЕВЕРНОЙ ДВИНЫ**

Специальность 03 00 16 – экология

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата биологических наук

17 МАЯ 2007

Москва 2007

Работа выполнена на кафедре экологии Российского государственного аграрного университета — МСХА имени К А Тимирязева

Научный руководитель доктор биологических наук,
профессор И.М. Яшин

Официальные оппоненты доктор биологических наук,
профессор И.Г. Платонов,
кандидат химических наук,
доцент А.В. Кузнецов

Ведущая организация Московский государственный университет
имени М В Ломоносова

Защита диссертации состоится «16» мая 2007 г в 17 часов на заседании диссертационного совета Д-220 043 03 при РГАУ — МСХА имени К А Тимирязева по адресу 127550, Москва, Тимирязевская ул , 49

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной Научной библиотеке РГАУ—МСХА имени К А Тимирязева по адресу 127550, Москва, Тимирязевская ул , 49

С авторефератом можно ознакомиться на сайте www.timacad.ru

Автореферат разослан «16» апреля 2007 г

Ученый секретарь
диссертационного совета,
профессор



В А Калинин

МУХИН Евгений Валерьевич

**ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ И МИГРАЦИЯ
ВОДОРАСТВОРИМЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
В ПОЧВАХ ЛЕСОПАРКОВЫХ ЛАНДШАФТОВ
НИЖНЕГО ТЕЧЕНИЯ РЕКИ СЕВЕРНОЙ ДВИНЫ**

Специальность 03 00 16 – экология

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата биологических наук

Москва 2007

Работа выполнена на кафедре экологии Российского государственного аграрного университета — МСХА имени К.А. Тимирязева

Научный руководитель доктор биологических наук,

профессор И.М. Яшин

Официальные оппоненты

доктор биологических наук,

профессор И.Г. Платонов,

кандидат химических наук,

доцент А.В. Кузнецов

Ведущая организация

Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова

Защита диссертации состоится «___» _____ 2007 г в ___ часов на заседании диссертационного совета Д-220/043/03 при РГАУ — МСХА имени К.А. Тимирязева по адресу 127550, Москва, Тимирязевская ул., 49

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной Научной библиотеке РГАУ—МСХА имени К.А. Тимирязева по адресу 127550, Москва, Тимирязевская ул., 49

С авторефератом можно ознакомиться на сайте www.timacad.ru

Автореферат разослан «___» _____ 2007 г

Ученый секретарь
диссертационного совета,
профессор

В.А. Калинин

Общая характеристика работы.

Актуальность проблемы.

Исследование процессов формирования, трансформации и миграции водорастворимых органических веществ (ВОВ) в почвах тайги тесно связано с обоснованием их экологических функций и функций почв в биосфере (Добровольский Г В, Никитин Е Д, 1990, И М Яшин, 1993, 2006) Понимание генезиса ВОВ можно рассматривать в качестве одного из актуальных источников информации об экосистемах это и продукты жизнедеятельности биоты, и активные мигранты, а также вещества, обуславливающие взаимосвязь таежной биоты со средой обитания — почвами (А Д Фокин, 1975, 1986, 2003, А И Карпунин, 1986)

Сведения о ВОВ могут быть использованы для уточнения генезиса и характера кислотности экосистем, абиогенных потоков мигрантов, оценки экологической ситуации, в частности, в ландшафтах Архангельской области, испытывающих устойчивую (пока локальную), и все более усиливающуюся антропогенную нагрузку деятельностью целлюлозно-бумажных комбинатов, предприятий по химической переработке древесины, разведка и добыча алмазов, нефти, крупномасштабные рубки и сплав леса, осушение болот, функционирование ракетно-космического комплекса, освоение пойменных участков реки Сев Двины

Цель работы: изучение экологических функций ВОВ, а также их компонентного состава и водной миграции в северо-таежных ландшафтах Архангельской области Для достижения цели были поставлены и решены следующие задачи

- 1 изучение процессов образования ВОВ с кислотными свойствами и особенности их внутрипочвенной миграции, уточнение генезиса фульвокислот в почвах северной тайги Архангельской области
- 2 исследование динамики и масштаба абиогенной (водной) миграции ВОВ и ряда водорастворимых органо-минеральных соединений в почвах геоморфически сопряженных ландшафтов — шалкер увала (элювиальный - автономный) — склоны увалов (транс-элювиальный) — пойма реки (суперэлювиальный)
- 3 изучение направленности и скорости трансформации ряда известковых мелиорантов, а также особенности миграции в глее-подзолистых почвах ионных форм соединений Ca^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} , а также Fe и Si

Научная новизна Впервые для северо-таежных ландшафтов применена новая методология оценки разноориентированных потоков миграции ВОВ в предварительно выделенных при детальной почвенной съемке элементарных

почвенных ареалах. В модельных полевых опытах изучены особенности трансформации известковых мелиорантов. Полученные данные углубляют традиционные представления, основанные на химическом подходе и роли, главным образом, H_2CO_3 в превращении углекислой извести и доломитов. Систематизированы сведения о фульвокислотах подзолистых почв. Обоснованы трансформационная и миграционная функции ВОВ, охарактеризовано их участие в глее-, гумусо-, подзолообразовании и в лессиваже. Изучены формы и масштаб миграции соединений Fe и Si.

Практическая значимость. Метод сорбционных лизиметров рекомендуется использовать при локальном мониторинге водоохраных зон речных систем, озер, прудов и водохранилищ. Модификацию метода сорбционных лизиметров целесообразно использовать при оценке экологической безопасности осадков сточных вод (ОСВ), отходов производств и удобрений, используемых в агроландшафтах, содержащих, например, тяжелые металлы. Зная экспериментально установленный коэффициент мобилизации ($k_{\text{моб}}$) конкретного химического элемента из изучаемого техногенного продукта, можно приближенно обосновать прогноз водной миграции этого элемента в почвах, а также его поведение на физико-химических барьерах (И.М. Яшин, Е.В. Мухин и А.И. Карпухин, 2004).

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались на студенческих научных конференциях (1999-2001 гг.), конференции молодых ученых и специалистов РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева в 2003 г., на научно-методических заседаниях кафедры экологии (2001-2004 гг.). В 2002-2004 гг. автор участвовал в научной программе Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) по грантам — 02-04-63043 (экспедиционный) и 02-04-48791 (инициативный) под руководством профессора И.М. Яшина.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 2 научные статьи и 2 учебных пособия.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав, общих выводов, приложения, научно-практических рекомендаций. Работа изложена на 149 страницах, включает 23 таблиц, иллюстрирована фото. Список используемой литературы включает 407 работ, в т.ч. 63 на иностранных языках. Некоторые фактические данные получены совместно с И.М. Яшиным и А.И. Карпухиным.

Автор глубоко благодарен своему учителю — профессору Ивану Михайловичу Яшину за методическую помощь и поддержку при выполнении настоящей диссертационной работы.

Автор также признателен профессорам В.А. Черникову, А.А. Лурье за консультации и критические замечания.

Глава 1. Обзор литературы

1.1. Современное состояние изученности ВОВ в таежных ландшафтах

Проведен анализ научных работ отечественных и зарубежных авторов, изучавших формирование, состав, свойства ВОВ, их роль в гумусообразовании, питании растений, взаимодействии с минералами почв, а также участия в почвенно-геохимической миграции продуктов выветривания и почвообразования в таежных ландшафтах (И С Кауричев, 1965, А Д Фокин, 1975, А И Карпухин, 1986, Д С Орлов, 1990, Г В Добровольский и Е Д Никитин, 1990, И Б Арчегова, 1992, И М Яшин, 1993, В В Шконов и Н В Лукина, 1996, 1998, Т Т Горбачева, 2002)

Благодаря внедрению в почвенные исследования методов хроматографии, лизиметрии и изотопных индикаторов в 70-х годах XX-го века были установлены важные функциональные особенности ВОВ в различных ландшафтах (К Ш Ибрагимов и А Д Фокин, 1985, И Г Платонов, 1998, 2003, Coulson C., Davies R a Lewis D., 1960, Haider K., Martin J P., 1975, Wang T S C., Li S W., Huang P M., 1978, Schnitzer M., Khan S., 1978, Novák B., 1984, Chang H H., Harper S S., Lehmann R G., 1986, Kuipers A., Denneman C A., 1987, Lehmann R G., Cheng H H., Harsch J B., Guggenberger G a W Zech, 1994, Lundstrom U S., Van Breemen N., Van D C et al., 2000) В последние годы известные достижения были связаны не только с использованием инструментальных методов физико-химического анализа природных объектов (Р А Хмельницкий, 1982), но и с разработкой новой методологии исследования ВОВ (И М Яшин, И С Кауричев, 1989)

1.2. Методология исследования экологических функций ВОВ таежных ландшафтов

Отмечается, что реализация указанной методологии включает ряд взаимосвязанных этапов полевых и лабораторных изысканий **первый** — детальное почвенное картирование стационарных площадок в М1 200, 1 500, **второй** — подготовка сорбционных лизиметров и их установка в 2-5-ти кратной повторяемости в почвенных профилях (и катенах), **третий** — аналитическая диагностика в элюатах компонентов ВОВ и ионов металлов, полученных из активированного угля и других сорбентов, **пятый** — расчет величин масштаба миграции и **оценка достоверности** 2-х средних величин данных параметров между генетическими горизонтами по правилу «трех сигм» $x/\sigma \geq 3$ При этом каждый из указанных этапов потребовал освоения новых, перспективных методов (хрома-

тографии, сорбционных лизиметров, приемов детального картирования почвенного покрова и закладки катен)

Акцентируется внимание на процессах активной биодеградациии ВОВ и мобильных форм органо-минеральных соединений в приемных сосудах (например, в лизиметрах Шиловой и Дерома), что вызывает известные артефакты Скорость минерализации компонентов ВОВ существенно замедляется, если они поглощаются в лизиметрах активированным углем или оксидом алюминия

Глава 2. Объекты и методы исследований

2.1. Объекты

Объектами исследований были лесные, лесопарковые и агроландшафты нижнего течения р Северной Двины Архангельской области Географические координаты объекта 64° с ш и 41° в д

Современная долина реки Северной Двины в нижнем течении имеет ярко выраженные материковую и островную поймы разновысотного уровня (от 1,5 до 7 м над у м) Четвертичные (моренные) наносы залегают на осадочных карбонатных породах — доломитах и известняках В этих толщах в 1980-1985 гг геологами разведаны и уже разрабатываются промышленным способом крупные месторождения алмазов (трубки «Пионерская», имени МВ Ломоносова) В то же время в кимберлитовых породах Поморья обнаружено очень высокое содержание тяжелых металлов (ТМ), мг/кг валовых форм Сг — 430-2554, Ni — 471-1800, V — 21-760, а также Sr и Ba — соответственно 363-2400 и 285-1025 мг/кг (А И Малов, 1998) С разломами в осадочных толщах вблизи г Архангельска и н п Холмогоры связана также повышенная радиоактивность коры выветривания (Ф Н Юдахин, 2002, Г П Киселев, 2002) Геологи и геохимики допускают, что при формировании речных палеодолин часть массы пород кимберлитовых трубок была разрушена, а их материал переотложился в четвертичные почвообразующие и подстилающие породы, которые могут быть загрязнены ТМ (Экология Северной Двины, 1998) В этой связи здесь проводятся различные виды мониторинга (оперативный, фоновый, импактный)

Для реализации поставленных задач были заложены и охарактеризованы следующие стационарные площадки размером 50х50м

1. стационарная площадка «Холмогорский» расположена на левом (коренном) берегу р Сев Двины, в 65 км южнее г Архангельска, на плакоре моренного увала и приурочена к северо-таежному ландшафту Абсолютные отметки 57-71м над у м

Разрез 71 заложен в ельнике-черничнике долгомошном Древостой разновозрастный (40-120 лет), сильно изрежен из-за вырубок и пожаров Подрост из

ели Обилие можжевельника, редко рябина Напочвенный покров черника (*Vaccinium myrtillus*), по приствольным повышениям брусника (*V. vitis idaea*), мхи зеленые и *Sphagnum*, образующие упругую и влагоемкую «подушку» оторфованной лесной подстилки Много микрозападин, в которых находится бурого цвета верховодка **Почва** — глее-подзолистая легкосуглинистая на бескарбонатной тяжелосуглинистой морене

2. стационар «Малые Корелы» находится на правом берегу р Сев Двины, на 1-й эрозионной надпойменной террасе, в 25 км на Ю-В от г Архангельска Исследуемый лесопарковый ландшафт расположен на территории Архангельского государственного музея деревянного зодчества «Малые Корелы», занимающего площадь 140 га

Разрез 7а заложен на выровненной поверхности плакора, вблизи церкви «Вознесения» 1669 г основания, во вторичном хвойном лесу V-го бонитета с еловым подростом Часто встречается можжевельник, редко рябина Напочвенный покров из зеленых и сфагновых мхов, черники и брусники Абсолютные отметки 28-35м над у м **Почва** глее-подзолистая контактно-глееватая супесчаная на двучленных бескарбонатных отложениях Надпойменную террасу музея-заповедника пересекает корытообразная балка, склоны которой покрыты вторичным лесом, а профили почв здесь сильно эродированы

Разрез 37а заложен в западинке площадью ~ 15 м² под кроной зрелой ели, в средней части крутого (~ 20°) северо-восточного склона балки прогяженностью около 85 м, в ельнике разнотравном Подрост из ели Разнотравье из аконита, фиалки болотной, кислицы и зеленых мхов На стволах и ветвях деревьев обилие эпифитных лишайников Отмечена солифлюкционная подвижка почв и грунта, вызвавшая мелкобугристый (с западинками) микрорельеф склона По новой классификации **почва** называется абразем суглинисто-иллювиальный глееватый на делювии озерно-ледниковых глин (Классификация почв России, 2004)

Разрез 38а заложен на противоположной стороне балки (на плакоре) у подошвы выположенного песчаного бза, в 15 м от зарастающего пруда Лес смешанный преобладает осина, редко ель и рябина, много можжевельника Напочвенный покров представлен черникой, «пятна» (по 3-5 м²) из зеленых и сфагновых мхов По приствольным повышениям растет брусника Грунтовые воды — с 97 см **Почва**: глее-подзол песчаный иллювиально-гумусово-железистый грунтово-глееватый на древнеаллювиальных бескарбонатных гонкозернистых песках

В Архангельской области глее-подзолистые почвы исследовали Е Н Руднева и В Д Тонконогов (1962, 1966, 1988, 1972), позже - И М Яшин и В С Кашенко (1984, 1986), И М Яшин (1993, 2006) Эти почвы отличаются заметным

оглеением всего профиля, кислой и очень кислой реакцией ($\text{pH} < 4,1-4,4$), сильно ненасыщенны основаниями и имеют фульватный и редко гуматно-фульватный состав гумуса По бонитету — это наименее плодородные, длительно промерзающие почвы

3. стационарная площадка «Приморский» (разрез 15, площадь - 5 м²) расположена на территории ОАО «Приморский» в аллювиальной зоне дельты реки Северной Двины, на о Пустошь (в 0,4 км от дер Залахотье) Угодье — высокопродуктивный сеяный сенокос из костра безостого, лисохвоста, овсяницы луговой, ежи сборной, мятлика лугового Состояние сенокоса очень хорошее Почва — аллювиальная (пойменная) дерновая слоистая глееватая незасоленная легкосуглинистая на аллювиальных отложениях Пойменные дерновые почвы являются наиболее плодородными и высокобонитетными в Архангельской области (И М Яшин, В С Кашенко, 1986) Они выполняют функции площадных почвенно-геохимических барьеров миграции (И М Яшин, С В Пузырев, Е В Мухин, 2004)

2.2 Методы

Исходя из задач исследований, в сорбционных лизиметрах использовали следующие сорбенты низкозольный активированный уголь «карболен» (размер частиц 0,25-0,1 мм), основной оксид алюминия для хроматографии и ионообменные синтетические смолы (катионит КУ-2 в Н⁺ форме и аниониты — полифункциональный ЭДЭ-10п и монофункциональный АВ-17 в ОН форме) Подготовка сорбентов к опытам, установка сорбционных лизиметров в профиль, технология десорбции из сорбентов поглощенных соединений, анализ групп ВОВ в элюатах (полифенолов, фульвосоединений) заимствованы из работ А А Лурье (1978), А И Карпухина (1984), И М Яшина (1974, 1993) и В А Чершикова (1986)

Часть новообразованных в таежной экосистеме компонентов ВОВ поступают с нисходящим гравитационным фронтом влаги в сорбционные колонки и сорбируются активированным углем После извлечения лизиметров из почвы, ВОВ последовательно элюировали из угля в динамике со скоростью 30-40 мл/ч 90% водным ацетоном (400-500 мл), водой и 2% водным NH₄ОН (450-650 мл) и редко этими же десорбентами в статике — в течение 24 часов В слоях песка, как и в Al₂O₃, определяли общее содержание органического углерода по Тюрипу Проводили также анализ воды, поступившей в приемные сосуды лизиметров Для десорбции ВОВ из катионита КУ-2 использовали 1 н водный раствор HCl, а из анионита (АВ-17 и ЭДЭ-10п) — 0,1 н водный раствор NaOH Расчет вели-

чии масштаба миграции и градиента барьера миграции проводили согласно рекомендациям (И С Кауричев, И М Яшина, В А Черников, 1996)

Трансформацию ряда химических соединений (CaCO_3 , доломита) в почвах изучали в стеклянных фильтрах-воронках № 3 объемом 600 см^3 . Корпус колонок, устанавливаемых под генетические горизонты в 2-3-кратной повторности, полностью опоясывали лейкопластырем как для их укрепления, так и маркировки. В колонках снизу вверх последовательно располагали слои мокрого песка, 40-50 г активированного угля (частицы $< 0,25 \text{ мм}$), 2 слоя чистой капроновой ткани, один или два слоя ионитов, слой мокрого песка, на который вносили известную массу (6-10г) мелiorанта. Кварцевый песок химически очищали от Fe по методу И М Яшина (1993), используя в статике попеременно растворы 0,1н H_2SO_4 , воду и 0,1н NaOH , (по 1сут), а затем смесь водных растворов солей — цитрат-, оксалат-, и пирофосфат Na. Общее время очистки — 5-6 (9 сут), а традиционного метода с 10% HCl - 1,5-2 месяца.

Ионы Ca^{2+} , Fe^{3+} и другие определяли в аликвотах элюатов из сорбентов. Аликвоты, выпаривали досуха на водяной бане, сухой остаток обрабатывали 2-3 раза 20% H_2O_2 для разрушения ВОВ, выпаривали и растворяли в 0,1 н HCl . Органо-минеральные соединения Cd, Pb, Fe, Si диагностировали на атомно-абсорбционном спектрофотометре или химическими методами (Л А Воробьева «Химический анализ», 1998) до и после сжигания ВОВ. $\text{C}_{\text{орг}}$ диагностировали по методу Тюрина. Результаты опытов оценены с помощью вариационной статистики для однородной выборки (Е А Дмитриев, 1978).

Глава 3. Экспериментальная часть Исследование экологических функций ВОВ

3.1 Фульвокислоты таежных экосистем (компоненты ВОВ): состав, свойства и формирование

В диссертации систематизированы сведения о фульвокислотах. Отмечается, что термин «фульвокислоты» (ФК) используется еще со времен Свена Одена (1919) в 2-х значениях. **Первое:** ФК называют все кислоторастворимые вещества, выделяемые десорбцией из почв по методу И В Тюрина (1952, 1961). **Второе.** фульвокислотами характеризуют специфические ГС, растворимые как в воде, так и в иных растворителях. Они выделяются из почв, природных и лимитрических вод сорбцией на активированном угле по методу W Forsyth (1947) в модификации И М Яшина (1973, 1993), который из аналитической схемы Форсайта извлек диализ (здесь терялось до 80% ВОВ) и агрессивные химические реагенты: 0,5 н NaOH и 0,1 н HCl , а высокозольный уголь БАУ заменил на низкозольный - «карболон». Подобный подход позволяет выделить в составе

ВОВ 2 группы соединений с ярко выраженными кислотными свойствами 1-я группа – индивидуальные органические вещества (низкомолекулярные органические, урановые и аминокислоты, полифенолы) и 2-я – специфические вещества - ФК. Зная их соотношение можно, в частности, уточнить направленность процесса гумификации органических веществ растительных остатков и лесной подстилки, полнее изучить их состав, кислотные свойства и экологические функции.

Известно, что специфические группы ГС сорбированы на матрице почвы (Т А Зубкова, Л О Карпачевский, 2001) и при десорбции в лаборатории переходят в элюат, образуя неоднородную по составу и свойствам смесь органических и органо-минеральных веществ. Поэтому И М Яшин с соавт (2004) рассматривают подобные «лабораторные» ФК как **химический артефакт**. Уместно подчеркнуть, что и Д С Орлов на конференции «Гуминовые вещества в биосфере», в МГУ имени М В Ломоносова (2003), также отмечал «вряд ли существует особая группа ФК» (с 8). В А Черников еще в 1984 году предложил выделять препараты ГС из почвы без их предварительного разделения на группы гуминовых и фульвокислот. Однако непонятно, если ФК как особой группы нет, то почему, например, в песчаных подзолах тайги в гор В_{III} аккумулируется значительное количество ФК? Откуда они появляются в таких количествах 1,4-2,7% ли 14-27 г/кг?

Анализ и обобщение экспериментальных работ специалистов по органическому веществу Тимирязевской академии (ныне РГАУ-МСХА имени К А Тимирязева) И В Колосова, Б А Соломинской, С Н Алешина, И С Кауричева, Р А Хмельницкого, А Д Фокина, А И Карпухина, В А Черникова И М Яшина, В А Раскатова и ряда других позволяют заключить, что ФК в почвах тайги – это реальные природные гумусовые соединения. Особенно основательно ФК в экосистемах подзон южной, средней и северной тайги ЕТС были изучены А Д Фокиным, А И Карпухиным и И М Яшиным. Этими авторами сформулированы следующие механизмы формирования ФК: ассоциативный, миграционный и комплексобразовательный. Миграционный механизм впервые был обнаружен и охарактеризован И М Яшиным (1973, 1993). Важную роль комплексобразования отмечали А Д Фокин и А И Карпухин (1978). Г М Варшал (1974) выявила ассоциативный механизм формирования ФК. Однако до сих пор в полной мере не изучены экологические функции этой группы ГС.

Наряду с химическим подходом специалистами школы И С Кауричева разрабатывается и **биогеохимическое (экологическое)** направление в исследовании ГС, ВОВ и фульвокислот (А Д Фокин, 1975, А И Карпухин, 1986, И М Яшин, 1993, 2004). В данном случае ВОВ изучаются сопряжено на **почвенном и экосистемном уровнях** организации веществ. Почва является подсистемой

это и уникальный сорбционный фильтр, и активная биогенная среда, в которой происходят наиболее радикальные процессы трансформации веществ в экосистеме Сюда и поступают индивидуальные и специфические (ФК) органические соединения с кислотными функциями из лесных подстилок Они находятся в динамическом равновесии и отражают взаимосвязь биоты со средой обитания (почвой) Процесс гумусообразования в почвах экосистем северной тайги реализуется в виде ярко выраженных стадий мобилизации ВОВ, их трансформации и водной миграции

В лабораторных модельных опытах было показано, что в водных экстрактах из торфяного гор O^I лесной подстилки в раствор мобилизуется больше индивидуальных органических веществ (49,7%), а из торфяно-перегнойного (O^{III}) активнее мобилизуются фульватные продукты (53,1% от $C_{орг}$ ВОВ), но это увеличение с математической точки зрения **недостовверное**, кроме вариантов опыта с эпифитными лишайниками и вегетативными органами брусники (табл 1) Процессы активной мобилизации и абиогенной миграции компонентов ВОВ в подзолистых почвах тайги отражают механизм биогенного кислотообразования и, по-видимому, средообразующую функцию таежной биоты (И М Яшин, И С Кауричев, 1989) Подобная методология дополняет традиционные представления, базирующиеся на оценке кислотности только твердой фазы почвы (С Н Алешин, 1952, И С Кауричев и Д С Орлов, 1982) С учетом массы выпадений «кислотных дождей» (Т А Соколова, 2002) можно получить информацию о потоках кислотных реагентов в таежной фации Экологическая диагностика, как более полная в сравнении с агрономической, включает обоснование кислотности всех подсистем биогеоценоза биоты, почвы и кислотообразующих веществ антропогенного генезиса При внутрипрофильной миграции низкомолекулярных компонентов ВОВ ($MM < 1000$ а е ч) с глубиной наблюдается некоторое увеличение содержания ФК в глее-подзолистых почвах, однако в большинстве опытов с точки зрения статистики оно является **недостовверным** Более типично **равновесное состояние** между индивидуальными органическими веществами (ИОВ) и ФК, достигающее 41,7-44,4% в гор EL_g и 41,8-45,5% в гор EL/V_g (разрез 71), табл 2 ИОВ и ФК в составе ВОВ устойчиво флуктуируют в почвенном пространстве и времени При увеличении концентрации ИОВ как реагентов (алифатических органических кислот, полифенолов, уроновых кислот и аминокислот) равновесие смещается в направлении образования ФК (это типично для гор $V_{гн}$ глее-подзолов) Появление новых молекул ФК в почвенном растворе способствует сдвигу равновесия системы $ИОВ \rightleftharpoons ФК$ в сторону формирования исходных реагентов — индивидуальных ВОВ ИОВ, ФК, гуминовые соединения и гумины находятся в генетическом единстве, образуя динамическую систему гумусовых веществ био-

геоценоза, ее «информационную» память Особенности такой системы, в известной мере зависят от типа таежной биоты, генезиса почвы и почвообразующей по роды, каталитической активности почвенных минералов, водного и теплового режимов

Таблица 1

Компонентный состав ВОВ, мобилизованных в раствор из органогенных субстратов глее-подзолистых почв в лабораторном модельном опыте*

Тип субстрата и глубина отбора образцов, см	рН вод		Исходное содержание $C_{орг}$ ВОВ в растворах, мг/л	Сорбция ВОВ активированным углем, % к $C_{орг}$	Сорг ВОВ в элюатах из угля, %		Десорбция ВОВ из активированного угля, %
	начало опыта	конец опыта			водоацетоновый	аммиачный (ФК)	
Органогенные субстраты отобраны с Холмогорского стационара							
1 Лесная подстилка							
-гор O^I (0-5 см)	4,55	5,82	148,2±3,1	96,1	49,7±3,3	37,1±2,7	86,8
-гор O^{III} (6-11 см)	4,60	5,70	202,4±4,5	96,6	30,3±2,4	53,1±4,7	83,4
2 Эпифитные лишайники и мелкие «свежие» веточки ели	4,20	4,39	230,3±1,6	90,1	89,3±2,1	10,3±0,7	99,6
3 Живые растения брусники	5,40	6,25	701,1±4,7	96,3	40,1±1,8	5,6±0,8	45,7

- Отбор проб проведен 15 ноября, 100 г опада настаивали с 1 л воды в 3 л колбах с притертыми пробками 166 сут при $t^{\circ} \sim 20^{\circ}C$ в темноте Полученные растворы фильтровали через воронки с беззольными бумажными фильтрами и затем фракционировали на угле

3 2. Динамика и масштаб абногенной (водной) миграции ВОВ в почвах нижнего течения р. Сев. Двины

Установлено, что в почвах северной тайги Архангельской области наблюдается активная внутривертикальная миграция ВОВ по сезонам года (табл 2-4) В период вегетации (в оттаявших почвах) и при устойчивых атмосферных осадках наблюдаются значительные мобилизация и вынос ВОВ из гор A_2 пойменной почвы выщелачивается 24,2±2,5, а из гор O^{III} глее-подзолистой почвы — 41,4±3,7 г/м² $C_{орг}$ ВОВ При этом основная масса индивидуальных компонентов ВОВ поглощается в колонках ионитами (табл 3) Последние также частично сорбируют и ФК Оксид Al сорбирует незначительную часть мигрантов, а

низкозольный активированный уголь (карболен) оказался наиболее эффективным сорбентом для компонентов ВОВ (табл 4) Было отмечено, что полифенольные соединения, выщелачиваемые из гор O^m , совместно с ионами Fe (III) и Mn (II) образуют почти черного цвета водные растворы, которые в период вегетации маскируют естественный (белесовато-сизый) цвет гор EL_g в темно-серый (почти черный, диагностируемый нами как гор EL_{gh}) Подобный эффект сохраняется до предзимья, затем он почти исчезает растянутый (до 36-42 см и более) гумусовый горизонт «сжимается» до 7-11 см Указанный эффект «гумусовой занавески» впервые был отмечен В О Таргульяном в 1978 году для северо-таежных почв Если его не учитывать, то при почвенной съемке гор EL_{hg} ошибочно определяется как A_1 или A_0A_1 , а почва — как дерново-подзолистая, при этом существенно завышается ее бонитет и базовая стоимость Таким образом, лизиметрические исследования позволили уточнить один из важных эколого-экономических аспектов оценки качества почвенных ресурсов Севера

Значительный масштаб абиогенной миграции ВОВ в почвах нижнего течения р Сев Двины обусловлен, с одной стороны, их слабой сорбцией на почвенных (глеевых) барьерах, а с другой слабой утилизацией микроорганизмами Отмечается, что абиогенная миграция в изучаемых почвах (за исключением глее-подзолов иллювиально-гумусово-железистых) отличается почти **гранитным** вертикальным нисходящим массопереносом продуктов почвообразования. В почвах с двучленным строением профиля нисходящий вынос ВОВ из верхних генетических горизонтов выражен менее активно ($21,1 - 30,5 \text{ г/м}^2 \text{ год}^{-1}$), чем в аналогах, развитых на однородной почвообразующей породе ($54,6 - 63,6 \text{ г/м}^2 \text{ год}^{-1} C_{\text{орг}} \text{ ВОВ}$), вследствие худшего дренажа

Таблица 2

**Компонентный состав и масштаб абиогенной миграции ВОВ
в почвах низовья р Сев Двины Архангельской обл
за период вегетации — с 26 июня до 14 сентября (81 сут), 2001-2002г**

Генетический горизонт и глубина установки колонок, см	Объем воды в лизиметрах, л	Углерод ВОВ в водах лизиметров, мг/л	Состав ВОВ, сорбированных акти- вированным углем, мг/л / $S_{\text{общ}} \%$			Масштаб миграции $S_{\text{орг}}$ ВОВ, г/м^2 за период вегетации	Общий вынос $S_{\text{орг}}$ ВОВ за год, г/м^2
			в водо- ацетоновом элюате	в аммиач- ном элюате (фульво- соединения)	всего в лизимет- ре		
Стационарная площадка «Холмогорский» Разрез 71 Ельник-черничник долгомошный Почва глее-подзолистая легкосуглинистая на бескарбонатной морене							
$O^m - 8$	0,61	$\frac{30,7 \pm 2,2}{6,8}$	$\frac{254,4 \pm 10,9}{56,5}$	$\frac{165,4 \pm 9,7}{36,7}$	$\frac{450,5}{100}$	$41,4 \pm 3,7$	63,6
$EL_g - 28$	1,00	$\frac{45,9 \pm 2,8}{13,9}$	$\frac{137,7 \pm 7,5}{41,7}$	$\frac{146,9 \pm 6,3}{44,4}$	$\frac{330,5}{100}$	$24,7 \pm 8,9$	54,6
$EL/B_g - 46$	0,49	$\frac{42,8 \pm 3,1}{12,6}$	$\frac{140,8 \pm 5,4}{41,8}$	$\frac{153,0 \pm 7,4}{45,6}$	$\frac{336,6}{100}$	$21,6 \pm 12,4$	47,2
Стационарная площадка «Приморский» дельта р Сев Двины (о Пустошь) Разрез 15 Луг сеяный, окультуренный Почва аллювиальная (пойменная) дерновая слоистая глееватая супесчаная на современном аллювии (данные И М Яшина, 2001)							
$A_d - 3$	0,44	$\frac{8,6 \pm 1,6}{2,4}$	$\frac{152,6 \pm 3,7}{25,7}$	$\frac{203,5 \pm 2,7}{55,8}$	$\frac{364,6}{100}$	$24,2 \pm 2,5$	82,2
$A_1 - 11$	0,50	$\frac{24,8 \pm 3,7}{6,6}$	$\frac{96,5 \pm 2,5}{25,7}$	$\frac{254,0 \pm 7,3}{67,7}$	$\frac{375,3}{100}$	$33,9 \pm 7,4$	83,1
Стационар «Малые Корель» Разрез 38 а Ельник-осинник чернично-разнотравный Почва глее-позол иллювиально-гумусово-железистый песчаный на древнесаллювиальных песках Наблюдения с 13 08 03 по 09 08 04 г $S_{\text{раб}}$ колонок $176,6 \text{ см}^2$							
$O^m - 2$	не устан	не опр	$\frac{304,7}{44,9}$	$\frac{374,0}{55,1}$	$\frac{678,7}{100}$	не опр	38,4*
$EL_g - 8$	не устан	не опр	$\frac{244,5}{45,4}$	$\frac{295,0}{54,6}$	$\frac{539,5}{100}$	не опр	30,6
$Bth_g - 35$	не устан	не опр	$\frac{28,4}{12,7}$	$\frac{195,7}{87,3}$	$\frac{224,1}{100}$	не опр	12,7
$Bth_g - 55$	восходящий перенос колонок с $S_{\text{раб}} = 176,6 \text{ см}^2$		$\frac{82,4}{16,3}$	$\frac{423,7}{83,7}$	$\frac{506,1}{100}$	не опр	28,7

3.3. Формы и масштаб миграции Fe, Si, Pb, Cd, Zn в почвах северной тайги

Рассматривается экспериментальный авторский материал и литературные сведения об уникальном почвенно-геохимическом процессе — глееобразовании. Отмечается важная и своеобразная роль при оглеении компонентов ВОВ с кислотными и восстановительными свойствами. Выделяется ряд процессов взаимодействия ВОВ с оглеенными горизонтами почв: 1) мобилизация в раствор из алюмосиликатов ионов Ca^{2+} , Fe^{2+} , $\text{Si}(\text{OH})_3^-$ и Al^{3+} ; 2) формирование и трансформация коллоидов Fe, Si и Al; 3) образование закисных форм Fe(II), Mn(II); 4) формирование устойчивых (в т.ч. хелатных) форм органо-минеральных соединений, способных к водной миграции; 5) участие гидратированных ионов $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $\text{Si}(\text{OH})_3^-$ в ионообменных реакциях. Приводятся сведения ряда авторов о сравнительной миграционной способности ионных форм Fe(II) и Fe-фульватных комплексных соединений (А.Д. Фокин, 1968), образовании коллоидных форм Fe, Si и Al (И.М. Яшин, И.С. Кауричев, 1992) и стабилизации гидрозолей гидроксидов Fe(II), Al и Si компонентами ВОВ при их абиогенной миграции в оглеенном субстрате. Отмечается, что выход в раствор гидратированных ионов Si и Al из алюмосиликатов зависит от концентрации ВОВ и ионов H_3O^+ . Донорами ионов H_3O^+ являются ВОВ, а также гидролизующиеся Al^{3+} и Fe^{3+} ионы. В кислой среде (при оглеении) эти ионы подвергаются гидролизу по схеме $\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{H}^+$ (1).

Сильнокислая среда и наличие в почвенных растворах ВОВ способствуют агрегативной устойчивости почвенных коллоидов - гидрозолей гидроксидов Fe и Al. В то же время из осадков $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ионы H_3O^+ и ВОВ могут вновь мобилизовать в раствор при pH 4,0-4,8 ионные формы Al^{3+} и Fe^{3+} по схеме $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$ (2), которые вступают во вторичные реакции ионного обмена, комплексо-, и осадкообразования, разрушаются микроорганизмами (железобактериями). Подобные взаимопереходные формы и состояния Fe, Si, Al (и Mn) характерны для почв тайги, испытывающих поверхностное пересушивание (Ю.А. Водяницкий, 1992; Ф.Р. Зайдельман, 2002).

Полученные нами сведения показывают, что в глее-подзолистых почвах северной тайги преобладает коллоидная форма миграции Fe и Si, протекающая под защитой ВОВ. Доля мобильных комплексных Fe-органических соединений составляет примерно 12% в гор. O^{III}. В минеральных, сильнооглеенных горизонтах, она уменьшается до 4-6%. Указанные особенности водной миграции характерны и для Si. При этом нисходящий вынос мигрантов компенсируется за счет восходящих пленочно-капиллярных перемещений Fe и Si при промерзании почв. В оглеенных горизонтах преобладает локальное диффузионно-сорбционное перераспределение Si, Al, Fe, известное как процесс сегрега-

шии Изучение этих важных почвенных процессов необходимо продолжить, поскольку нами показано, что в конкрециях аккумулируются и ФК (до 2,7% $C_{орг}$), и целый ряд ТМ: Pb (39,4 мг/кг), Cd (5,5 мг/кг), Zn (375,4 мг/кг), Cu (93,4 мг/кг), Mn (221,0 мг/кг) и Fe (1472 мг/кг) В почвенной массе их содержание меньше в 7,5- 9,3 раза

Соединения марганца и железа при сезонном переувлажнении в период вегетации обуславливают вместе с ВОВ (полифенолами) почти черный цвет горизонтов, залегающих непосредственно под лесной подстилкой глееподзолистых почв (И.М. Яшин, Е.В. Мухин, А.И. Карпухин, 2004) Однако прочность их сорбции гидратированными минералами очень низкая и, по нашим наблюдениям, к предзимью мощность таких ложных гумусовых горизонтов резко уменьшается Перераспределение ВОВ и мобильных форм Fe, Si в изучаемых почвах связано не только с восходяще-нисходящими потоками при биогенной миграции, но и с внутригоризонтной сегрегацией и лессиважем Источником коллоидных систем Fe, Si, Mn и Al в почвах с двухчленным строением профилей является зона контакта песчаного и суглинистого наносов, диагностируемая как элювиально-глеевый горизонт ELg Из этой зоны в периоды иссушения и промерзания почвы и происходит восходящая миграция коллоидов без их активного химического разрушения, под защитой ВОВ Преобладает не однонаправленный нисходящий вынос продуктов почвообразования, а пульсирующие потоки мигрантов, отражающие сезонную динамику процессов почвообразования Эти вопросы требуют дальнейшего исследования

**Мобилизация и нисходящая миграция
мобильных форм тяжелых металлов
в глее-подзолистой супесчаной почве на двучленах.**

Стационар «Малые Корелы» Наблюдения 14 08 02 - 08 08 03гг Разрез 37а.

Вариант опыта, глубина установки колонок, см	Значения признака	ТМ, вытесненные из сорбентов, мг/м ² год ⁻¹						Общий масштаб миграции ионов тяжелых металлов за 1 год (акт уголь + КУ-2), мг/м ²		
		Из акт угля — 2% NH ₄ OH			0,1 н HNO ₃ из КУ-2			Pb ²⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺
		Pb ²⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺			
Контроль* гор O ^m , 5	\bar{x}	11,6	1,2	32,4	18,7	3,8	48,3	30,3	5,0	80,7
	σ	8,4	0,8	14,0	15,6	8,9	14,8			
Вариант 1: гор EL _{гд} (без Fe-Mn конкреций), 10	\bar{x}	19,3	2,2	61,4	33,7	3,4	117,5	53,0	5,6	178,9
	σ	8,7	0,4	21,8	9,6	17,2	34,8			
Вариант 2. EL _{гд} (над «гнездом» с Fe-Mn конкрециями), 10	\bar{x}	25,7	3,3	91,7	40,2	7,9	148,4	65,9	11,2	240,1
	σ	13,9	2,5	36,2	8,1	0,8	73,3			
Вариант 3 гор EL _{гд} /B _{гд} , 37	\bar{x}	12,5	1,7	57,8	22,4	2,9	63,3	34,9	4,6	121,1
	σ	9,3	0,6	25,8	12,3	1,7	24,6			
Сорбция ТМ углем % от общего по горизонту O ^m		38,3	24,0	40,1	61,7	76,0	59,9	100	100	100

В контроле колонки установлены в 3-4-х кратной повторности с катионитом КУ-2 в H⁺-форме (верхний слой) и активированным углем (нижний слой) - над дренажем, в других вариантах опыта была 2-х кратная повторность

Таблица 4

Масштаб вертикальной нисходящей миграции ВОВ и их состав
в почвах нижнего течения р Сев Двины в осенне-весенний период

Генетический горизонт и глубина установки колонок, см	Объем H ₂ O в приемниках лизиметров, вод, л	C _{орг} ВОВ в приемных сосудах лизиметров, мг л ⁻¹	C _{орг} ВОВ в элюатах из ионитов, г/м ²		Общий вынос C _{орг} ВОВ, г/м ² *	Вынос по сорбции ионитами C _{орг} ВОВ, г/м ²	Доля C _{орг} ВОВ, сорбированных Al ₂ O ₃ г/м ² **	
			КУ-2 в Н ⁺ форме	ЭДЭ-10п в ОН ⁻ форме				
Стационарная площадка «Приморский», о. Пустошь Разрез 15								
Луг окультуренный (сеяный) Почва — пойменная дерновая слоистая глееватая супесчаная на современном аллювии Наблюдения с 12 09 02 г по 29 05 03г								
A ₁	0,64	36,5	6,9±0,4	44,5±6,1	58,0±6,9*	51,4±4,9	3,1	
A ₂ — 11	0,47	20,4	5,4±0,3	40,7±4,4	49,2±7,3	46,1±5,6	1,7	
II _g — 39	0,31	14,7	0,8±0,1	18,8±1,6	23,5±3,1	19,6±2,3	3,2	
Стационар «Малые Корелы» Разрез 7а								
Почва глее-подзолистая контактно-глееватая супесчаная на двучленных отложениях Наблюдения с 27 07 02г по 05 08 03 г								
O ^m — 4	не уст	не опр	3,1±0,7	21,3±2,8	30,5±4,6	24,4±3,1	6,1	
FL _g — 10	не уст	не опр	4,5±1,6	12,4±4,1	21,1±3,6	16,9±4,4	4,2	
В _{гс} — 36	не уст	не опр	0,8±0,2	8,7±1,3	16,8±2,7	9,5±2,6	7,3	
Стационар «Малые Корелы» Разрез 37а Крутой склон балки северной экспозиции Ельник разнотравный Наблюдения 07 08 03г — 28 10 03 г (период вегетации)								
O ^m — 4	не уст	не опр	1,9±0,7	24,8±4,4	34,1±5,2	26,7±5,3	7,4	
EL _h — 13	не уст	не опр	0,6±0,1	20,7±2,7	29,2±4,3	21,3±3,3	7,9	
V _g — 38	(восходящая + боковая миграция)		0,4±0,2	16,3±4,3	22,1±2,9	16,7±4,8	5,4	
Стационарная площадка «Хотмогорский» Разрез 71.								
Почва — глее-подзолистая легкосуглинистая на бескарбонатной морене								
O ^r — 5	1,14	30,5±2,6	22,2 ±4,7	13,5±4,3	100,5±7,3	91,4±5,9	2,2	16,3
O ^m — 9	0,53	36,5±3,1	29,9 ±6,8	20,3±3,5	48,7±3,9	60,9±4,2	1,3	6,4
EL _g — 28	1,05	не опр	25,6 ±7,1	25,6±6,4	не опр	не опр	не опр	Не опр

*С учетом массы ВОВ, не сорбированной ионитами и Al₂O₃ и поступившими в приемник вод лизиметров Так, для гор A₂ (разрез 15) масса ВОВ в приемнике составит 23,4 мг, а с учетом рабочей площади лизиметра 66,4 см² и расчетной — 1 м², вынос будет равен 3,5 г/м² Его суммируют с выносом по сорбентам

**C_{орг} определяли по методу Тюрина в средних порциях Al₂O₃ (3-5 г), добавляя в колбочки немного прокаленной перлы, чтобы исключить при кипячении выброс K₂Cr₂O₇ Определение C_{орг} ВОВ непосредственно в Al₂O₃ позволяет получить более объективные результаты по миграции ВОВ

Таблица 5

Масштаб вертикальной нисходящей миграции ВОВ и их состав в лесных глее-подзолистых почвах низовья р Сев Двины за осеннее-весенний период (с 12 09 02г по 29 05 03г, 259 сут)

Генетический горизонт, глубина (см) и варианты установки колонок, см	Объем H ₂ O в приемниках тизиметров, л	C _{орг} ВОВ в лизиметр воде колонок, мг/л	Общий масштаб миграции C _{орг} ВОВ, т/м ²	Вынос C _{орг} по сорбции из Al ₂ O ₃ *, г/см ²	C _{орг} ВОВ в элюатах из Al ₂ O ₃ , мг/л			Доля C _{орг} ВОВ, вытесненных элюентами из Al ₂ O ₃ , % C _{общ} в Al ₂ O ₃
					1 н H ₂ SO ₄	1 н NaOH	C _{орг} вынос, г/м ²	
Стационарная площадка «Холмогорский» Разрез 71.								
Почва — глее-подзолистая легкосуглинистая на бескарбонатной морене								
O ⁷ — 5	1,14	30,5±2,6	22,2±4,7	13,5±4,3	100,5±7,3	91,4±5,9	2,2	16,3
O ¹⁰ — 9	0,53	36,5±3,1	29,9±6,8	20,3±3,5	48,7±3,9	60,9±4,2	1,3	6,4
EL _g — 28	1,05	не опр	25,6±7,1	25,6±6,4	не опр	не опр	не опр	не опр

3.4 Особенности трансформации известковых мелиорантов в глее-подзолистых и пойменных дерновых почвах

В полевых опытах были использованы методические разработки ИМ Япина и ИС Кауричева (1989), предложивших для этих целей модифицированный вариант МСЛ. Установлено, что трансформация порошка доломита наиболее активно наблюдается в гор EL_g, коэффициент мобилизации k_{моб} ионов Ca²⁺ из мелиоранта в раствор составляет 0,142% (или 1,42 г на 1 кг). Мобилизованные ионы Ca²⁺ мигрируют в сорбционных колонках в форме отрицательно заряженных Са-органических соединений и слабо поглощаются использованными сорбентами, поступая в приемники лизиметрических вод. На их долю приходится 65,7% миграционных форм Са.

Наряду с указанной формой, кальций мигрирует и в виде положительно заряженных ионов, сорбируясь катионитом КУ-2 в H⁺ форме. В гор EL_g/B_g доля миграционных ионных форм Ca²⁺ достигает 53,4%, а в гор B_g — 34,3%. Движущей силой трансформации веществ в почвах тайги выступают компоненты ВОВ, которые насыщенны ионами металлов и сохраняют свои ярко выраженные кислотные функции и комплексообразующие свойства.

Отмечается, что в оглеенных гор EL_g и EL_g/B_g преобладают диффузионные потоки ионов Ca²⁺ (ВМ Прохоров, 1965, 1970, ЮА Поляков, 1964, 1968, АД Фокин, 1970, 1975, 2002). Уточнены традиционные взгляды, в основном химиков-аналитиков, о роли H₂CO₃ в трансформации СаСО₃(MgCO₃). Отмечается,

что алифатические органические кислоты и ФК, как более сильные кислоты (их константа диссоциации больше на три с лишним порядка аналогичного параметра для 1-й степени диссоциации H_2CO_3), играют ведущую роль в трансформации известковых мелиорантов. **Дополнительный вклад** в эти процессы вносят также продукты жизнедеятельности микроорганизмов (В Т Емцев, 1976, А Д Фокин, П А Раджабова, А И Карпухин, 1997, 2003)

Обосновывается сорбционно-десорбционный (и комплексообразовательный) механизм трансформации $\text{CaCO}_3(\text{MgCO}_3)$ с участием ВОВ (и ФК). Указанные реакции зависят от состояния ФК в растворах. При низких концентрациях $\text{C}_{\text{орг}}$ (**нонно-молекулярное** состояние) ФК более активно мобилизуют ионы Ca^{2+} (27,7-68,0 мг/л), но комплексообразующая способность выше у **ассоциатов** ФК (высокие области концентраций 140,9-2254,0 мг/л $\text{C}_{\text{орг}}$). Вода, ненасыщенная H_2CO_3 , в лабораторных модельных опытах мобилизовала 0,6 мг/л ионов Ca^{2+} , по сведениям О К Янатьевой – 13,7 мг/л

Полученные нами экспериментальные данные позволяют уточнить дозу и глубину внесения известковых мелиорантов. При расчете баланса кальция необходимо учитывать его миграционные потери из пахотного горизонта

3.5. Экологические функции водорастворимых органических веществ таежных экосистем

Обоснование экологических функций ВОВ ландшафтов тайги неразрывно связано с положением о **функциях почв** в биогеоценозах и биосфере (Г В Добровольский, Е Д Никитин, 1990, 1993). Большой вклад в разработку этой проблемы, как уже отмечалось, внесли специалисты РГАУ-МСХА имени К А Тимирязева И С Кауричев (1965), А Д Фокин (1975), А И Карпухин (1986), И М Яшин (1973, 1993). Работы этих авторов существенно углубили представления об особенностях процессов гумусо-, глее- и подзолообразования, масштабе и формах миграции соединений Fe, Si, Mn, Ca, Al. Именно этими авторами были сформулированы концепции «экологической кислотности» и «экологического гумусообразования», предложены новые понятия и критерии оценки миграции мобильных продуктов почвообразования в профиле почвы - R_f , $k_{\text{моб}}$, «поле миграции»

В диссертации охарактеризованы экологические функции ВОВ педогенные, биогеохимические и гидрохимические (И М Яшин, 1993). Так, **педогенные функции** определяют участие компонентов ВОВ в питании растений, гумификации, изменении окислительно-восстановительного потенциала почвы. **С биогеохимическими функциями ВОВ** связано в основном трансформация минералов и водная миграция ионов металлов в форме мобильных органоминеральных соединений в почвах и ландшафтах. Здесь важная роль отводится

ФК Гидрохимические функции — это участие, прежде всего наиболее устойчивых компонентов ВОВ (ФК) в «дальней» водной миграции ионов металлов, в частности, в реках Европейского Севера с их частичным выносом в эстуарии рек и морские бассейны. Рассматриваются также экологические функции ИОВ (полифенолов и органических кислот) в экосистемах тайги: биохимическая, защитная, аллелопатическая, окислительно-восстановительная, миграционная и трансформационная. Констатируется познание экологических функций ВОВ охватывает как функциональный, так и химический — структурный аспекты рассматриваемой проблемы.

Огмечается, что в последние годы И. М. Яшиным с соавт. (2000 – 2006) разрабатывается концепция биогенной (экологической) кислотности таежной экосистемы. Авторами, в частности, подчеркивается, что если с агрономической точки зрения кислотность — крайне неблагоприятный фактор для жизнедеятельности культурных растений, то для естественной (дикой) биоты тайги кислотность выступает одним из эффективных механизмов ее адаптации к суровым условиям существования. Кислотный гидролиз тормозит формирование высокомолекулярных гуминоподобных веществ при дефиците обменнопоглощенного кальция, в почвенных растворах подзон южной, средней и северной тайги европейского Севера преобладают органические вещества с низкими величинами молекулярных масс — менее 10 000 дальтон (А. Д. Фокин, 1986, А. И. Карпущин, И. М. Яшин, В. А. Черников, 1993). Они отличаются заметной миграционной способностью и высокой химической активностью, обуславливая мобилизацию элементов из твердой фазы в раствор. Процесс гумификации в экологических условиях Севера существенно упрощен. Своеобразный вклад в биогенное кислотообразование вносят микроскопические плесневые грибы *Mucor*, *Aspergillus*, *Penicillium*, *Fusarium* (их более 30 тыс. видов). Наряду с органическими кислотами они выделяют высокотоксичные метаболиты, в частности микотоксины (изучено ~120 веществ): афлотоксины, патулин, а также токсичные алкалоиды — эрготоксин, эрготамин, гистамин. С помощью микотоксинов плесневые грибы эффективно адаптируются к суровым экологическим условиям тайги (В. Т. Емцев, Е. Н. Мишустин, 1996).

Выводы

1 Изучены особенности формирования ВОВ и их сезонная динамика в почвах фоновых и иных стационаров северной тайги. Показано, что абиогенная миграция ВОВ в глее-подзолистых почвах происходит весьма интенсивно и в период вегетации, и в осенне-весенний умеренно-холодный и избыточно-влажный период, достигая $42-93 \text{ г/м}^2 \text{ C}_{\text{орг}}$ за 1 год ВОВ слабо сорбируются на оглеенных почвенно-геохимических барьерах ВОВ присущи функции активных трансформаторов почвенных минералов. Они играют важную роль в формировании мобильных продуктов почвообразования (органоминеральных соединений Fe, Ca, и Si) и ряда тяжелых металлов — Cd, Pb, Zn и Cu. В оглеенных генетических горизонтах (EL_g , EL_g/B_g) эти экотоксиканты могут **сегрегироваться** в Fe-Mn конкрециях.

2 При внутривертикальной миграции ВОВ в северо-таежных почвах с глубиной отмечается изменение их состава и некоторое увеличение масс фульватных компонентов в почвенных растворах, однако в большинстве полевых опытов оно является недостоверным. Более типичны динамические равновесные состояния между группами **НОВ** \leftrightarrow **ФК**. Для гор EL_g они составляют 41,7-44,4%, а для гор EL_g/B_g - 41,8-45,5% (разрез 71). Процесс гумификации в почвах северной тайги выражен очень слабо.

3 Наиболее активное формирование веществ фульватного характера происходит **в глее-подзолах песчаных** иллювиально-гумусово-железистых при близком залегании грунтовых вод ($\sim 1 \text{ м}$), обогащенных мобильными органическими веществами. Указанные почвы и ФК формируются, в известной мере, за счет гидрогенного (**аллохтонного**) привноса ВОВ. Однако механизм образования молекулярных структур ФК пока полностью не раскрыт.

4 Состав и свойства ФК зависят от величин их ММ при рН в интервале 5,1-5,5. Фульвокислоты представлены фрагментами с ММ менее 1000 а с м **Ионы Ca^{2+} и Fe^{3+} стимулируют образование ассоциатов ФК**, а алифатические органические кислоты (щавелевая и др.) **их разрушают** до более низкомолекулярных компонентов — активных мигрантов. ФК являются **экологическим феноменом** почв таежных экосистем и выполняют важные гидрохимические функции в водной миграции веществ.

5 В северо-таежных глее-подзолистых и иных автономных почвах (на бескарбонатных породах) при ярком дефиците в растительном опаде Ca и N, длительном оглеении, промерзании и очень слабой биологической активности высокомолекулярные **гуминоподобные** соединения не образуются. Также **не формируется** в профиле и гумусово-аккумулятивный горизонт A_1 . Функции ГК в северных почвах выполняют биополимеры растительного опада и лесной

оторфованной подстилки. Наблюдается задержка реакций поликонденсации и полимеризации на стадии образования полифенольных структур и элементарных по составу ФК вследствие кислотного гидролиза. При этом реализуется не биохимический, а более простой - физико-химический (**абиогенный** — по И. М. Яшину, 1993) механизм процесса гумификации.

6 Изучены продукты трансформации тонкодисперсного порошка CaCO_3 (MgCO_3) в глее-подзолистой почве, масштаб и формы миграции соединений Ca. Наибольший коэффициент мобилизации ионов Ca^{2+} в раствор отмечен в гор. ЕЛ_г ($k_{\text{моб}} = 0,142\%$ или 142 мг на 100 г мелиоранта), а наименьший ($k_{\text{моб}} = 0,075\%$) под лесной подстилкой, очевидно, вследствие образования труднорастворимых осадков типа CaC_2O_4 . Одной из важных форм миграции кальция являются мобильные Ca-органические соединения, не сорбируемые в колонках катионитом КУ-2 в H^+ форме.

7 Выявлен и охарактеризован эффект «гумусовой занавески», связанный с сезонной (водной) миграцией Fe- и Mn-органических комплексных соединений. Предлагается называть подобные почвы как сезонно-гумусированные с активной внутрипрофильной миграцией продуктов почвообразования.

8 В глее-подзолистых почвах элювиальных геохимических ландшафтов северной тайги преобладает коллоидная форма миграции Fe и Si. Абиогенный (нисходящий) вынос веществ из верхних горизонтов компенсируется не только восходящими потоками (вследствие гидротермического и концентрационного градиентов), но и за счет **сегрегации** ряда химических элементов в Fe-Mn конкреции. В профиле аллювиальных дерновых почв также установлен интенсивный вынос ВОВ. Показано, что эффективным барьером для миграции в почве гидрозолей $\text{Fe}(\text{OH})_3$ является порошок $\text{CaCO}_3(\text{MgCO}_3)$. Данный природный сорбент также активно поглощает фульвокислоты и ВОВ. Процесс сорбции органических лигандов порошком доломита сопровождается мобилизацией в раствор некоторой массы ионов металлов: свинца, цинка, а также кальция и стронция.

9 Изучены трансформационная и миграционная экологические функции компонентов ВОВ веществ полифенольной природы и низкомолекулярных органических кислот, играющих важную и своеобразную роль в миграции и трансформации в таежных экосистемах продуктов глее-, и подзолообразования.

Рекомендации производству

При оценке антропогенного загрязнения почвенного покрова и экосистем тайги (например, тяжелыми металлами) наряду с констатацией параметров их концентрации необходимо обосновать масштаб и формы миграции этих экотоксикантов с помощью МСЛ в геохимически сопряженных ландшафтах.

Известковые мелиоранты следует рассматривать не только как вещества, используемые для регулирования почвенной кислотности, но и как природные сорбенты, приводящие к детоксикации ионов тяжелых металлов. Они обеспечивают экологическую безопасность продукции агроэкосистем.

Перед использованием в агроландшафтах различных отходов промышленности целесообразно изучить процессы их трансформации (и миграции), а также экологическую безопасность образующихся мобильных продуктов с помощью модифицированного варианта МСЛ. Особенно актуальны такие исследования при использовании ОСВ, гидролизного лигнина, опилок хвойных пород, отвалов горных пород в почвах агроэкосистем плакоров и пойм разных регионов России.

МСЛ необходимо включить в научную программу федерального оперативного (и импактного) мониторинга за состоянием сельских населенных пунктов, водоохраных зон, лесопарковых массивов, детских площадок и городских парков, санкционированных свалок, полигонов складирования промышленных и дерево-перерабатывающих отходов, а также агроландшафтов при интенсивном применении в севооборотах химически агрессивных веществ (минеральных и органических удобрений, средств защиты растений) и химических мелиорантов (фосфоритной муки, фосфогипса, известковых материалов).

Список работ, опубликованных по теме диссертации

- 1 Яшин И М , Мухин Е В Перспективы применения лизиметрического метода в почвоведении и экологии // Известия ТСХА 2003 Вып 2 С 40-62
- 2 Яшин И М , Мухин Е В , Карпухин А И Эколого-геохимическая характеристика почв лесных и лесопарковых ландшафтов низовья р Сев Двины // Известия ТСХА 2004 Вып 4 С 19-37
- 3 Яшин И М , Пузырев С В , Мухин Е В Основы ландшафтоведения (эколого-геохимические аспекты) Учебное пособие Изд-во МСХА 2004 212 с
- 4 Яшин И М , Пузырев С В , Мухин Е В Ландшафтоведение (лабораторный практикум) Изд-во МСХА 2004 75 с

1,5 печ л

Зак 331

Тир 100 экз

Центр оперативной полиграфии
ФГОУ ВПО РГАУ – МСХА им К А Тимирязева
127550, Москва, ул Тимирязевская, 44