

*На правах рукописи*



**Шамрикова Елена Вячеславовна**

**КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЧВ  
ТАЕЖНОЙ И ТУНДРОВОЙ ЗОН  
ЕВРОПЕЙСКОГО СЕВЕРО-ВОСТОКА РОССИИ**

Специальность 03.02.13 – почвоведение

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора биологических наук

Москва 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук»

Научный консультант: СОКОЛОВА Татьяна Алексеевна  
доктор биологических наук,  
профессор кафедры химии почв факультета почвоведения ФГОУ ВПО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Официальные оппоненты: ПИНСКИЙ Давид Лазаревич  
доктор биологических наук, профессор,  
заместитель директора по науке ФГУН «Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения Российской академии наук»

ЯШИН Иван Михайлович  
доктор биологических наук,  
профессор кафедры экологии ФГБОУ ВПО «Российский государственный аграрный университет – МСХА имени К.А. Тимирязева»

МЕНЯЙЛО Олег Владимирович  
доктор биологических наук,  
старший научный сотрудник лаборатории «Биогеохимические циклы в лесных экосистемах» ФГУН «Институт леса имени В.Н. Сукачева Сибирского отделения Российской академии наук»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Защита состоится 24 февраля 2015 г. в 15 час. 30 мин. в аудитории М-2 на заседании Диссертационного совета Д 501.001.57 при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119899, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, МГУ имени М.В. Ломоносова, д. 1, стр. 12, факультет почвоведения.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2014 г.

Приглашаем Вас принять участие в обсуждении диссертации на заседании Диссертационного совета. Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять по вышеуказанному адресу.

Ученый секретарь  
диссертационного совета:



Никифорова Алла Сергеевна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Кислотность и кислотно-основная буферность почв в значительной мере являются продуктами почвообразования и представляют собой фундаментальные характеристики, контролирующие подвижность химических элементов, в том числе, многих элементов питания и поллютантов в почвах и ландшафтах. Реакция среды оказывает существенное влияние на окислительно-восстановительные процессы, протекающие в почвах, реакции комплексообразования, осаждения и растворения. Показатели кислотности почв оценивают при решении проблем химии почв, агрохимии, при инженерно-экологических изысканиях. К настоящему времени трудами отечественных (К.К. Гедройц, Д.Л. Аскинази, Н.П. Ремезов, Н.П. Карпинский, В.А. Чернов, А.В. Соколов, А.А. Роде, И.С. Кауричев, Д.С. Орлов, Л.А. Воробьева, Т.А. Соколова, И.М. Яшин, И.И. Толпешта) и зарубежных исследователей (Т. Вейтч, Г. Дайкухара, N. Coleman, G. Thomas, W. Hargrove, D. Johnson, J. Reuss, B. Ulrich, U. Schwertmann, G. Sposito) сформулирована концепция кислотности и кислотно-основной буферной способности почв, разработаны подходы к их изучению.

Вместе с тем, до сих пор многие теоретические и методические аспекты остаются дискуссионными (Орлов, 2001). Требуется обобщение, систематизация и анализ массовых данных по показателям кислотно-основного состояния почв. Для более полного понимания природы и источников кислотности почв важны разработка термодинамических моделей и установление связей между отдельными показателями. Актуально расширение параметров, характеризующих кислотно-основное состояние почв, с использованием современных аналитических методов. Ограничена информация о составе индивидуальных органических кислот, участвующих в создании актуальной кислотности почв. Недостаточно сведений о варьировании показателей кислотности почв, о механизмах, определяющих устойчивость почв к кислым (щелочным) растворам.

Данные вопросы имеют общебиологическое и теоретическое значение для установления закономерностей формирования кислотно-основного состояния почв. В практическом отношении эти знания создают основу повышения почвенного плодородия, необходимы для проведения почвенно-химического мониторинга, прогноза скорости подкисления (подщелачивания), оценки критических нагрузок загрязняющих веществ. Данные аспекты значимы для территории Европейского Северо-Востока, где основной фон почвенного покрова составляют почвы с кислой и сильнокислой реакцией верхних горизонтов и где в последние десятилетия усилилось антропогенное воздействие, изменяющее естественный протолитический баланс почв.

**Цель исследования** – на основе обобщения и анализа массового материала с использованием различных методологических подходов выявить закономерности и механизмы формирования кислотно-основного состояния почв таежной и тундрой зон Европейского Северо-Востока на различных иерархических уровнях их организации.

### **Задачи исследования:**

1. Охарактеризовать состав компонентов, обуславливающих актуальную и потенциальную кислотность почв с использованием современных аналитических методов и термодинамических расчетов.

2. Систематизировать данные о показателях кислотного-основного состояния почв таежной и тундровой зон по материалам, полученным в период 1952-2012 гг. для территории Республики Коми.

3. Установить закономерности изменчивости показателей кислотного-основного состояния в зональном ряду автоморфных суглинистых почв и по мере развития гидроморфизма; методом численной классификации оценить степень сходства изучаемых объектов.

4. В модельных экспериментах охарактеризовать и количественно оценить отдельные реакции и механизмы проявления кислотного-основной буферной способности почв, выявить закономерности ее изменения при нарастании увлажнения.

5. Использовать возможности метода рК-спектроскопии для определения содержания и констант кислотности ионогенных групп почв.

6. Апробировать и усовершенствовать методы определения содержания водорастворимых органических соединений почв с низкомолекулярных кислот в их составе.

**Научная новизна.** Разработана концепция о зональных и внутризональных закономерностях формирования кислотного-основного состояния, определяющего состав обменных катионов, подвижность элементов, продуктивность и устойчивость почв. На основе материалов многолетних исследований дана количественная характеристика, установлены механизмы формирования актуальной и потенциальной кислотности почв. Раскрыта сущность и направленность почвенных процессов, определяющих формирование кислотного-основного состояния почв.

Отработан методологический подход для изучения кислотности почв с системных позиций и на различных уровнях их организации – от ионно-молекулярного до уровня почвенного покрова – с использованием комплекса аналитических и теоретических (в том числе химических и математических) методов исследований. Предложены новые методики определения низкомолекулярных органических кислот, позволяющие выявить закономерности формирования актуальной кислотности почв на ионно-молекулярном уровне. Доказана возможность использования инструментальных способов определения содержания общего углерода водорастворимых органических соединений почв. Применение современного аналитического сертифицированного оборудования повышает точность измерения данного параметра. Адаптирована компьютерная программа, позволяющая рассчитывать константы кислотности и количество кислотного-основных ионогенных групп твердой и жидкой фаз почв.

Выдвинута научная идея о доминирующей роли определенных источников обменной кислотности почв в конкретных интервалах значений рН. Выделен ряд объектов, в которых существенную роль в формировании кислотности почв играют соединения  $Fe^{3+}$ . Выявлена специфика состава низкомолекулярных водорастворимых органических кислот почв в зависимости от гидротермического режима почв, состава биоты и степени гумификации органического субстрата.

Определены закономерности изменчивости показателей кислотности почв и характер их взаимозависимостей в органогенных, элювиальных и иллювиальных горизонтах почв. Выявлено сходство почвенных горизонтов и профилей по характеристикам кислотности. Обоснована возможность использования параметров уравнений линейных парных

регрессий, а также тесноты связей между показателями кислотно-основного состояния в качестве диагностических в понимании природы кислотности почв. С позиций системного подхода приведены доказательства положения о том, что различия источников и показателей кислотно-основного состояния таежных и тундровых суглинистых почв, наличие взаимных связей между показателями выявляются в зоне наиболее активного действия биоты. В отношении к изучаемому явлению использованы сведения о свойствах почв, накопленные за последние шестьдесят лет.

Создана теоретическая основа для прогнозирования изменения свойств почв при возможном воздействии на них кислых (щелочных) реагентов. Детально охарактеризованы механизмы проявления кислотно-основной буферной способности почв.

**Практическая значимость.** Предложена оригинальная методика идентификации буферных реакций, протекающих при воздействии на почвы кислых и щелочных растворов. Разработана термодинамическая модель, пригодная для целевого поиска компонентов, определяющих обменную кислотность почв. Экспериментально доказана возможность использования сертифицированного оборудования – анализатора жидкости Флюорат-02 и анализатора общего углерода ТОС  $V_{\text{срн}}$  для контроля углерода водорастворимых органических соединений почв. Рекомендованные приемы стандартизованы, экологичны и экспрессны. Оптимизированы методики качественного анализа низкомолекулярных водорастворимых органических кислот почв методом хромато-масс-спектрометрии. Усовершенствована технология количественного анализа низкомолекулярных органических кислот почв методом газовой хроматографии в виде дериватов. Дано обоснование использования метода  $pK$ -спектроскопии для оценки кислотных свойств водных вытяжек и суспензий почв.

В единую базу обобщены и систематизированы данные о свойствах почв Республики Коми за 1952-2012 гг. Рассчитаны критерии варьирования показателей, необходимые для проведения экологического мониторинга. Выполнена аттестация методики определения компонентов в составе обменной кислотности почв (по А.В. Соколову) (№ 88-17641-094-01.00076-2013). Методика внесена в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений (ФР.1.31.2013.16382).

Полученные данные внедрены и используются в учебном процессе Сыктывкарского лесного института (филиала) ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова» в лекционных курсах «Почвоведение», «Науки о Земле», «Экология», в лабораторных практикумах, при выполнении курсовых и дипломных работ.

**Степень достоверности результатов исследований.** Полученные результаты и сделанные выводы достоверны, так как все измерения проведены на поверенном оборудовании современными физико-химическими методами в экоаналитической лаборатории, аккредитованной в Системе аналитических лабораторий Росстандарта России (аттестат РОСС RU.0001.511257 от 26.02.2014). Аттестация методики измерения количеств компонентов обменной кислотности в почвах (по А.В. Соколову) выполнена в соответствии с действующим стандартом (ГОСТ Р ИСО 5725-2002). Оценены метрологические характеристики (прецизионность,

правильность, точность) результатов измерений содержания компонентов, обуславливающих обменную кислотность почв.

Оценка достоверности результатов базируется на основе разностороннего анализа полевого и лабораторного материала с использованием статистических методов, показавших точность и воспроизводимость полученных данных. Для оценки метрологических характеристик использовались представительные пробы почв (ГОСТ 17.4.4.03-86, ГОСТ 17.4.4.02.-84), проведено число измерений, достаточное для обработки результатов методом математической статистики (ГОСТ 8.207, 2006, ГОСТ Р ИСО 5725-5-6, 2002) с применением пакета программ Excel 5.0 и Statistica 10 (Statsoft Inc., США). Подбор объектов исследования осуществляли по зонально-генетическому принципу. Теория построена на обобщении и анализе обширного экспериментального материала, опубликованного в литературе и содержащегося в архивах за 1952-2012 гг., а также на собственных результатах исследований. В каждом из аспектов исследований по рассматриваемой проблеме использовано сравнение личных данных и материалов, полученных отечественными и зарубежными авторами.

#### **Положения, выносимые на защиту**

1. Закономерности образования и состав низкомолекулярных органических кислот в пространственных рядах суглинистых почв, различающихся уровнем увлажнения в пределах отдельных зон (подзон), а также в широтном направлении обусловлены биотическим фактором.

2. Ведущие источники обменной кислотности элювиальных горизонтов почв, определяемой по А.В. Соколову, отличны в разных пределах значений рН: при  $\text{pH}_{\text{KCl}} 3.2-4.5$  таковыми являются ионы  $\text{Al}^{3+}$  и его гидроксокомплексы, при  $\text{pH}_{\text{KCl}} < 3.2$  – ионы  $\text{Fe}^{3+}$ .

3. Уровень гидроморфизма почв определяет величину кислотно-основной буферной способности почв и относительное участие в ее формировании обменных катионов, органических веществ, соединений алюминия, марганца и железа.

4. Различия показателей кислотно-основного состояния суглинистых почв выражены в органогенных, в меньшей степени в элювиальных и отсутствуют в иллювиальных горизонтах. Типичные подзолистые и глееподзолистые почвы по кислотно-основным характеристикам ближе к автоморфным почвам тундровой зоны, чем к дерново-подзолистым.

**Личный вклад автора.** Диссертационная работа является результатом многолетних исследований автора (1996-2014 гг.). Автор участвовал во всех этапах изысканий: постановке проблемы, формулировке цели и задач, в планировании и проведении научных экспериментов, в получении исходных данных, их анализе, обсуждении и обобщении, а также в разработке теоретических положений. Результаты апробированы автором при проведении лекционных и практических занятий, участии в конференциях, подготовке публикаций. Доля личного участия в совместных публикациях пропорциональна числу соавторов.

**Апробация работы.** Результаты работы доложены на III, VI съездах почвоведов (Суздаль, 2000; Петрозаводск, 2012); конференциях Международного общества по изучению гуминовых веществ (IHSS) (Латвия, 2005; Китай, 2012; Швеция, 2013); III Международной конференции «Dynamics and Challenges of Cryosols» (Дания, 2001); Международной конференции «Криосфера Земли как среда жизнеобеспечения» (Пу-

щино, 2003); 8-ой Международной конференции «Environmental Science and Technology» (Греция, 2003); Международной конференции «Eurosoil-2004» (Германия, 2004); I съезде химиков (Венгрия, 2006); Международных и Всероссийских конференциях (Сыктывкар, 1999-2003; Москва, 1999-2002; 2005); на заседаниях отдела почвоведения, Ученого совета Института биологии (2010-2012, 2014), Президиуме Коми НЦ УрО РАН (2005, 2014), кафедре химии почв факультета почвоведения МГУ имени М.В. Ломоносова (2014). Основные материалы диссертационного исследования были использованы автором при разработке учебных курсов и представлены на лекциях и практических занятиях, проводимых в Сыктывкарском лесном институте.

**Связь работы с плановыми исследованиями и научными программами.** Материалы, послужившие основой для написания диссертации, получены и обобщены при реализации плановых тем фундаментальных научно-исследовательских работ отдела почвоведения Института биологии Коми НЦ УрО РАН: 2006-2008 гг. «Механизмы формирования и функционирования целинных и антропогенно-нарушенных почв в таежных и тундровых ландшафтах европейского Северо-Востока» (№ 0120.0603502); 2009-2011 гг. «Организация, функционирование и эволюция почв криолитозоны Европейского Северо-востока России» (№ 0120.0853980); 2012-2014 гг. «Биогеографические и ландшафтные закономерности формирования почв как компонентов наземных экосистем Субарктики на европейском северо-востоке России» (№ 0120.1250267); поддержаны грантами Президиума РАН (№ 12-П-4-1065); отделения биологических наук РАН (№ 12-Т-4-1006); РФФИ (№ 01-04-96432, 13-04-01693); Президента Российской Федерации для поддержания молодых российских ученых и ведущих научных школ (МК-161.2003.04); программами Фонда содействия отечественной науки (2003-2004, 2005-2006 гг.); Уральского отделения РАН (конкурс научных проектов молодых ученых и аспирантов, 2004 г.; конкурс проектов фундаментальных исследований № 12-У-4-1013, 2012-2014 гг.); Правительством Республики Коми (2004). Автор являлся научным руководителем (или) непосредственным исполнителем разделов и тем.

**Публикации.** Основные теоретические и практические результаты диссертации опубликованы в 26 работах, среди которых 21 статья (из них четыре без соавторства) в изданиях, рекомендованных ВАК РФ и включенных в базу «Сеть науки» (Web of Science, Scopus), две монографии (одна без соавторства), разделы двух монографий, аттестованная методика.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, семи глав, выводов, изложена на 302 страницах компьютерного текста, включает список литературы из 462 наименований, в том числе 170 на английском языке, 48 рисунков, 36 таблиц, 13 приложений.

**Благодарности.** Автор признателен своим учителям и коллегам д.с.-х.н., проф. И.В. Забоевой, д.с.-х.н., проф. В.А. Безносикову, к.х.н. Е.В. Ванчиковой, д.х.н., проф. М.А. Рязанову, В.Г. Казакову, к.х.н. В.В. Сталюгину, к.х.н. Н.В. Грищенко, к.х.н. В.В. Пунегову, к.х.н. Б.М. Кондратенку, к.х.н. И.В. Груздеву, к.б.н. Е.М. Лаптевой, д.б.н. Ф.М. Хабибуллиной, д.б.н. И.Б. Арчевой за консультации и ценные советы; ведущим инженерам Н.Е. Игнатовой, Т.С. Сытарь, О.М. Зуевой, а также студентам Н.В. Бубековой, Е.П. Шехониной, А.А. Ветошкиной,

О.С. Кубик, Н.Б. Александровой за помощь в проведении химических анализов. Считаю своим долгом обратиться к светлой памяти Евгении Николаевны Ивановой (1889-1973), работа которой «Основные закономерности в распределении почв вдоль трассы Печорской ж.д.» (Иванова, 1952), признанная «научным фундаментом исследований почв Республики Коми» (Забоева, Каратаева, 2009), явилась для автора неиссякаемым источником знаний и идей.

Автор выражает свою глубочайшую благодарность д.б.н., проф. Татьяне Алексеевне Соколовой – главному наставнику, под руководством которого началась и выполнялась данная работа, за постоянную, искреннюю помощь, поддержку и доброжелательное отношение, возможность всестороннего обсуждения замыслов и результатов исследования, ценные советы и критические замечания.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

### **Глава 1. Современные представления о проблеме почвенной кислотности и кислотно-основной буферной способности почв (обзор литературы)**

В данной главе приведены современные научные представления о кислотно-основном состоянии почв. Рассмотрены естественные (Аристовская, 1965; Strobel, 2001; Van Hees et al., 2005; Звягинцев, Зенова, 2005; Яшин и др., 2012) и антропогенные источники (Торлопова, Робакидзе, 2003; Кузнецова, Пыстина, 2010), формы и показатели кислотности (Орлов, 1992; Воробьева, 1995; Соколова и др., 2007) почв. Представлен обзор методов изучения, механизмов и количественной оценки кислотно-основной буферной способности почв (Копчик и Силаева, 1995; Bergelin et al., 2000; Соколова и др., 2001; Алексеева и др., 2003, 2005; Ишкова и др., 2010; Толпешта, 2010; Русакова и др., 2012). Обсуждены вопросы пространственно-временного варьирования показателей кислотности (Забоева, Русанова, 1972; Карпачевский, 1977; Корובה, 1996; Дмитриев, Николаенко, 1996; Prasolova, 2000; Соколова и др., 2001; Seibert, 2007; Самсонова, 2007), взаимных связей между отдельными параметрами кислотности (Авдонькин, 2005; Федорковский, 2005; Boruvka et al., 2005; Соколова, 2007).

Несмотря на то, что интерес к пониманию этого явления не ослабевал в течение всей истории развития почвоведения как науки, остается круг вопросов, требующих решения. Важно проведение исследований на различных уровнях структурной организации почвенного покрова с использованием специфических методов и методических подходов на каждом уровне (Карпачевский, 1977; Воронин, 1979; Розанов, 1983). Осознание необходимости учета неоднородности почв при проведении как фундаментальных, так и прикладных исследований (Баскевич, 2011) определяет актуальность нахождения критериев варьирования показателей кислотности почв. Решению названных проблем способствуют наличие огромного банка данных о кислотно-основных свойствах почв, собранных почвоведомы многих поколений, а также развитие инструментальных методов исследований. Перспективной при количественной оценке показателей кислотности почв остается разработка новых

приемов и методик, упрощающих реализацию поставленной задачи и пригодных для автоматизации и проведения массовых определений. Важным вопросом современного этапа развития науки является использование аттестованных методик, а также описание точностных характеристик измерений в соответствии с принятыми стандартами (ГОСТ Р ИСО 5725, 2002).

## Глава 2. Объекты, методология, методы исследований

**1. Характеристика района и объектов исследований.** Исследования проводили в Республике Коми, расположенной на Северо-Востоке Европейской части России. Почвообразующими породами почти повсеместно являются четвертичные отложения. Покровные (пылеватые) суглинки (8.6 % площади республики) имеют мало зависящий от уровня увлажнения и климатических условий однородный гранулометрический и минералогический состав (Структурно-функциональная..., 2001). Значительная протяженность республики в меридиональном направлении, преимущественно равнинный характер поверхности определяют смену гидротермических условий, а также проявление широтной зональности в развитии растительности и почв. В направлении с севера на юг снижается влажность климата и уменьшается период перувлажнения почв. В почвенном покрове подзональные особенности наиболее четко выражены в ряду автоморфных суглинистых почв дренированных ландшафтов. Активные биологические процессы приурочены к верхней части профиля, основная масса корней растений расположена в подстилке, где сосредоточено и наибольшее количество, разнообразие микроорганизмов и мезофауны (Полынцева, 1958; Рыбалкина, 1952; Стенина, 1970; Хабибуллина, 2009; Состояние..., 2011; Виноградова и др., 2012). Распространение корней подземных органов в тундровой зоне в основном ограничивается глубиной 20, северной и средней тайге – 30 и 50 см соответственно (Бобкова, 1987; Атлас почв..., 2010), что совпадает с толщай наибольшей изменчивости влажности почв (Кононенко, 1986). Указанные закономерности находят отражение в специфике формирования кислотно-основного состояния почв.

*Непосредственные объекты* исследований – почвы, сформированные на покровных суглинках и расположенные в различных природных зонах (подзонах) территории Республики Коми (таблица 1). Образцы отобраны в конце вегетационного периода. В тундровых почвах состав низкомолекулярных органических кислот определяли не только в органогенных горизонтах, но и в живых частях растений.

По архивным, литературным источникам и собственным материалам за период 1952-2012 гг. составлена *база данных* почв Республики Коми, включающая характеристику более ста разрезов. Рассматриваемые признаки:  $pH_{H_2O(KCl)}$ , обменная ( $H_{об}$ ), гидролитическая ( $H_{гид}$ ) кислотность, степень насыщенности почвенного поглощающего комплекса (ППК), рассчитанная по гидролитической кислотности ( $Q_{гид}$ ).

**2. Методологические подходы и методы исследований.** Методологической основой исследования явился *системный подход* к анализу и синтезу данных, который включил рассмотрение почвы как компонента экосистемы, функционально связанной с другими ее элементами, в первую очередь, с растительностью, почвенной микробиотой и почвен-

Таблица 1 – Объекты исследований

Зона / подзона		Тип фитоценоза	Почва
Тайга	южная	Ельник разнотравный	Дерново-подзолистая неоглеенная (П <sub>н</sub> ) <sup>1)</sup> , дерново-подзолистая глееватая
		Ельник кислично-долгомошный	Дерново-подзолистая глеевая
	средняя	Ельник черничный зеленомошный	Типичная подзолистая (П)
		Ельник долгомошно-сфагновый	Подзолистая поверхностно-глееватая (П <sup>т</sup> )
	северная	Ельник черничный зеленомошный	Глееподзолистая (П <sup>г</sup> )
		Ельник долгомошно-сфагновый	Торфянисто-подзолисто-глееватая (Пб <sub>1</sub> )
	крайнесе- верная	Ельник черничный зеленомошный	Глееподзолистая
		Ельник кустарничковый долгомошно-сфагновый	Торфяно-подзолисто-глеевая (Пб <sub>2</sub> )
Тундра	Ивняково-ерниковая моховая тундра	Тундровая поверхностно-глеевая (Т <sup>т</sup> )	
	Ерниковая лишайниково-моховая тундра	Торфянисто-тундровая глеевая (Тб <sub>1</sub> )	

Примечание: <sup>1)</sup> наименование почв дано в соответствии с Классификация и диагностика..., 1977 и легендой к листу Q-41 (Воркута) (Государственная почвенная карта..., 1999).

ной фауной. Кислотно-основное состояние почв изучено на различных иерархических уровнях (Карпачевский, 1977; Воронин, 1979; Розанов, 1983) (таблица 2). Комплексный подход, как методологический принцип исследования, позволил оценить влияние внешних факторов на формирование кислотно-основного состояния почв. Подбор объектов осуществлен по зонально-генетическому принципу, пробоподготовка почв проведена согласно ГОСТ 17.4.4.03-86, ГОСТ 17.4.4.02.-84. Интерпре-

Таблица 2 – Характеристики почв и методы их изучения на различных уровнях

	Уровни (подуровни) изучения кислотно-основного состояния почв			
	Почвенный покров	Почвенный индивидуум (частный кислотный профиль)	Почвенный горизонт	Ионно-молекулярный
Показатели	Параметры кислотно-основного состояния почв, их вариабельность и взаимосвязи; источники кислотности и кислотно-основной буферности почв			Содержание индивидуальных органических кислот, ионов металлов
	–	Запасы буферных компонентов		
Методы исследования	Методы одномерной и многомерной статистики, потенциометрия, фотометрия			Газовая хроматография, хромато-масс-спектрометрия, атомно-эмиссионный метод
	–	рК-спектроскопия, модельный лабораторный эксперимент, математическое моделирование, метод высокотемпературного каталитического окисления		

тация данных выполнена с использованием протолитической теории Бренстеда-Лоури (Угай, 1997). Использован принятый в почвоведении понятийно-терминологический аппарат. Аналитическая характеристика почв включала оценку параметров общепринятыми методами (Воробьева, 1995). Исследования выполнены современными физико-химическими методами, использованы приемы физического и математического моделирования.

Контроль *общего углерода водорастворимых органических соединений* ( $C_{\text{вос}}$ ) проводили в водных вытяжках почв по методике определения дихроматной окисляемости (ПНДФ 14.1:2:4.190-03, 2003) и методом высокотемпературного каталитического окисления с бездисперсионной ИК-регистрацией по методике измерений М-02-2405-09 (ГОСТ 26483-85-ГОСТ 26490-85, 1994). Погрешность измерения первого способа определения равна 28, второго – 12 %. Методом хромато-масс-спектрометрии на спектрометре «TRACE DSQ» корпорации «Thermo Electron» определяли качественный состав *низкомолекулярных водорастворимых органических кислот* (НВОК) по двум методикам. Методом газовой хроматографии на хроматографе «Кристалл 2000М» с модулем для капиллярных колонок и пламенно-ионизационным детектором осуществляли количественную оценку кислот. Относительная погрешность измерения содержания НВОК составляет менее 3 %.

Для оценки *кислотно-основной буферной способности почв* готовили водные, КСl-вытяжки ( $c = 1$  моль/дм<sup>3</sup>) и водные суспензии в соотношении 1:2.5 и 1:25 для минеральных и органогенных горизонтов соответственно. Выполняли потенциометрическое титрование растворами НСl и NaOH ( $c = 0.02$  моль/дм<sup>3</sup>) в 3-5-кратной повторности. Значения pH регистрировали через 2 мин. после добавления титранта. Общую буферность ( $B$ , ммоль экв/кг) оценивали как количество титранта, которое необходимо добавить в систему для изменения значения pH от начальной точки титрования (НТТ) до 3 и до 10. Рассчитывали также буферность по интервалам значений pH, равным единице. *Методика проведения модельного лабораторного опыта* по определению механизмов буферной способности почв предполагала контроль состава твердой и жидкой фаз при достижении заданных значений pH в процессе титрования водных суспензий. В жидкой фазе методом атомно-эмиссионной спектроскопии по аттестованной методике определяли содержание  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+/2+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой SPECTRO ARCOS. Относительная погрешность измерения содержания первых четырех катионов составляет 30, далее 26 и 28 %. В твердой фазе определяли  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}(\text{КСl})}$ , потенциальную кислотность, содержание обменных катионов. Содержание общего углерода органических соединений почв ( $C_{\text{общ}}$ ) определяли на CHNS-элементном анализаторе EA 1110 (Carlo Erba, Италия), несиликатные соединения железа и алюминия – по Тамму. Химический анализ объектов проводили в аккредитованной лаборатории «Эко-аналит», отделах «Почвоведение» и «Ботанический сад» Института биологии Коми НЦ УрО РАН.

*Авторская термодинамическая модель поиска источников обменной кислотности.* В качестве нулевой гипотезы принимали, что  $\text{pH}_{\text{КСl}} \leq 4.5$  почв определяются протолитом  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{AlOH}^{2+}$  и  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ . Рассчитывали теоретические  $\text{pH}_{\text{КСl}}$  ( $\text{pH}^{\text{Al-T}} = (-\lg a_{\text{H}^+})^{\text{Al-T}}$ ), учитывая, что  $\text{pH}_{\text{КСl}}$ , со-

держание  $\text{H}^+$  и  $\text{Al}^{3+}$  определяют из растворов, приготовленных по единой методике. Строили взаимосвязь экспериментальных и рассчитанных значений  $\text{pH}_{\text{KCl}}$  почв  $\text{pH}^{\text{акс}} = f(\text{pH}^{\text{Al-T}})$  и анализировали расположение точек на графике. Содержание и константы кислотности ионогенных групп находили *методом рК-спектроскопии* – компьютерной программой, разработанной д.х.н. М.А. Рязановым (Рязанов и др., 2000, 2001).

Аналитические данные обрабатывали *методами математической статистики* (Дмитриев, 1995) с использованием пакета программ Excel 5.0 и Statistica 10 (Statsoft Inc., США). Проверку нормальности распределения значений показателей проводили при помощи составного критерия для выборки  $3 \leq n \leq 50$  (ГОСТ 8.417-2002, 2003). Оценку однородности дисперсий для выборок разного объема выполняли с помощью критерия Бартлетта. Определение зависимости одной переменной от другой проводили с помощью коэффициента корреляции Спирмена ( $r$ ,  $P=0.95$ ). Дендрограммы сходства объектов строили методом кластерного анализа (Рожков, 1989). Метрологическое исследование и аттестация методики раздельного определения  $\text{H}^+$  и  $\text{Al}^{3+}$  в составе обменной кислотности почв выполняли в соответствии с нормативными документами (ГОСТ Р 8.563; ГОСТ Р ИСО 5725-2002).

### **Глава 3. Водорастворимые органические соединения как один из источников актуальной кислотности почв**

Водорастворимые органические соединения играют своеобразную роль в функционировании таежных и тундровых биогеоценозов, отражая специфику взаимосвязей живых организмов с почвами путем биогенного кислотообразования (Кауричев и др., 1996). В этой связи определение содержания и компонентного состава соединений данной группы имеет принципиальное значение для познания природы кислотности почв. Данные о содержании низкомолекулярных органических кислот в почвенных растворах в большей степени изучены в условиях таежного почвообразования (Stobel, 2001; Мотузова и др., 2005; Артемкина и др., 2011), для почв тундровых ландшафтов подобные исследования практически отсутствуют. Главный метод определения кислот в почвах – высокоэффективная жидкостная хроматография, позволяющий регистрировать в основном алифатические и, как правило, незамещенные кислоты. Неизученными остаются широко представленные в почвах оксикислоты – более сильные соединения по сравнению с карбоновыми кислотами, соединения с высокой реакционной способностью, анионы которых – полидентантные лиганды, способные образовывать устойчивые комплексные соединения с катионами многих металлов. Провести количественный анализ этой группы соединений возможно методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии (ГХ/МС). Ранее данный прием был использован для нахождения оксикислот в растениях (Muller, 2002; Halket et al., 2004), а также в выделениях микромитотетов, изолированных с поверхности каменистых субстратов (Барина и др., 2010; Сазонова и др., 2014).

**1. Методы определения углерода водорастворимых органических соединений почв.** Предложены инструментальные способы определения  $\text{C}_{\text{ВОС}}$  почв. Первый – дихроматометрический метод с фотометрическим

окончанием на анализаторе жидкости Флюорат-02, второй – высокотемпературное каталитическое окисление на анализаторе общего углерода ТОС  $V_{\text{CFH}}$ . Оба варианта стандартизированы, по сравнению с методом И.В. Тюрина – экспрессны и экологичны, однако предполагают анализ природных вод. Сравнительная оценка результатов определения  $C_{\text{ВOC}}$  почв показала, что расхождение значений результатов анализа, полученных первым образом и методом Тюрина, незначимо. Второй прием обеспечивает более жесткие условия окисления углерода, в связи с чем в ряде объектов результаты превышают данные, найденные дихроматическим методом.

Использованы новые методики качественного определения низкомолекулярных органических кислот методом хромато-масс-спектрометрии в водных вытяжках из почв. Первая методика – экстракция кислот из водной вытяжки бутилацетатом (дielekтрическая проницаемость бутилацетата  $\epsilon_2 \approx 6$ ) предназначена для анализа вод хозяйственно-питьевого водоснабжения. Методика предполагает прямое определение кислот, т.е. без изменения их химического состава. Для реализации второй методики – извлечение этиловым спиртом ( $\epsilon_2 \approx 25$ ) – оптимизирован экспресс-метод получения дериватов. Качественный состав НВОК существенно зависит от варианта пробоподготовки. Применение первой методики позволило идентифицировать насыщенные и ненасыщенные карбоновые кислоты, второй – оксикислоты, что объясняется различием  $\epsilon$  экстрагентов. Обоими способами детектированы также фенолкарбоновые кислоты.

Усовершенствованная технология количественного анализа кислот почв методом ГХ/МС представляет собой синтез ранее используемых подходов к анализу этим методом других природных объектов. Предложенная методика включает следующие стадии: водная экстракция кислот почв, очистка проб методом твердофазной экстракции на концентрирующем патроне (Диапак С16Т), экстракция этанолом, высушивание при  $t = 40^\circ$  на роторном испарителе «ИР-1М», силирование, ГХ/МС-анализ. Интерпретацию масс-спектров соединений проводили с использованием программного обеспечения Xcalibur Data System и библиотеки масс-спектров NIST 05 (222 тысячи соединений). Предложенный способ повышает на порядок чувствительность определения кислот по сравнению с детектированием их в виде эфиров (Muller, 2002), а также существенно упрощает процедуру очистки и концентрирования проб относительно применения для этих целей ионообменных смол (Halket et al., 2010; Баринава и др., 2010; Сазонова и др., 2014).

**2. Содержание водорастворимых органических соединений и низкомолекулярных органических кислот в их составе.** Водные вытяжки почв имеют кислую реакцию (рисунок 1). В пределах таежной зоны к северу отмечена тенденция к снижению  $pH_{\text{H}_2\text{O}}$  и существенное повышение в тундровых почвах. Массовая концентрация общего углерода органических соединений водных вытяжек почв тундровой зоны существенно ниже по сравнению с таежной, что вызвано пониженной биологической продуктивностью и ослабленной интенсивностью процессов разложения растительных остатков. Общей закономерностью, на которую не оказывают влияния ни зональная принадлежность, ни нарастание увлажненности почв, является снижение общего углерода водорастворимых органических соединений и кислот вниз по профилю, т.к. эти со-

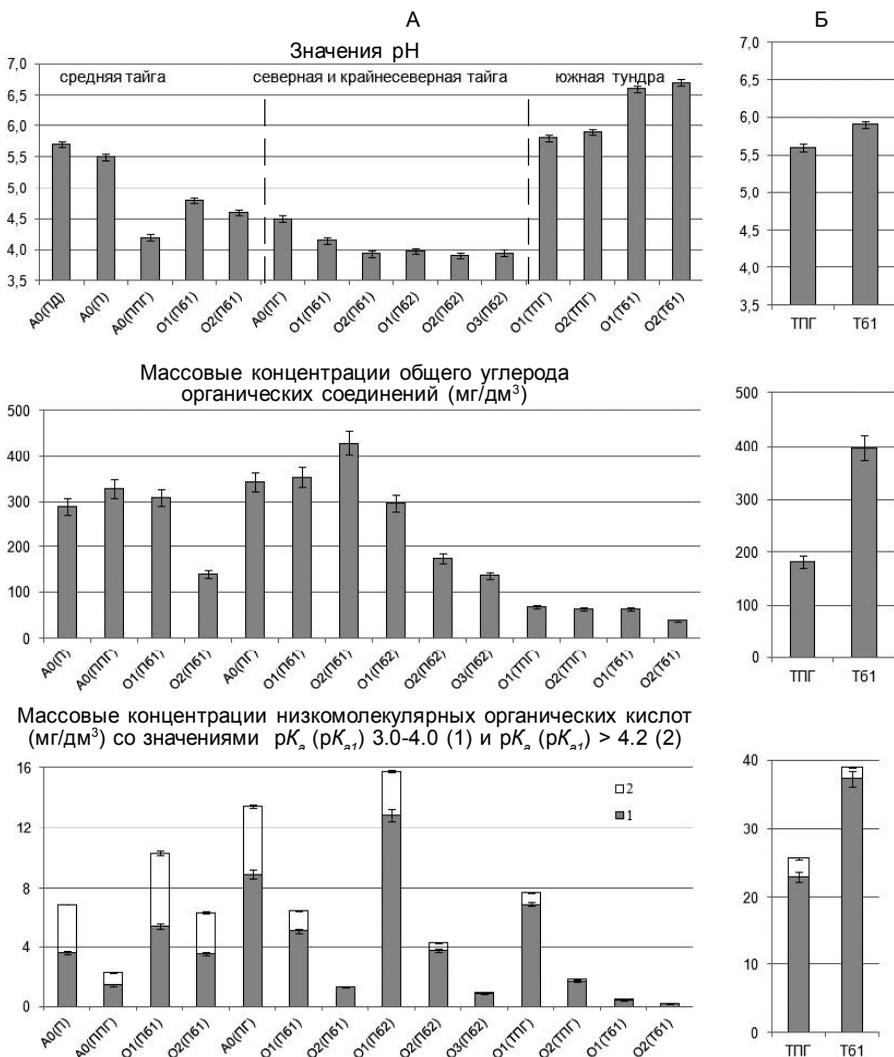


Рисунок 1 – Характеристики водных вытяжек из почв (А) и живых растений (Б)

единения в большей степени присутствуют на ранних стадиях разложения опада. Далее они разлагаются, либо трансформируются в специфические гумусовые вещества. Среди идентифицированных по двум методикам кислот выделили два класса – алифатические и ароматические. Каждый класс в свою очередь разбили на незамещенные и замещенные, в основном оксикислоты.

### Зональные аспекты изменения содержания низкомолекулярных органических кислот в автоморфном ряду суглинистых почв

В типичных подзолистых, глееподзолистых и тундровых поверхностно-глеевых почвах идентифицировано более 30 кислот. Различия гидротермического режима, микробиотического комплекса почв и растительности определяют ряд зональных (подзональных) особенностей качественного состава кислот почв ряда. Разнообразие НВОК максимумом в глееподзолистых (24), несколько ниже – в типичных подзолистых (20) и тундровых поверхностно-глеевых (13) почвах. Наибольшим набором водорастворимых оксикислот (алифатических и ароматических) характеризуются подстилки почв подзоны северной тайги, затем тундры, которые более увлажнены по сравнению с типичными подзолистыми. Оксикислоты преобладают в составе обеих почв (в глееподзолистых – 14 из 24, в тундровых поверхностно-глеевых – 9 из 13). Увеличение разнообразия оксикислот может быть вызвано замедлением трансформации органических остатков в северотаежных почвах по сравнению со среднетаежными в связи с неблагоприятными гидротермическими условиями – пониженной температурой и повышенной влажностью. В более благоприятных условиях подзоны средней тайги интенсивность химических реакций, обусловленных наличием в кислотах ОН-групп, выше. К таковым реакциям могут относиться окисление спиртовой группы до карбоксильной с повышением основности кислот, а также дегидратация с образованием непредельных кислот (рисунок 2). Диапазон значений  $pK_a$  карбоксильных групп алифатических оксикислот (либо  $pK_{a1}$  для многоосновных оксикислот) в основном 3.0-4.0. Максимальный перечень алифатических незамещенных кислот ( $pK_a$  4.5-6.0) присущ типичным подзолистым почвам, где они являются преобладающими (10 из 19). Накоплению этой группы кислот способствуют химические реакции (рисунок 2), а также большее разнообразие и количество микроорганизмов. Максимальный список ароматических кислот отмечен в глееподзолистых (8), ниже в типичных подзолистых (4) и тундровых поверхностно-глеевых почвах (1). Возможно, разнообразие водорастворимых фенолкарбоновых кислот, также как и оксикислот, в глееподзолистых почвах связано с замедлением их деструкции. Уменьшение набора кислот при переходе от почв северной тайги к почвам южной тундры обусловлено резким снижением видового разнообразия и численности кислотообразующих микроорганизмов в связи с жестким температурным режимом (Рыбалкина, 1952; Стенина, 1964; Хабибуллина, 2009), а также изменением качества и количества органического материала, включающегося в процессы минерализации и гумификации.

Массовые концентрации общего углерода растворимых органических соединений почв составляют 60-340, низкомолекулярных кислот – 1-14 мг/дм<sup>3</sup>, что соответствует 1-5 % в пересчете на углерод водорастворимых органических соединений и согласуется с (Strobel, 2001;

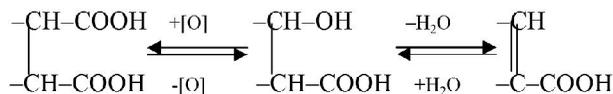


Рисунок 2 – Схема образования кислот

Мотузова и др., 2005). Во всех почвах присутствует молочная (20-35 %), яблочная (6-30 %), гликолевая (до 12 %), глицериновая (до 10 %) и оксималяная (до 7 %) кислоты. Максимальная массовая концентрация кислот вообще и оксикислот (ароматических и алифатических) в частности отмечена в глееподзолистой; алифатических предельных и непредельных одно- и многоосновных кислот – в типичной подзолистой почве.

### **Особенности образования низкомолекулярных водорастворимых органических кислот в гидроморфных рядах почв разных зон (подзон)**

*Почвы средней тайги.* Наибольшее содержание кислот обнаружено в подгоризонте О1 торфянисто-подзолисто-глееватой почвы, несколько ниже в А0 типичной подзолистой, минимальным разнообразием и количеством компонентов характеризуется горизонт А0 подзолистой поверхностно-глееватой почвы. Выявленные закономерности, возможно, связаны с мезорельефом участка. Новообразованные органические кислоты, вероятно, перемещаются с латеральным стоком вниз по склону, накапливаясь в О1(Пб<sub>1</sub>). Повышение поверхностного увлажнения почв способствует увеличению разнообразия ароматических и алифатических оксикислот, снижению набора алифатических незамещенных, а также образованию наиболее сильных кислот. Вероятно, избыток влаги и недостаток кислорода в полугидроморфной почве в отличие от автоморфной препятствуют течению реакций, приведенных на рисунке 2. Кроме того, указанные закономерности могут быть связаны с отличиями видового состава живого напочвенного покрова и различиями комплексов микромицетов автоморфных и полугидроморфных почв. На более высоких позициях рельефа доминируют зеленые мхи в понижениях – политриховые и сфагновые. Последние в ходе жизнедеятельности продуцируют различные кислоты, в том числе оксикислоты (Флора..., 1952). Кроме того, способность к кислотообразованию у грибов рода *Penicillium*, преобладающих на увлажненных позициях, выражена существенно выше по сравнению с представителями микобиоты автоморфных почв рода *Trichoderma* и *Mucor* (Хабибуллина, 2009; Атлас почв..., 2010). Во всех объектах большую часть составляют алифатические оксикислоты (40-70 %), несколько ниже доля двухосновных кислот (20-30 %) и ароматических оксикислот (6-26 %). В наибольших количествах содержится молочная кислота 0.33-2.21 (до 25 %). Особенностью подгоризонта О1(Пб<sub>1</sub>) является накопление диоксибензойной кислоты – 2.3 мг/дм<sup>3</sup> (22 %).

*Почвы северной и крайнесеверной тайги* по сравнению со среднетаежными имеют существенно меньший перечень кислот, что вызвано менее благоприятными гидротермическими условиями, меньшим разнообразием и количеством микроорганизмов. Максимальное количество кислот, в том числе наиболее сильных, обнаружено в торфяно-подзолисто-глеевой почве. Изолимонная и яблочная кислоты встречаются в глееподзолистой почве в количестве около 1 мг/дм<sup>3</sup> каждая (по 8 %), в О1(Пб<sub>2</sub>) – 3-4 мг/дм<sup>3</sup> (по 20 %). Во всех почвах определены молочная (11-45 %) и глицериновая (5-25 %) кислоты. Около половины общего набора кислот – оксикислоты.

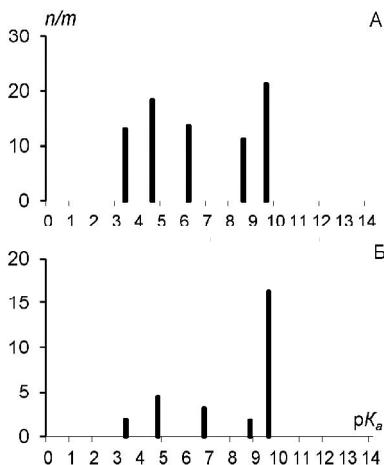
*Почвы южной кустарниковой тундры.* Тундровые почвы характеризуются «прижатостью» биологически активного слоя к самой поверхности – подавляющее количество почвенных организмов сосредоточено в верхней части профиля (Хабибуллина, 2009; Состояние..., 2011). Закономерности расселения организмов по средам обитания (живые части растений, органогенные, минеральные горизонты) отражают адаптацию сообществ к условиям среды (Кузнецова, 2005; Звягинцев, Зенова, 2005; Чернов и др., 2011).

В качественном составе органических кислот тундровых почв также преобладают оксикислоты – алифатические и ароматические. Различия выражаются в большем разнообразии ароматических оксикислот в торфянистой тундрово-глеевой почве. Содержание кислот в органогенных горизонтах  $T_{III}^{III}$  почвы более чем на порядок выше по сравнению с полугидроморфной  $T_{b1}$ . Живым частям растений свойственны максимальные массовые концентрации и общего углерода водорастворимых органических соединений и кислот. Перечень кислот уменьшается от живых растений к органопрофилю. В растениях до 50 % общей массы приходится на яблочную, 20-30 % – на изолимонную, по 10 % – на молочную и протокатехиновую кислоты. В подгоризонтах O1 обеих почв снижается содержание первых двух кислот в пользу двух вторых (40-70 %), в O2 доминирует молочная кислота (до 100 %). Характер снижения  $\rho_{HBOK}$  и  $\rho(C_{BOC})$  от живых мхов к органопрофилю двух почв различен. В торфяно-тундровой глеевой от мхов к O1 первый показатель снижается в 80, второй – в 6. В тундровой поверхностно-глеевой снижение этих показателей незначительно. Это связано с различием химического состава тканевой растений в типичной мохово-лишайниковой и южной кустарниковой тундре. Повышенное содержание соединений и большее разнообразие ароматических оксикислот в органогенных горизонтах и живых частях растений в полугидроморфной почве по сравнению с автоморфной может быть вызвано наличием в напочвенном покрове первой лишайников и сфагновых мхов. Другая причина – особенности вертикального распределения почвенной биоты. В торфянисто-тундровой глеевой почве при переходе от наземной части живых растений к органопрофилю количество и разнообразие микробиоты (бактерии и грибы), представителей микро- (коллемболы, орибатида) и мезофауны снижается резко. В тундровой поверхностно-глеевой почве плотность населения организмов уменьшается постепенно (Состояние..., 2011; Виноградова и др., 2012).

**3. Метод  $rK$ -спектроскопии в изучении актуальной кислотности почв.** Адаптирована компьютерная программа, позволяющая рассчитывать  $rK_a$  и количество кислотных групп при титровании вытяжек (суспензий) почв кислотой и основанием. Ранее титрование субстрата выполняли только раствором щелочи (Рязанов, 2001; Рязанов, Дудкин, 2003). Использовали образцы дерново-подзолистой неоглеенной (1), дерново-подзолистой глееватой (2), дерново-подзолистой глеевой (3) почв. Для выяснения природы компонентов, не переходящих в водную вытяжку при однократной обработке почвы, фильтр с субстратом промывали водой до достижения объема промывных вод 20.0 см<sup>3</sup>. В  $rK$ -спектрах выделено пять полос с одинаковыми диапазонами  $rK_a$  (рисунок 3).

В почвах накапливаются соединения, имеющие группы с  $rK_a$  9.6-9.8. Их доли от всех видов кислотных групп изучаемых почв соответ-

Рисунок 3 – рК-спектры водных вытяжек (А) и промывных вод (Б):  $n/m$  – количество кислотных групп (ммоль экв/кг) органогенного горизонта дерново-подзолистой неоглеенной почвы



ственно составляют 40, 50 и 25 %. В органогенном горизонте автоморфной почвы отмечена низкая доля групп с  $pK_a$  3.5-3.8 в связи с меньшим содержанием сильных кислот, что подтверждает выводы, сделанные в главе 3. Первые три пика рК-спектра связаны с наличием  $COOH$ -групп органических кислот, 4 и 5 – аминогрупп и  $OH^-$ -групп фенолов. При однократной обработке почвы в вытяжку переходит 70-80 % кислотных групп соединений от общего их количества. В большей степени (до 90 %) экстрагируются соединения с  $pK_a$  8.6-8.9, соединения с  $pK_a$  9.6-9.8 наиболее прочно удерживаются почвой и при однократной обработке извлекаются на 60-70 % (таблица 3).

Таблица 3 – Количество кислотных групп (ммоль/кг) водных вытяжек (1) и промывных вод (2) почв

Обработка	Диапазон значений $pK_a$				
	3.5-3.8	4.6-4.9	6.4-7.1	8.6-8.9	9.6-9.8
Дерново-подзолистая неоглеенная почва					
1	13.1(87) <sup>1)</sup>	18.4(81)	13.7(82)	11.2(86)	21.2(57)
2	1.9	4.4	3.1	1.8	16.3
Дерново-подзолистая глееватая почва					
1	21.4(81)	15.9(76)	11.4(73)	14.8(91)	46.9(62)
2	5.1	4.9	4.3	1.5	2.89
Дерново-подзолистая глеевая почва					
1	11.2(71)	12.9(85)	6.7(79)	8.5(85)	11.0(72)
2	4.6	2.3	1.8	1.5	4.3

#### ГЛАВА 4. Источники обменной кислотности ( $pH_{KCl}$ ) почв

Раздельное определение концентраций  $H^+$  и  $Al^{3+}$  в составе обменной кислотности по методике А.В. Соколова широко используется при химической характеристике почв. Однако в большинстве случаев неизвестно, какие именно равновесия определяют соотношение кислотных компонентов в жидкой фазе (Орлов, 2001). Для описания отдельных состояний и процессов, протекающих в почвах, широко используются фундаментальные принципы классической термодинамики равновесных систем (Соколова, 1993; Пинский, 1997; Регуляторная роль..., 2002; Трофимов, Караванова, 2009), несмотря на всю их сложность и не всегда равновесность (Регуляторная роль..., 2002; Смагин, 2007).

**1. Метрологическая оценка методики определения  $H^+$  и  $Al^{3+}$  в составе обменной кислотности почв.** В России аттестованная методика регламентирует измерение только общей обменной кислотности почв (ГОСТ 26484-85, 1985). Ионы калия замещают протоны кислотных групп ( $pK_a < 8.2$ ) и катионы металлов почвенного поглощающего комплекса, переводя их в жидкую фазу (ISO 11260:2011), поэтому общая обменная кислотность равна

$$H_{об} = \frac{n(1/zM^{z+}) + n(1/H^+)}{m}, \quad \frac{n(1/zM^{z+})}{m} = \frac{n(1/3Al^{3+}) + n(1/3Fe^{3+}) + n(1/2Mn^{2+})}{m}.$$

Метрологическое исследование, оценка прецизионности, правильности и точности результатов (соответственно систематическая, случайная составляющие погрешности и их сочетание) измерений общей обменной кислотности и ее компонентов (таблица 4) выполнены в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1-6 (2002). Методика аттестована (№ 88-17641-094-2013) и внесена в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений (ФР.1.31.2013.16382).

**2. Термодинамическая модель.** На графике относительно прямой  $x = y$  пунктирными линиями выделена область  $|\Delta pH^{экс}| = pH^{экс} \cdot 0.08$  (рисунок 4). Выбор  $\Delta pH^{экс}$  определяли варьированием значений  $pH_{KCl}$  почв Республики Коми, коэффициенты вариации которых в среднем в среднем равны 8 % (глава 5). Значения  $pH_{KCl}$  рассматривали как математическую величину, не переводя ее в численные значения активностей, и применяли к ней обычные методы статистической обра-

Таблица 4 – Метрологические характеристики метода

Показатель	Диапазон измерений	Прецизионность	Правильность	Точность
	ммоль экв/кг			
1	От 10.0 до 50.0 вкл.	1.6	3.3	4.6
2	От 1.00 до 5.0 вкл.	$0.21 \cdot \frac{n(1/H^+)}{m}$	$0.15 \cdot \frac{n(1/H^+)}{m}$	$0.43 \cdot \frac{n(1/H^+)}{m}$
3	От 10.0 до 50.0 вкл.	2.0	2.8	4.8

Примечания: 1 – общая обменная кислотность, 2 –  $\frac{n(1/H^+)}{m}$ , 3 –  $\frac{n(1/zM^{z+})}{m}$ .

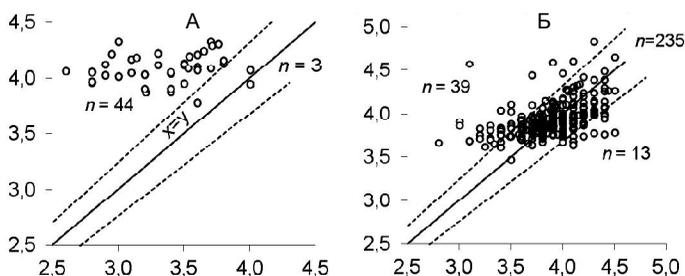


Рисунок 4 – Взаимосвязь расчетных по модели и экспериментальных значений  $pH_{KCl}$  органогенных (А) и минеральных (Б) горизонтов почв: по оси абсцисс – экспериментальные, по оси ординат – расчетные по модели

ботки. Выделяли три области. В первой, ограниченной пунктирными линиями,  $pH^{Al^{3+}} \approx pH^{экс}$ . Следовательно, обменную кислотность и значения  $pH_{KCl}$  определяют  $Al^{3+}$  и его гидроксокомплексы. Данное условие выполняется для 6 % общего количества образцов *органогенных горизонтов почв*. Точки, расположенные выше первой области относятся к образцам с  $pH^{Al^{3+}} > pH^{экс}$ . В этих образцах ионы алюминия и его гидроксокомплексы, как слабые кислоты, не способны определять реальные значения  $pH_{KCl}$ . Следовательно, солевые вытяжки данных объектов имеют более сильные, чем  $Al^{3+}$ , кислоты ( $pK_a < 4.99$ ), к таковым относятся растворимые органические кислоты, в том числе идентифицированные нами, образование которых определяется сочетанием биоклиматических условий.

Боле сильной кислотой по сравнению с  $Al^{3+}$  в соответствии с теорией Бренстеда-Лоури также являются ионы  $Fe^{3+}$  ( $pK_{a1} = 2.19$ ; для ионов  $Fe^{2+}$   $pK_{a1} = 6.74$ ). В зависимости от pH рассчитали соотношения молярных концентраций, при которых донорские качества этих ионов как кислот эквиваленты. При pH 2.5 и 3.2 эти соотношения соответственно равны 370 и 120 (рисунок 5). Содержание  $Fe^{3+}$  в KCl-вытяжках органогенных горизонтов подзолистых и болотно-подзолистых почв таежной зоны Республики Коми достигает 0.11 ммоль/дм<sup>3</sup> (Лаптева и др., 2001). Активность  $H^+$ , образовавшихся при гидролизе указанных количеств  $Fe^{3+}$  с одной стороны и активность  $H^+$ , освобождающихся при диссоциации гликолевой кислоты (как наиболее сильной  $pK_a = 3.2$  среди определенных нами методом ГХ/МС, глава 3), с другой – величины одного порядка. Следовательно, в KCl-вытяжках со значениями pH 2.5-3.2 наряду с кислотами в продуцировании протонов заметную роль играют ионы  $Fe^{3+}$ . При этом вклад  $Fe^{3+}$  в обменную кислотность в таких почвах больше по сравнению с ионами  $Al^{3+}$ , и тем выше, чем ниже pH растворов.

В 82 % образцов *минеральных горизонтов почв* обменную кислотность определяют ионы  $Al^{3+}$  и его гидроксокомплексы (рисунок 4Б), что подтверждает выводы В.А. Чернова (1947). В 14 % образцов источниками кислотности являются  $Fe^{3+}$  и, возможно, сильнокислотные функциональные группы фульвокислот. Участие водорастворимых низкомолекулярных кислот маловероятно, поскольку содержание этих соединений в минеральных горизонтах подзолистых почв чрезвычайно мало (мкмоль/дм<sup>3</sup>). Объекты, в которых важнейшим кислотным компонентом являются  $Fe^{3+}$  – элювиальные горизонты почв, характеризую-

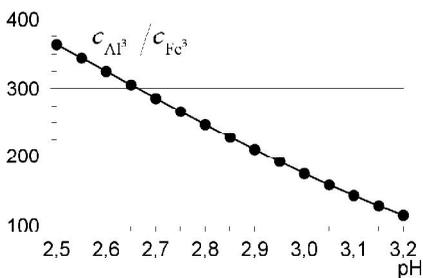


Рисунок 5 – Отношения молярных концентраций  $Al^{3+}$  и  $Fe^{3+}$  от pH

ющиеся наиболее низкими значениями  $pH_{KCl}$  ( $< 3.2$ ), причем среди них отсутствуют образцы почв южной тайги, а также автоморфных почв средней тайги. Одной из причин более активного участия  $Fe^{3+}$  в формировании обменной кислотности северотаежных почв является накопление в органогенных горизонтах ароматических и наиболее сильных алифатических оксикислот, обладающих высокой комплексообразующей способностью (глава 3).

Именно до глубин элювиальных горизонтов почв в условиях промывного водного режима в основном происходит миграция новообразованных кислот, под действием которых мобилизуется железо из различных соединений.

Присутствие основных компонентов в KCl-вытяжках обуславливает наличие образцов ниже пунктирной линии, где  $pH^{Al-T} < pH^{exc}$ . Это группа иллювиальных горизонтов с  $pH_{KCl}$  3.3-4.0 и содержанием обменного  $H^+$  до 11 ммоль экв/кг. Важнейшим основным компонентом вытяжек, обеспечивающим поступление в раствор гидроксогрупп при протоллизе, являются анионы  $H_3SiO_4^-$ . Иллювиальные горизонты отличаются накоплением в лизиметрических водах  $Si^{4+}$  в количествах, сопоставимых с содержанием  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  (Шоба, 1978; Сотникова, 1984).

**3. Метод рК-спектроскопии в изучении обменной кислотности почв.** Изучали водные суспензии минеральных горизонтов глееподзолистой почвы, а также прокаленного при  $t = 500^\circ C$  в течение 5 ч образца горизонта A2g. При прокаливании разлагаются практически все органические соединения, и происходит дегидратация минеральных компонентов. В горизонтах A2g, A2h и A2B установлено наличие пяти, в B2 и Cg – четырех, в прокаленном образце – трех полос в рК-спектрах (таблица 5).

Оставшиеся после прокаливании кислотные центры принадлежат оксидам алюминия, железа и кремния (Рязанов, Дудкин, 2003; Essington,

Таблица 5 – Значения  $pK_{ai}$  (над чертой) и количества кислотных групп ( $n/m$ , ммоль экв/кг) им соответствующие (под чертой)

Образцы	$\frac{pK_{a1}}{n_1 / m}$	$\frac{pK_{a2}}{n_2 / m}$	$\frac{pK_{a3}}{n_3 / m}$	$\frac{pK_{a4}}{n_4 / m}$	$\frac{pK_{a5}}{n_5 / m}$
A2g (прокаленный)	–	$\frac{5.0}{1.3(9.9)^1}$	$\frac{6.8}{0.6(4.6)}$	–	$\frac{9.9}{11.2(85.5)}$
A2g	$\frac{3.9}{12.2(7.5)}$	$\frac{5.5}{11.1(6.8)}$	$\frac{6.7}{43.2(26.6)}$	$\frac{8.1}{30.0(18.5)}$	$\frac{9.5}{66.0(40.7)}$
A2h	$\frac{4.0}{27.0(15.2)}$	$\frac{5.8}{23.8(13.4)}$	$\frac{7.0}{24.6(13.9)}$	$\frac{8.4}{26.0(14.7)}$	$\frac{9.5}{76.0(42.8)}$
A2B	$\frac{4.1}{19.3(14.4)}$	$\frac{6.0}{33.6(25.1)}$	$\frac{7.1}{22.1(16.5)}$	$\frac{8.4}{17.0(12.7)}$	$\frac{9.5}{42.0(31.3)}$
B2	$\frac{4.2}{22.4(20.3)}$	$\frac{6.2}{21.3(19.3)}$		$\frac{8.5}{31.5(28.6)}$	$\frac{9.5}{35.0(31.8)}$
Cg	$\frac{4.5}{14.0(17.4)}$	$\frac{6.7}{15.0(18.7)}$		$\frac{8.6}{25.6(31.8)}$	$\frac{9.6}{25.8(32.1)}$

Примечания: <sup>1)</sup> в скобках – молярная доля,  $x_i(\%)$ , [ — ] – группы, определяющие гидролитическую, [ - - - ] – обменную кислотность почв.

2004). Полное исчезновение после прокаливания первой, третьей и частичное второй полосы  $pK$ -спектра горизонта A2g связано с разложением органических соединений, отсутствие четвертой – потерей ОН-групп аморфных гидроксидов Fe и Al, а также части наиболее плохо окристаллизованных глинистых минералов, пятой полосы – фенольных групп кислот. Кроме того, длительное прокалывание могло привести к частичному разрушению кристаллических решеток каолинита с соответствующей потерей ОН-групп на боковых сколах. Обменная кислотность всех изучаемых горизонтов обусловлена органическими ( $pK_{a1-3}$  от 3.9 до 7.0), а также минеральными компонентами (Рязанов, Дудкин, 2003; Essington, 2004). При перемещении вниз по профилю почвы природа органических соединений изменяется. В горизонте A2g диагностированы соединения с карбоксильными группами, характеризующимися  $pK_{a2} \approx 5.5$ . В более глубоких горизонтах идет постепенное накопление слабоб кислотных компонентов (для горизонта Cg  $pK_{a2} \approx 6.7$ ). Появление третьей полосы  $pK$ -спектра ( $pK_{a3} \approx 7.0$ ) только в верхних горизонтах, вероятно, связано с тем, что  $COOH^-$ -группы входят в состав макромолекул гумусовых кислот, которые не проникают в нижние горизонты.

Оценка связи между показателями потенциальной кислотности и рассчитанными по программе количествами кислотных центров показала следующее. Наиболее высокими коэффициентами корреляции характеризуются ряды, отражающие зависимость между обменной кислотностью и количеством групп с  $pK_{a2-4} (n_{2-4}/m, r = 0.995)$ ; гидролитической кислотностью и  $n_{2-5}/m$  за исключением соединений с  $pK_{a2}$  горизонта A2h ( $r = 0.989$ ). Результаты исследований свидетельствуют о том, что обменную кислотность определяют соединения с функциональными группами, имеющие  $pK_a$  5.0-8.6, гидролитическую, кроме того, группы с  $pK_a$  9.5-9.6 (за исключением  $pK_{a2}$  5.8 горизонта A2h). Таким образом, установлены различия в составе кислотных компонентов, обуславливающих разные виды потенциальной кислотности почв (таблица 5).

## **Глава 5. Показатели кислотности автоморфных суглинистых почв таежной и тундровой зон Республики Коми: варьирование, изменчивость, парные связи**

Исследования по варьированию показателей кислотности в основном относятся к лесным почвам центральных и северо-западных районов европейской части России. Для территории Республики Коми данная проблема изучена недостаточно. Фрагментарны сведения и о взаимных связях отдельных показателей кислотности почв. Вместе с тем поиск зависимостей между ними способствует более глубокому пониманию природы кислотности почв.

Проведен анализ и статистическая обработка составленной базы данных. Распределения значений показателей всех горизонтов почв не отличаются от нормального с вероятностью  $P = 0.98$ . Для распределений всех исследуемых признаков коэффициенты асимметрии и эксцесса статистически незначимы. Значения критерия Бартлетта для каждого из показателей всех генетических горизонтов указывают на однородность дисперсий полученных выборок, что позволило проводить сравнение показателей для разных почв и горизонтов по их средним арифметическим значениям. При выявлении достоверности различий между поч-

вами и горизонтами учитывали погрешность, связанную с аналитической ошибкой.

**1. Варьирование показателей.** Разрезы почв, данные по которым включены в базу, расположены в пределах больших территорий таежной и тундровой зон; образцы отбирали в разные годы наблюдений. В этой связи результаты характеризуют варьирование показателей на трех уровнях почвенного покрова: горизонт, тип (подтип), зона (подзона) (Воронин, 1979; Розанов, 1983) и отражают и пространственное, и временное варьирование. Рассчитанные коэффициенты вариации  $pH_{H_2O(KCl)}$  в среднем составляют 8 %; потенциальной кислотности и насыщенности по почвам и горизонтам – 10-50 % (таблица 6).

Чаще других наибольшие значения критериев варьирования показателей кислотности отмечены в среднетаежных почвах, наименьшие – южнотаежных. Возможно, это связано с максимальной широтной протяженностью территории в первом случае и ограниченностью выборки во втором. Верхним горизонтам почв характерны самые высокие коэффициенты вариации всех показателей за исключением обменной кислотности в связи с влиянием биоты, включая микробиоту и корни высших растений. Высокое варьирование  $H_{об}$  в большинстве почв свойственно горизонтам В – предположительно вследствие неравномерного выщелачивания карбонатов из почвенного суглинка на предыдущих стадиях развития почвенных профилей.

**2. Изменчивость показателей по зонам и подзонам.** Анализ различий средних значений показал, что в органогенных горизонтах почв от глееподзолистых к дерново-подзолистым значимо повышаются значения  $pH_{H_2O(KCl)}$  (рисунок 6), насыщенность основаниями и снижается потенциальная кислотность почв (таблица 6). Это связано со спецификой образования низкомолекулярных кислот, участием в кислотно-основных равновесиях ионов  $Fe^{3+}$  (главы 3, 4), а также особенностями биологического круговорота  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  и  $K^+$ , участвующих в нейтрализации кислотных компонентов, т.е. с характером органических остатков, поступающих на почву, и с условиями их разложения. На всех исследованных автоморфных таежных почвах формируются сходные по составу древостой, однако, типичные подзолистые и глееподзолистые почвы встречаются только под моховым покровом. В напочвенном покрове южной тайги значительную роль играют травянистые растения. Кроме того, в этих почвах минерализация органических остатков, а соответственно высвобождение катионов, протекает наиболее активно. В этой связи количество «оснований», ежегодно поступающих с растительным опадом, в средней и южной подзоне тайги в 2.5-3.5 раза выше, чем в северной тайге и в тундре (Игнатенко и др., 1973; Подзолистые почвы..., 1980).

Аналогичная закономерность в изменении показателей кислотности свойственна элювиальным горизонтам, но выражена в меньшей степени. Отсутствие достоверных различий показателей кислотности иллювиальных горизонтов изученных почв может быть объяснено палеогеографической историей данного региона. В то время, когда вся территории до побережья была покрыта лесом, формировались сходные по всем показателям иллювиальные горизонты. Изменение климата определило дифференциацию растительного покрова в меридиональном направлении, однако эти горизонты проявили себя как наиболее консерватив-

Таблица 6 – Результаты статистической обработки показателей кислотности почв

Показатель	Горизонт	$n^{1)}$	$\mu^{2)}$	$\Delta_{0.05}^{3)}$	$V^{4)}$	Горизонт	$n$	$\mu$	$\Delta_{0.05}$	$V$	
	Дерново-подзолистая почва					Типичная подзолистая почва					
$pH_{H_2O}$	A0	11	5.29	0.29	8	A0	17	4.70	0.26	11	
	A2	12	4.97	0.22	7	A2	18	4.69	0.20	9	
	B2	8	5.10	0.17	4	B2	19	5.06	0.16	7	
$pH_{KCl}$	A0	12	4.46	0.33	10	A0	22	4.03	0.24	14	
	A2	13	3.87	0.13	6	A2	24	3.84	0.18	11	
	B2	10	4.10	0.27	9	B2	23	3.87	0.14	8	
$H_{об}$	A0	9	24.96	8.53	45	A0	15	55.93	15.90	51	
$H_{суд}$	ММОЛЬ ЭКВ/КГ	A2	11	31.97	7.90	37	A2	19	56.00	14.91	55
		B2	8	22.30	6.04	32	B2	18	51.83	15.86	62
		A0	8	305.63	132.10	51	A0	15	636.60	154.54	44
		A2	8	70.50	18.63	32	A2	16	100.69	26.86	50
		B2	5	71.40	18.11	20	B2	12	90.33	21.99	38
		$Q_{суд}, \%$	A0	6	53.91	23.49	42	A0	10	31.50	7.50
	A2	8	26.6	10.06	45	A2	12	21.06	6.33	47	
	B2	7	67.13	11.77	19	B2	4	54.35	15.15	18	
Глееподзолистая почва					Тундровая поверхностно-глеевая почва						
$pH_{H_2O}$	A0	23	4.46	0.12	6	A0	10	4.68	0.39	12	
	A2g	26	4.50	0.17	9	G	15	5.27	0.21	7	
	B2	21	4.72	0.16	8	B2	10	5.28	0.37	11	
$pH_{KCl}$	A0	25	3.47	0.13	9	A0	19	3.61	0.16	9	
	A2g	27	3.61	0.12	9	G	22	3.72	0.15	9	
	B2	25	3.98	0.09	5	B2	12	4.13	0.25	10	
$H_{об}$	A0	18	61.73	9.83	32	A0	12	63.42	19.38	48	
$H_{суд}$	ММОЛЬ ЭКВ/КГ	A2g	20	70.6	10.39	31	G	13	33.46	10.11	50
		B2	19	58.89	8.20	29	B2	9	27.89	12.50	58
		A0	11	660.91	109.81	24	A0	19	476.8	119.8	52
		A2g	12	148.33	23.25	24	G	18	79.96	11.49	29
		B2	11	108.82	23.53	32	B2	11	79.73	24.98	46
		$Q_{суд}, \%$	A0	10	20.03	5.40	38	A0	9	31.07	10.85
	A2g	10	7.93	2.81	50	G	11	20.80	7.82	56	
	B2	9	52.6	8.08	20	B2	9	53.99	8.60	19	

Примечания: <sup>1)</sup> $n$  – объем выборки; <sup>2)</sup> $\mu$  – среднее арифметическое; <sup>3)</sup> $\Delta_{0.05}$  – доверительный интервал; <sup>4)</sup> $V$  – коэффициент вариации (%).

ные, прежде всего, из-за сходства их глинисто-минералогического состава, сложения, физических и физико-химических свойств (Александровский, 1983).

Анализ разных видов потенциальной кислотности почв также выявил влияние широтной зональности на природу органических соединений, ее обуславливающих. Подстилки почв южной тайги характеризуются минимальным количеством как слабо-, так и сильнокислотных

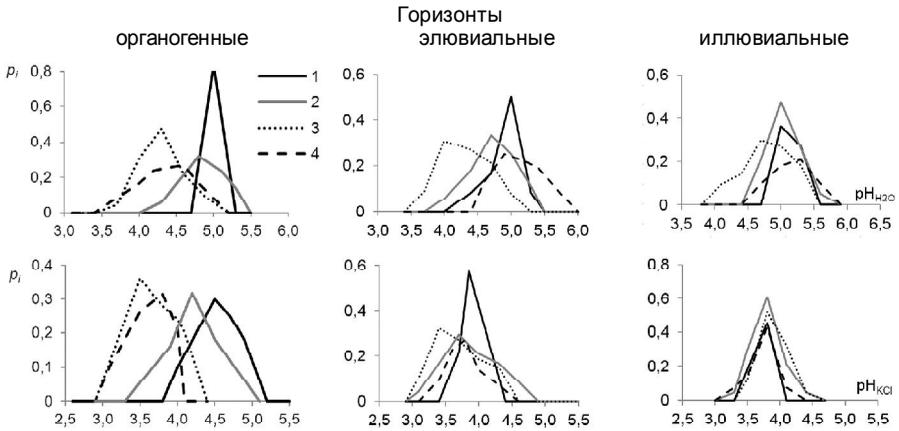


Рисунок 6 – Полигоны распределения значений pH дерново-подзолистых (1), типичных подзолистых (2), глееподзолистых (3), тундровых поверхностно-глеевых (4) почв

обменных компонентов, северной тайги и тундры – не различаются по содержанию источников потенциальной кислотности разной силы. Органогенные горизонты почв средней тайги занимают промежуточное положение: количество сильнокислотных обменных компонентов соизмеримо с соответствующими значениями для почв южной тайги, слабокислотных – для почв северной тайги и тундры.

Дендрограмма сходства горизонтов подтверждают выводы о изменчивости показателей кислотности в широтном градиенте – наибольшие различия диагностируются в органогенных и в меньшей степени – в элювиальных горизонтах. Иллювиальные горизонты достоверно не различаются (рисунок 7). Почвы средней и северной тайги ближе к почвам тундровой зоны, чем к южнотаежным почвам.

**3. Взаимосвязи между различными показателями.** Между  $pH_{H_2O}$  и  $pH_{KCl}$  в органогенных и элювиальных горизонтах для каждой из почв выявлена достоверная линейная корреляция (таблица 7). Коэффициент корреляции снижается от менее кислых дерново-подзолистых почв к более кислым почвам других таксонов из-за перехода в раствор дополнительных количеств  $Al^{3+}$  в условиях сильнокислой реакции KCl-вытя-

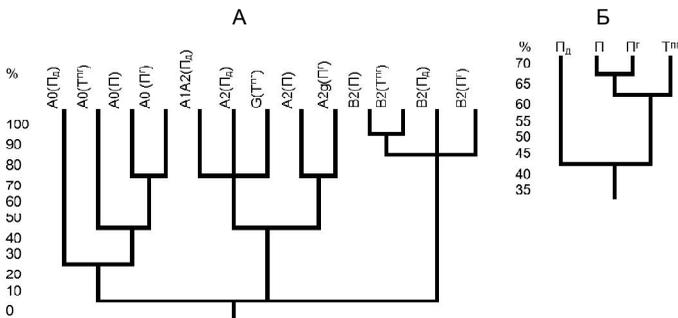


Рисунок 7 – Дендрограммы сходства горизонтов (А) и разрезов (Б) почв

Таблица 7 – Парные коэффициенты корреляции между показателями кислотности

Почва			
Дерново-подзолистая	Типичная подзолистая	Глееподзолистая	Тундровая поверхностно-глеевая
Органогенные горизонты			
$\rho_{H_{KCl}}=1.0\rho_{H_{H_2O}}-0.8(0.9)^{1)}$	$\rho_{H_{KCl}}=0.9\rho_{H_{H_2O}}-0.4(0.8)$	$\rho_{H_{KCl}}=0.5\rho_{H_{H_2O}}+1.1(0.5)$	$\rho_{H_{KCl}}=0.5H_{H_2O}+0.9(0.7)$
–	$H_{об}=4.7a_{H^+}+33.9(0.7)$	$H_{об}=1.5a_{H^+}+48.2(0.7)$	$H_{об}=9.2a_{H^+}+16.0(0.7)$
$H_{вод}=12.6H_{об}+108.6(0.8)$	$H_{вод}=8.8H_{об}+136.8(0.7)$	$H_{вод}=6.5H_{об}+328.9(0.8)$	$H_{вод}=7.1H_{об}+91.7(0.6)$
Элювиальные горизонты			
$\rho_{H_{KCl}}=0.9\rho_{H_{H_2O}}-0.7(0.9)$	$\rho_{H_{KCl}}=0.9\rho_{H_{H_2O}}-0.4(0.7)$	$\rho_{H_{KCl}}=0.7\rho_{H_{H_2O}}+0.4(0.8)$	$\rho_{H_{KCl}}=0.5\rho_{H_{H_2O}}+1.1(0.7)$
$H_{об}=97.6a_{H^+}-2.9(0.8)$	$H_{об}=30.1a_{H^+}+37.9(0.7)$	–	–
$H_{вод}=1.1H_{об}+37.1(0.8)$	$H_{вод}=1.2H_{об}+42.7(0.9)$	$H_{вод}=1.2H_{об}+64.8(0.8)$	$H_{вод}=2.6H_{об}+1.6(1.0)$
Иллювиальные горизонты			
$H_{об}=72.48a_{H^+}-7.77(0.9)$	–	–	–
$H_{вод}=1.8H_{об}+26.0(0.9)$	$H_{вод}=1.3H_{об}+15.1(0.9)$	$H_{вод}=1.6H_{об}+22.2(0.9)$	$H_{вод}=2.1H_{об}+20.9(0.9)$

Примечания: в скобках – коэффициент корреляции ( $r$ ,  $P = 0.95$ ).

жек: в подстилках из комплексных соединений, в элювиальных горизонтах – прослойки гидроксида  $Al^{3+}$  в почвенных хлоритах. Присутствие сильнокислотных обменных компонентов в солевых экстрактах в уравнениях взаимосвязей отражают свободный член и угловой коэффициент, отличные соответственно от нуля и единицы. Максимальное содержание таковых компонентов отмечено в глееподзолистых почвах, их переходу в жидкую фазу KCl-суспензий (в отличие от водных суспензий) способствует высокая ионная сила раствора и реакции катионного обмена. На кислотно-основное состояние тундровых почв оказывают влияние восстановительные процессы, что отражается на параметрах всех уравнений линейных регрессий. В горизонтах В согласованность показателей отсутствует в связи различием источников кислотности в водных и солевых вытяжках, что можно объяснить, исходя из общегоретических принципов развития природных систем (Одум, 1975). Развитие систем сопровождается усложнением, усилением и увеличением числа связей между компонентами и соответственно – между показателями. Следовательно, иллювиальные горизонты можно рассматривать как наименее проработанные процессами почвообразования, т.е. соответствующие более ранним стадиям развития почвенной системы. Меньшая степень трансформации этих горизонтов почвенными процессами проявляется в отсутствии или пониженном содержании компонентов, являющихся прямым продуктом почвообразования и определяющих наличие связей между  $\rho_{H_{H_2O}}$  и  $\rho_{H_{KCl}}$  в вышележащих горизонтах. К таким компонентам относятся органические, Al-, Fe-органические соединения и минералы группы почвенных хлоритов.

Достоверная линейная связь между обменной кислотностью и активностью протонов в KCl-вытяжках, рассчитанной на единицу массы, отсутствует в органогенных горизонтах дерново-подзолистых почв. В остальных почвах  $r = 0.7$  в связи с наличием в KCl-вытяжках более сильных органических кислот. В элювиальных горизонтах почв южной

и средней тайги, а также в иллювиальных горизонтах южнотаежных почв высокие  $r$  объясняются единством источников и состава кислотных компонентов, представленных гидрокомплексами  $Al^{3+}$ . В остальных минеральных горизонтах значимая корреляция не обнаружена в связи с меньшим их изменением процессами почвообразования. Повышение значений углового коэффициента в уравнениях зависимостей как по группам горизонтов в пределах таежной зоны, так и при переходе от органогенных горизонтов к элювиальным, свидетельствует о снижении доли сильнокислотных соединений в общей титруемой кислотности. Рост свободного члена указывает на увеличение содержания менее сильных обменных компонентов.

Связь между *обменной и гидrolитической кислотностью* в подзолистых почвах характеризуется высокой корреляцией вследствие единого источника кислотности. В органогенных горизонтах таковыми являются  $H^+$  и  $Al^{3+}$  в составе органических кислот и  $Al$ -органических соединений; в минеральных – гидрокомплексы  $Al^{3+}$ , находящиеся на поверхности и в межпакетных промежутках глинистых минералов. В органогенных горизонтах таежных почв с севера на юг в уравнениях регрессий второе снижается значение свободного члена, условно характеризующего обменную кислотность (гидролитическая кислотность при  $H_{об} = 0$ ). В этом же ряду повышается угловой коэффициент, что свидетельствует о непропорциональном уменьшении разных видов потенциальной кислотности в зональном аспекте: темпы снижения обменной существенно выше по сравнению с гидrolитической. В минеральных горизонтах значения углового коэффициента, лишь незначительно превышающие единицу, показывают близость  $H_{зид}$  и  $H_{об}$ . Параметры уравнений регрессий иллювиальных горизонтов сходны в генетически разных и географически разобщенных почвах. Учитывая, что горизонты В почв слабо проработаны процессами почвообразования, можно заключить, что высокая прямая линейная корреляция между  $H_{зид}$  и  $H_{об}$  есть свойство почвообразующей породы – бескарбонатного покровного суглинка в условиях промывного режима.

Закономерности, установленные при оценке взаимозависимостей между показателями кислотности, подтверждаются результатами количественного анализа источников кислотности (глава 3, 4). В этой связи как параметры уравнений линейных парных регрессий ( $y = a + b \cdot x$  – свободный член «а» и угловой коэффициент «b»), так и теснота связи между отдельными показателями можно считать диагностическими в понимании природы кислотности почв.

## **Глава 6. Идентификация буферных реакций, протекающих в ходе непрерывного потенциметрического титрования растворами кислоты и основания (модельный лабораторный опыт)**

Почвы испытывают антропогенное воздействие, изменяющее их кислотно-основное состояние. В модельных экспериментах протонная нагрузка составила около  $0.8$  моль/ $m^2$ , что соизмеримо с годовым кислотным прессом, оказываемым на почвы, подверженные существенному загрязнению.

**1. Органогенные горизонты.** Воздействие кислотой вызвало увеличение актуальной и потенциальной кислотности органогенных гори-

зонтов и изменение состава ППК. Потеря обменного  $K^+$  от исходного количества достигает 33,  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  – 25,  $Mn^{2+}$  – 11 % (рисунок 8). Убыль обменных катионов примерно вдвое превышает увеличение обменной и гидролитической кислотности (таблица 8). Вероятно это связано с тем, что ионы  $Ca^{2+}$ , которые условно считаются обменными, переходят в  $NH_4Cl$ -вытяжку не только с обменных позиций, но и за счет растворения оксалатов Са. Часть протонов, войдя в ППК, могла закрепиться в нем необменно, т.е. не вытесняться впоследствии  $K^+$  ( $Na^+$ ) растворами  $KCl$  ( $NaOAc$ ). Ионы  $Mg^{2+}$  и  $K^+$  мобилизуются в раствор только из обменных форм,  $Mn^{2+}$  – дополнительно из органоминеральных соединений. В процессе титрования кислотой происходит диссоциация Al-органических соединений, часть  $Al^{3+}$  переходит в раствор, а часть становится обменной.

Подгоризонт О1(Пб) характеризуется более высоким значением буферности к кислоте. По сравнению с А0 при титровании в жидкую фазу переходит меньше  $Mn^{2+}$  и  $Al^{3+}$  и больше  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  и  $K^+$  (таблица 8), что свидетельствует об ослаблении энергии связи ионов щелочноземельных металлов с твердой фазой. Кроме того, в О1(Пб) в большей степени увеличивается обменная кислотность, обусловленная  $Al^{3+}$ . Эти отличия объясняются большим содержанием органических соединений, а также более кислой реакцией, что способствует росту подвижности  $Al^{3+}$ . При переходе от О1 к О2 торфянисто-подзолисто-глеевой почвы буферность к кислоте снижается (в 1.5 раза) пропорционально уменьшению содержания углерода органических соединений. Таким образом, с нарастанием признаков гидроморфизма снижается буферная роль  $Mn^{2+}$ , реакцией катионного обмена и возрастает участие соединений  $Al^{3+}$ , приводящее к значительному повышению этого элемента в обменной и водорастворимой формах. Содержание продуктов буферных реакций может превышать порог токсичности для деятельности биоты.

Общей закономерностью в изменении твердой и жидкой фаз объектов в процессе титрования раствором основания является то, что подавляющее количество  $NaOH$  затрачивается на депротонирование функциональных групп органических кислот. Во всех органогенных горизон-

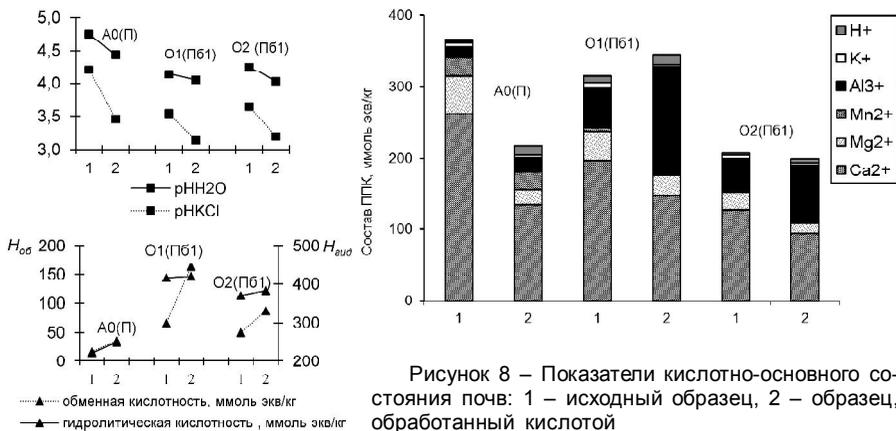


Рисунок 8 – Показатели кислотно-основного состояния почв: 1 – исходный образец, 2 – образец, обработанный кислотой

Таблица 8 – Изменение состава твердой и жидкой фаз водных суспензий органогенных горизонтов почв

Показатели	A0(П)										O1(Пб1)										O2(Пб1)														
	Интервалы значений pH																																		
	3-НТТ <sup>1)</sup>	НТТ	НТТ-6	8-10	3-НТТ	НТТ	НТТ-6	8-10	3-НТТ	НТТ	НТТ-6	8-10	3-НТТ	НТТ	НТТ-6	8-10	3-НТТ	НТТ	НТТ-6	8-10	3-НТТ	НТТ	НТТ-6	8-10	3-НТТ	НТТ	НТТ-6	8-10	3-НТТ	НТТ	НТТ-6	8-10			
Ca <sup>2+</sup>	+93	13	-9	+4	+4	+103	4	+1	+1	+2	+2	+46	2	-4	+2	+2	+46	2	-4	+2	+2	-4	+2	+2	+46	2	-4	+2	+2	-4	+2	+2			
Mg <sup>2+</sup>	+11	5	-3	0	+2	+24	2	0	0	+1	+1	+9	0	0	+1	+1	+9	0	0	+1	+1	0	+1	0	+1	0	0	+1	0	+1	0	-1			
K <sup>+</sup>	-1	11	-4	-2	-3	+4	5	-3	-1	+2	+2	+2	2	-1	0	0	+2	2	-1	0	0	0	0	+2	2	-1	0	0	0	0	0	+2			
Mn <sup>2+</sup>	-7	1	-1	+1	0	+1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	+1			
Fe <sup>3+/2+</sup>	0	0	+1	0	+1	+1	1	0	+2	0	+2	+1	0	+1	0	0	+1	0	+1	0	0	+1	0	+1	0	0	+1	0	+1	0	+5	+3			
Al <sup>3+</sup>	-5	4	+7	-2	+1	+1	6	+5	+2	+1	+2	+2	2	+4	-3	+2	+2	2	+4	-3	+2	+4	-3	+2	2	+4	-3	+2	+4	-3	+2	+2			
Σ <sup>2)</sup>	+117	34	-9	+1	+5	+134	18	+3	+4	+6	+6	+60	6	0	+5	+9	+60	6	0	+5	+9	0	+5	+9	+60	6	0	+5	+9	0	+5	+9			
% <sub>ан</sub> Саос <sup>3)</sup>	-	0.32	+0.11	+0.09	+0.52	-	0.26	+0.09	+0.15	+0.55	-	0.16	+0.01	+0.13	+0.44	-	0.16	+0.01	+0.13	+0.44	-	0.16	+0.01	+0.13	+0.44	-	0.16	+0.01	+0.13	+0.44	-	0.16	+0.01	+0.13	
pH <sub>H2O</sub>	4.44	4.75	6.14	6.76	8.10	4.05	4.14	5.8	6.79	7.87	4.03	4.25	6.22	6.50	7.56	4.03	4.25	6.22	6.50	7.56	4.03	4.25	6.22	6.50	7.56	4.03	4.25	6.22	6.50	7.56	4.03	4.25	6.22	6.50	
pH <sub>KCl</sub>	3.46	4.21	4.66	5.39	6.84	3.14	3.54	4.14	5.15	6.54	3.20	3.65	4.05	4.46	5.74	3.20	3.65	4.05	4.46	5.74	3.20	3.65	4.05	4.46	5.74	3.20	3.65	4.05	4.46	5.74	3.20	3.65	4.05	4.46	
% C <sub>общ</sub> <sup>4)</sup>	+4.7	17.0	+0.6	-1.8	-2.0	+2.8	39.2	+2.6	-0.8	-1.2	+6.7	26.4	+3.4	-1.1	-3.8	+6.7	26.4	+3.4	-1.1	-3.8	+6.7	26.4	+3.4	-1.1	-3.8	+6.7	26.4	+3.4	-1.1	-3.8	+6.7	26.4	+3.4	-1.1	-3.8
% Саос	-	0.1	+0.1	+0.1	+0.2	-	0.1	+0.1	+0.2	+0.4	-	0.1	+0.1	0	+0.3	-	0.1	+0.1	0	+0.3	-	0.1	+0.1	0	+0.3	-	0.1	+0.1	0	+0.3	-	0.1	+0.1	0	
Ca <sup>2+</sup>	-68	263	+10	-11	-27	-17	-21	-34	128	+3	+3	-3	-25	-25	-25	+3	-3	-25	-25	-25	+3	-3	-25	-25	-25	+3	-3	-25	-25	-25	-25	-25	-25	-25	
Mg <sup>2+</sup>	-13	52	+3	-2	+1	-1	-3	-10	24	+1	+1	+2	-5	-2	-2	+1	+2	-5	-2	-2	+1	+2	-5	-2	-2	+1	+2	-5	-2	-2	-2	-2	-2		
K <sup>+</sup>	-2	6	+2	+4	+6	+4	+1	-2	5	+1	+1	-1	-4	-4	-4	+1	-1	-4	-4	-4	+1	-1	-4	-4	-4	+1	-1	-4	-4	-4	-4	-4	-4		
Mn <sup>2+</sup>	-3	27	-9	-4	-9	-1	-3	0	1	0	0	0	-1	-1	-1	0	0	-1	-1	-1	0	0	-1	-1	-1	0	0	-1	-1	-1	-1	-1	-1		
Al <sup>3+</sup>	+10	14	-5	-5	-2	-9	-8	+35	47	-28	-7	-6	-41	-41	-41	-28	-7	-6	-41	-41	-28	-7	-6	-41	-41	-28	-7	-6	-41	-41	-28	-7	-6	-41	
H <sup>+</sup>	+9	3	-1	0	0	-1	-1	+2	3	0	0	-1	-1	-2	-6	0	-1	-1	-2	-6	0	-1	-1	-2	-6	0	-1	-1	-2	-6	0	-1	-1		
H <sub>гидр</sub>	+28	222	-17	-54	-128	+4	416	-61	-111	-162	+13	370	-21	-54	-144	+13	370	-21	-54	-144	+13	370	-21	-54	-144	+13	370	-21	-54	-144	+13	370	-21	-54	
Вытяжка Fe <sup>3+/2+</sup>	-1	5	-3	-2	-1	-5	42	0	-3	-8	-9	-6	30	-3	-6	-9	-6	30	-3	-6	-9	-6	30	-3	-6	-9	-6	30	-3	-6	-9	-6	30	-3	
Тамма Al <sup>3+</sup>	-13	14	-3	-5	-6	-25	72	-36	-11	-9	-11	-6	67	-10	-12	-4	-6	67	-10	-12	-4	-6	67	-10	-12	-4	-6	67	-10	-12	-4	-6	67	-10	
поглощено Н <sup>+</sup> /ОН <sup>-</sup> , моль экв/кг	+168 (100)	-	+103 (23)	+139 (31)	+201 (46)	+189 (100)	-	+135 (25)	+192 (35)	+220 (40)	+112 (100)	-	+61 (14)	+108 (26)	+243 (60)	+112 (100)	-	+61 (14)	+108 (26)	+243 (60)	+112 (100)	-	+61 (14)	+108 (26)	+243 (60)	+112 (100)	-	+61 (14)	+108 (26)	+243 (60)	+112 (100)	-	+61 (14)	+108 (26)	

Примечания: здесь и далее <sup>1)</sup> НТТ – начальная точка титрования, <sup>2)</sup> Σ – сумма катионов, в скобках – % буферности данного интервала значений pH от общей буферности, <sup>3)</sup> C<sub>буос</sub> <sup>4)</sup> C<sub>общ</sub> – массовая доля водорастворимых органических соединений (общего углерода органических соединений).

тах подщелачивание вызывает повышение растворимости органических соединений твердой фазы, а также переход в раствор катионов, вытесненных ионами натрия с обменных позиций и связанных с органическими соединениями. Увеличение буферности в горизонте О1 по сравнению с горизонтом А0 и ее снижение в О2 определяется соответствующими изменениями в содержании углерода органических соединений. В горизонте О2 на фоне снижения  $C_{\text{общ}}$  повышается содержание гумусовых веществ, которые и определяют буферную способность почв.

**2. Минеральные горизонты.** В горизонте А2 на вытеснение обменных катионов расходуется менее половины всего количества поглощенных протонов, в раствор переходит около 50 % обменных  $Mg^{2+}$  и  $Mn^{2+}$ , 25 –  $Ca^{2+}$ , 10 % –  $K^+$ . Оставшаяся часть протонов обеспечивает переход в раствор  $Al^{3+}$  (таблица 9). Процессами, приводящими к появлению в жидкой фазе  $Al^{3+}$ , могут быть диссоциация Al-органических соединений и реакции катионного обмена.

Повышение содержания обменного  $Al^{3+}$  и снижение оксалатно-растворимого в твердой фазе дает основание предполагать наличие реакций растворения тонкодисперсных свободных гидроксидов  $Al^{3+}$ , растворения прослоек гидроксида  $Al^{3+}$  в хлоритизированных минералах, а также вытеснения протоном  $Al^{3+}$ , находящегося в тетраэдрической сетке трехслойных минералов, по схеме, предложенной Н.Г. Васильевым и Ф.Д. Овчаренко (1977). Последний процесс представляет собой начальную стадию разрушения минералов (т.е. развития подзолистого процесса) и должен приводить к увеличению обменного алюминия, что подтверждают данные таблицы 9. Общей тенденцией для соединений  $Al^{3+}$  является переход менее подвижных форм в более подвижные (рисунк 9). Буферность к кислоте могут также определять реакции протонирования гидроксильных групп, находящихся на поверхности аморфных соединений Fe и Al, на боковых сколах глинистых кристаллитов и

Таблица 9 – Изменение состава твердой и жидкой фаз водных суспензий минеральных горизонтов почв

Показатели	А2(П)					В2(П)					
	3-НТТ	НТТ	НТТ-6	6-8	8-10	3-НТТ	НТТ	НТТ-6	6-8	8-10	
Жидкая фаза, ммоль экв/кг											
$Ca^{2+}$	+5.2	1.2	+0.3	+2.6	+1.3	+28.2	2.7	+2.2	+4.2	+21.3	
$Mg^{2+}$	+0.1	0.4	0	0	0	+12.1	1.2	0	0	+12.0	
$K^+$	+0.3	0.1	+0.1	+0.2	0	+0.6	0.1	0	+0.2	+0.1	
$Al^{3+}$	+6.2	0.5	-0.5	0	+0.2	+1.2	0.2	-0.1	+0.2	+0.4	
$\Sigma$	+11.8	2.2	-0.1	+3.0	+1.7	+42.1	4.1	+2.1	+4.6	+33.8	
Твердая фаза											
$C_{\text{вос}}, \%$	-0.12	0.26	+0.62	-0.32	+0.75	-0.09	0.21	-0.05	+0.11	+0.12	
NH <sub>4</sub> Cl-вытяжка, ммоль экв/кг	$Ca^{2+}$	-4.1	16.0	-2.8	0	+0.4	-24.7	137.6	-10.2	-1.2	+9.2
	$Mg^{2+}$	-1.2	2.9	-1.0	0	0	-10.9	46.2	-3.7	-3.0	+5.0
	$K^+$	-0.1	1.3	0	+1.0	+0.4	-0.6	3.6	+0.1	+1.6	-0.6
	$Mn^{2+}$	-0.2	0.5	0	-0.2	-0.2	-0.2	0.9	+0.1	-0.6	-0.1
поглощено Н <sup>+</sup> /ОН <sup>-</sup> , ммоль экв/кг	+15.8 (100)	–	+3.6 (3)	+33.6 (28)	+81.2 (69)	+45.3 (100)	–	+14.0 (8)	+52.5 (28)	+119.3 (64)	

на одной из базальных граней каолинита, что приводит к увеличению гидролитической кислотности. В иллювиальном горизонте главной буферной реакцией является вытеснение протоном обменных катионов, а также протонирование кислородов силоксановой поверхности на позициях, где Si замещен Al в глинистых минералах с зарядом в тетраэдрической сетке. Указанные процессы приводят к увеличению содержания обменных  $H^+$  и  $Al^{3+}$ .

Одна из важнейших буферных реакций горизонта A2 при титровании основанием от pH НТТ до pH 6 – нейтрализация обменного протона, образование гидрокомплексов алюминия, вытесненного из ППК ионами натрия или перешедшими в раствор ионами щелочноземельных металлов. Исходно содержащийся в жидкой фазе, а также вытесненный в раствор  $Al^{3+}$  осаждается в форме гидроксида, в результате чего содержание  $Al^{3+}$  в растворе снижается. Буферность в интервале pH от НТТ до 6 примерно эквивалентна обменной кислотности исходных образцов. В интервале pH 8-10 в растворе в некотором количестве вновь появляется  $Al^{3+}$  вследствие растворения свежесаженного  $Al(OH)_3$  с образованием отрицательно заряженных гидрокомплексов. Остальные буферные реакции могут заключаться в депротонировании функциональных групп органических соединений и  $OH^-$ -групп на поверхности частиц гидроксидов Fe и Al, а также в растворении ряда минералов, в том числе кварца, в условиях щелочной реакции. Основные закономерности в изменении состава твердой и жидкой фаз водной суспензии в горизонте B2 аналогичны A2 (таблица 9). Среди отличий – более высокие значения буферности по всем интервалам pH, что связано с более высоким, чем в A2, содержанием всех буферных компонентов, кроме органических соединений, а также более тяжелым гранулометрическим составом.

Таким образом, даже кратковременное воздействие кислыми и щелочными растворами существенно меняет кислотно-основное состояние почв, что может привести к нарушению их функционирования и деградации. В процессе титрования как кислотой, так и основанием, протекают не только буферные реакции, сопровождающиеся поглощением  $H^+/OH^-$ , но и вторичные реакции, при которых перешедшие в раствор компоненты осаждаются из раствора и, в ряде случаев, вновь переходят

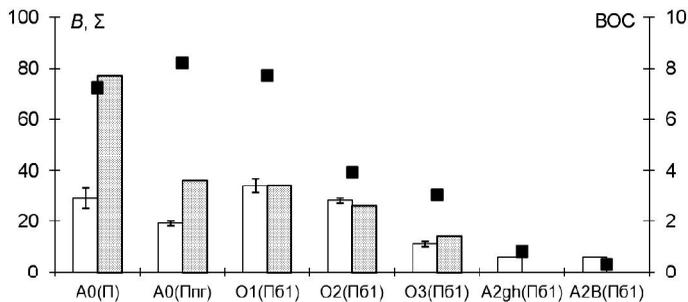


Рисунок 9 – Массовая доля водорастворимых органических соединений (ВОС – ■, %);  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$  ( $\Sigma$  – □, ммоль экв/кг), буферность водных вытяжек к кислоте ( $B$  – □, ммоль экв/кг)

дят в раствор и входят в ППК. Это обстоятельство необходимо учитывать при интерпретации данных непрерывного потенциометрического титрования.

## Глава 7. Кислотно-основная буферная способность подзолистых и болотно-подзолистых почв

Динамичность условий поверхностного увлажнения определяет изменение кислотно-основных свойств органогенных горизонтов суглинистых почв. С усилением гидроморфизма наблюдается значительное увеличение обменной и гидролитической кислотности, уменьшение количества обменных  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и значений pH. Среди минеральных горизонтов лишь в элювиальных отмечен некоторый рост потенциальной кислотности, сокращение диапазонов значений pH. В почвообразующей породе двух разрезов на глубине 80-100 см появляются карбонатные включения литогенного происхождения, не влияющие на современные почвообразовательные процессы.

**1. Органогенные горизонты.** Нарастание увлажнения почв существенно влияет на показатели и природу буферной способности водных вытяжек органогенных горизонтов к кислоте (рисунок 9). Минимальной буферностью обладает органогенный горизонт подзолистой поверхностно-глеевой почвы за счет присутствия более сильных органических кислот в условиях начальных стадий гидроморфизма при выносе катионов (глава 3). Подстилка типичной подзолистой вследствие самого высокого содержания катионов в растительном опаде, имеет наибольшую буферность. В этих почвах буферность существенно ниже суммы катионов за счет присутствия в водной вытяжке прочных комплексных соединений этих элементов с органическими лигандами. Промежуточное значение имеет горизонт O1(Пб1) в связи с ограниченным выносом катионов в условиях затрудненного дренажа.

Буферность водных вытяжек органогенных горизонтов почв к кислоте практически эквивалентна содержанию растворенных  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  и коррелирует с содержанием водорастворимых органических соединений ( $r = 0.82$ ). Состав последних и в меньшей степени их содержание определяют различия значений буферности водных вытяжек органогенных горизонтов почв к основанию. С увеличением уровня увлажненности возрастает вклад слабокислотных компонентов (глава 3). Буферность KCl-вытяжек органогенных горизонтов к основанию в диапазоне pH НТТ-8 определяется обменной кислотностью ( $B = 0.49 \cdot H_{об} + 11.50$ ,  $r = 0.95$ ), но несколько ниже этой величины. Причины не соответствия связаны с разным временем приготовления вытяжек, а также различием методов контроля pH.

Важнейшими буферными реакциями при взаимодействии водных суспензий с кислотой являются вытеснение протоном обменных катионов ( $r = 0.65$ ), растворение солей  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  с анионами органических кислот с последующим протонированием органических лигандов, диссоциация и снижение основности Al-, Mn- и Fe-органических комплексных соединений. С увеличением уровня гидроморфизма снижается буферная роль первых двух процессов в пользу третьего. При титровании водных суспензий основанием главной буферной реакцией является депротонирование функциональных групп органических кислот ( $B =$

1.81·C<sub>общ</sub> – 80.9,  $r = 0.89$ ), образованием комплексных соединений более высокой основности, а также депротонирование аминогрупп. Горизонт А0(П<sup>III</sup>) по сравнению с А0(П) характеризуется большей общей буферностью, присутствием наиболее сильнокислотных компонентов и значительно более высокой буферностью в интервале рН 8-10 за счет накопления фенольных соединений в условиях повышенного гидроморфизма (глава 3).

**2. Минеральные горизонты.** Экспериментальный материал проанализирован как для всей совокупности горизонтов, так и по группам горизонтов, отличающихся друг от друга по своим свойствам: элювиальные по илу; переходные; иллювиальные и некарбонатный горизонт породы; карбонатные горизонты почвообразующей породы.

Среди общих закономерностей можно выделить следующие. Буферность водных суспензий к кислоте всех объектов за исключением элювиальных по илу горизонтов с высоким содержанием углерода органических соединений ( $C_{\text{общ}} > 0.8 \%$ ) и карбонатных горизонтов породы, определяется содержанием обменных  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  ( $r = 0.99$ ). При этом кратковременное взаимодействие титранта с почвенной суспензией (при титровании до рН 3) обеспечивает переход в жидкую фазу только небольшой части имеющихся в составе ППК катионов. Буферность КСI-вытяжек всех минеральных горизонтов к основанию от рН НТТ-8 меньше обменной кислотности (причины несоответствия указаны выше), хотя и коррелирует с ней ( $B = 0.61 \cdot H_{\text{оф}} + 0.88$ ,  $r = 0.96$ ). Буферность солевых вытяжек к кислоте проявляется преимущественно в элювиальных и переходных горизонтах торфянисто-подзолисто-глеватой почвы и связана с процессами снижения основности гидроксокомплексов  $Al^{3+}$  и протонированием растворенных анионов органических кислот.

Условия гидроморфизма почв существенно влияют на значение и природу буферности водных суспензий элювиальных по илу и в меньшей степени – переходных горизонтов. Элювиальные горизонты автоморфной почвы обладают более высокими значениями буферности к кислоте за счет активного участия органических соединений, реакций катионного обмена, соединений алюминия, извлекаемых вытяжкой Тамма ( $r = 0.65$ ). В более увлажненных почвах решающее значение в формировании буферности принадлежит органическим соединениям (рисунок 10), которые, разлагаясь в условиях избыточного увлажнения, обладают наиболее сильнокислотными свойствами (глава 3). В горизонтах А2В при нарастании увлажнения буферность водных суспензий снижается за счет более кислой реакции среды, уменьшения содержания обменных катионов и аморфного Al. Главными буферными реакциями в  $Sg_{Ca}$ (П),  $Sg_{Ca}$ (П<sup>III</sup>), протекающими в процессе титрования кислотой, являются растворение карбонатов и вытеснение протоном обменных катионов.

При титровании основанием в интервале от рН НТТ до 8 важнейшими буферными реакциями являются: нейтрализация протонов, появившихся в результате гидролиза вытесненного в раствор обменного алюминия (III) с формированием  $Al(OH)_3$  и депротонирование карбоксильных групп гумусовых кислот. При титровании в интервале рН 8-10 осуществляется диссоциация фенольных гидроксидов гуминовых кислот; частичное растворение межпакетных прослоек гидроксида Al в

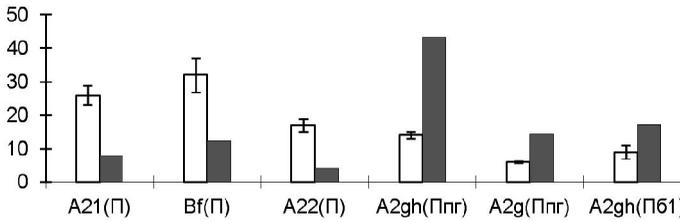


Рисунок 10 – Буферность водных суспензий элювиальных горизонтов к кислоте (□, ммоль экв/кг), массовая доля общего углерода органических соединений (■, ‰)

почвенных хлоритах, а также  $Al(OH)_3$ , осажденного на предшествующих этапах титрования, с образованием отрицательно заряженных гидроксокомплексов. На всех ступенях титрования основанием происходит депротонирование  $OH^-$ -групп на поверхности частиц гидроксидов Al и Fe. Влияние гидроморфизма почв на буферность к основанию проявляется в элювиальных и в меньшей степени в переходных горизонтах и выражается в более активном участии органических соединений горизонтов полугидроморфных почв. Развитие процессов увлажнения почв не влияет на природу и значения буферности к основанию горизонтов В и С. Буферность водных суспензий при титровании до pH 8 коррелирует с обменной кислотностью ( $B = 1.1H_{ог} + 12.5, r = 0.8$ ), но превышает последнюю за счет участия более слабокислотных компонентов, имеющих значения  $pK_a$  выше значений pH KCl-вытяжки. Связь буферности водных суспензий к основанию при титровании до pH 8 с гидролитической кислотностью ( $B = 0.6H_{гид} + 8.7, r = 0.8$ ) объясняется общей природой – в их формировании основную роль играют зависящие от pH слабокислотные компоненты.

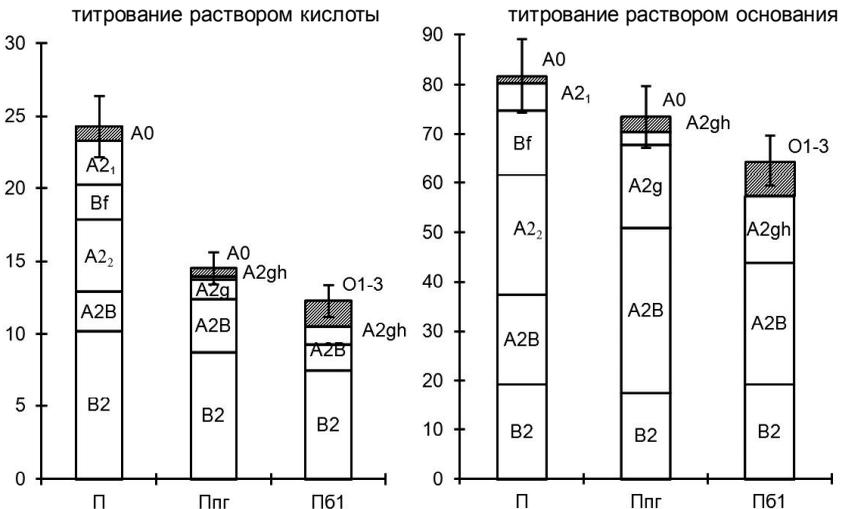


Рисунок 11 – Запасы буферных компонентов почв (моль экв/м²)

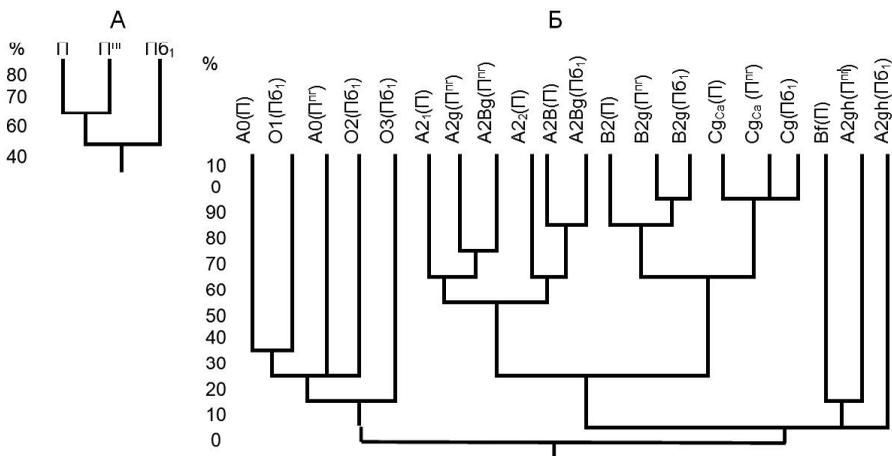


Рисунок 12 – Дендрограммы сходства разрезов (А) и горизонтов (Б) почв

**3. Сравнительный анализ запасов буферных компонентов почв.** По данным титрования рассчитали общие запасы буферных компонентов на призму почвы сечением  $1 \text{ м}^2$  с учетом мощности и плотности горизонтов (рисунок 11). При расчетах мощность горизонтов В всех профилей принимали равной 20 см от верхней границы горизонта. Во всех исследованных почвах основные запасы буферных компонентов и к кислоте, и к основанию приходится на минеральную часть профиля. По мере нарастания признаков гидроморфизма возрастают запасы буферных компонентов в органогенных и уменьшаются в элювиальных горизонтах за счет изменения их мощностей. Рост увлажненности определяет снижение запасов буферных компонентов почвенных профилей и к кислоте, и к основанию вследствие уменьшения их плотности при возрастании мощности органогенных горизонтов.

**4. Анализ показателей кислотно-основной буферности почв методом численной классификации.** Согласно дендрограмме сходства разрезов (рисунок 12), построенной по показателям кислотно-основной буферности основных генетических горизонтов, подзолистая поверхностно-глеватая почва включена в одну группу с типичной подзолистой, отличную от полугидроморфной. Дендрограмма сходства горизонтов почв свидетельствует о том, что важнейшие различия значений буферности подзолистых и болотно-подзолистых суглинистых почв проявляются в верхней части профиля, включающей органогенные и элювиальные горизонты – зоне наиболее активного влагообмена, где осуществляется биологический круговорот веществ, а соответственно в большей степени меняется состав исходной породы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведение комплексных исследований по изучению закономерностей формирования кислотно-основного состояния почв показало всю сложность, масштабность и многогранность данной научной проблемы.

Особенности формирования кислотности и кислотно-основной буферности почв, как продуктов почвообразования, определяются тем или иным сочетанием факторов, основы учения о которых были заложены основателем генетического почвоведения В.В. Докучаевым. Стремясь расширить и углубить знания об изучаемом явлении, рассматривали группы почв, объединенные по проявлению влияния тех или иных экологических условий. Основные исследования выполнены на целинных почвах, сходных литологически. В поисках возможности рассмотрения характеризуемого признака с системных позиций на разных уровнях организации почвенного покрова оказалось необходимым наличие презентабельного массива данных и их систематизация. База данных включила фактические авторские, литературные и архивные материалы. Получению аналитической информации способствовало применение различных математических и физико-химических методов и методик, в том числе специально апробированных и усовершенствованных. При этом посредством использования набора характеристик и поиска связей между ними преследовалась цель обеспечения унитарности и фундаментальности рассматриваемого признака.

В ходе исследований нами впервые методами хромато-масс-спектрометрии и газовой хроматографии выявлены закономерности формирования низкомолекулярных органических кислот почв, в том числе оксикислот. Показано, что основным фактором формирования соединений этой группы является состав биоты и особенности ее функционирования. Взаимные связи между этими свойствами выявлены как в широтно-зональном направлении, так и в пределах отдельных зон (подзон) в пространственных рядах, различающихся стадией деструкции растительных остатков и уровнем увлажнения почв. Предложена термодинамическая модель, позволяющая определять ведущие источники обменной кислотности почв ( $pH_{KCl}$ ) в разных пределах значениях pH. Итогом использования модели стало выделение зон значений pH, в пределах которых ведущим источником обменной кислотности является тот или иной компонент.

Использование знаний, накопленных несколькими поколениями ученых Института биологии, позволило рассчитать критерии пространственно-временного варьирования показателей кислотности автоморфных суглинистых почв тайги и тундры и установить закономерности изменчивости показателей в зональном аспекте. Для основных групп генетических горизонтов этих почв определены количественные зависимости между тремя парами показателей: значениями pH водных и солевых суспензий; активностью протонов в KCl-вытяжках и обменной кислотностью; обменной и гидrolитической кислотностью. Идентифицированы реакции, протекающие в процессе взаимодействия почв с растворами кислот и оснований. Выявлены закономерности изменения кислотно-основной буферности по мере нарастания увлажнения и в зависимости от степени разложения органического субстрата в связи с изменением других почвенных свойств. Полученные данные продемонстриро-

вали важность поддержания протолитического баланса, нарушение которого вызывает трансформацию и разрушение кислых почв.

Подводя итог исследованиям, думается, что системный подход в изучении кислотно-основного состояния почв требует дальнейшего развития. Таковой прием перспективен для познания природы кислотности почв в генетических, зональных, почвенно-классификационных и методических аспектах. Не менее важен данный подход и для понимания процессов, лежащих в основе расширенного воспроизводства почвенного плодородия, повышения продуктивности фитоценозов и устойчивости почв. Опираясь на результаты проведенных исследований, к приоритетным направлениям в изучении кислотно-основного состояния почв можно отнести изучение свойств почв в ризосфере и внеризосферном пространстве, дополнение и расширение базы данных. Существенному развитию данной области исследований будет также способствовать последующая разработка и использование новейших инструментальных методов анализа.

## ВЫВОДЫ

1. Различия источников, показателей кислотно-основного состояния таежных и тундровых суглинистых почв, наличие взаимных связей между ними выявляются в органогенных и элювиальных горизонтах – толще наиболее активного действия биотических факторов. Сходство иллювиальных горизонтов генетически разных и географически разобщенных почв обуславливается незначительной их трансформацией почвенными процессами, проявляющейся в отсутствии или пониженном содержании прямых продуктов почвообразования – органических, Al-, Fe-органических соединений, минералов группы почвенных хлоритов.

2. Автоморфные суглинистые почвы характеризуются большим содержанием и разнообразием низкомолекулярных алифатических незамещенных кислот ( $pK_a$  4.5-6.0). Повышение увлажнения почв как в широтно-зональном направлении, так и в пространственных рядах отдельных зон (подзон) определяет накопление низкомолекулярных кислот вообще, а в их составе наиболее сильных – алифатических оксикислот ( $pK_a < 4.0$ ) и фенолкарбоновых кислот. Эту особенность можно объяснить замедлением реакций дегидратации оксикислот до непердельных и окисления до многоосновных кислот в условиях более высокой влажности. Уменьшение содержания кислот в почвах южной тундры обусловлено резким снижением видового разнообразия и численности кислотообразующих микроорганизмов в связи с жестким температурным стрессом, а также изменением качества и количества органического материала, включающегося в процессы минерализации и гумификации.

3. На основании разработанной термодинамической модели доказано участие соединений  $Fe^{3+}$  в создании обменной кислотности образцов почв с  $pH_{КСЛ}$  менее 3.2. К таковым относятся органогенные и элювиальные горизонты почв северной тайги, а также полу- и гидроморфные суглинистые среднетаежные почвы. Факторами, обеспечивающими мобилизацию соединений железа, являются образование и водная миграция ароматических, а также наиболее сильных алифатических оксикислот, образующихся в данных объектах.

4. Методом рК-спектроскопии рассчитано содержание функциональных групп органических и неорганических соединений со значениями  $pK_a$  3.5-4.0, 4.5-5.0, 6.4-7.1, 8.1-8.9, 9.5-9.9, определяющих актуальную и потенциальную кислотность почв. Установлены различия состава кислотных компонентов, обуславливающих разные виды потенциальной кислотности. Показано, что при отделении водной вытяжки от твердой фракции водорастворимые органические соединения на 20-30 % удерживаются почвой и не переходят в раствор. Соотношение компонентов в вытяжке и оставшихся в осадке различно, в большей степени удерживаются влажным остатком почв соединения с  $pK_a$  9.6-9.8.

5. Составлена база данных по кислотно-основному состоянию таежных и тундровых суглинистых почв, полученных за последние шестьдесят лет. Проведена статистическая обработка массового материала. Коэффициенты вариации  $pH_{H_2O(KCl)}$  почв составляют менее 10, потенциальной кислотности и насыщенности ППК – от 10 до 50 %. Зональная и подзональная принадлежность почв определяет изменчивость показателей в органогенных и элювиальных горизонтах, где в пределах таежной зоны с севера на юг значительно снижаются значения  $pH_{H_2O(KCl)}$  и насыщенность ППК основаниями, повышается потенциальная кислотность почв. Это связано с особенностями образования низкомолекулярных органических кислот, участием в протолитических равновесиях ионов  $Fe^{3+}$ , особенностями биологического круговорота  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  и  $K^+$ .

6. Раскрыты тесные линейные связи между показателями кислотно-основного состояния в органогенных и элювиальных горизонтах автоморфных суглинистых почв тундры и тайги. Зависимость значений  $pH_{H_2O}$  и  $pH_{KCl}$  объясняется функциональной взаимосвязью количества кислотных компонентов в ППК от их концентрации в растворе. Корреляция обменной кислотности с активностью протонов в KCl-вытяжках определяется единством их источников – органических кислот и соединений алюминия (III). В иллювиальных горизонтах отсутствие согласованности показателей связано с низким содержанием указанных компонентов вследствие слабой проработки материала процессами почвообразования.

7. Методом численной классификации показано, что наибольшие различия суглинистых почв по показателям кислотно-основного состояния наблюдаются в органогенных и в меньшей степени – в элювиальных горизонтах, иллювиальные горизонты достоверно не различаются. Данная закономерность выражена как в гидроморфном ряду почв в пределах отдельной подзоны, так и для автоморфных почв разных природных ландшафтных зон. Типичные подзолистые и глееподзолистые почвы по кислотно-основным характеристикам ближе к автоморфным почвам тундровой зоны, чем к дерново-подзолистым.

8. Выявлены механизмы кислотно-основной буферной способности подзолистых и болотно-подзолистых почв. В органогенных горизонтах буферность к кислоте определяется вытеснением обменных катионов, диссоциацией и снижением основности Al-, Mn- и Fe-органических комплексных соединений, растворением солей  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  и  $K^+$  с органическими кислотами с последующим протонированием аниона кислоты, к основанию – реакциями депротонирования функциональных групп органических кислот. В иллювиальных горизонтах буферность к кислоте осуществляется за счет реакций катионного обмена, в элювиальных –

дополнительно процессами, обеспечивающими переход в раствор Al (III). Буферность к основанию минеральных горизонтов связана с нейтрализацией кислотных компонентов почв.

9. Уровень увлажнения суглинистых подзолистых почв определяет изменчивость природы и структуры кислотно-основной буферности в слое интенсивного влагообмена – в органогенных и элювиальных горизонтах. С увеличением гидроморфизма уменьшается буферной к кислоте, снижается роль реакций катионного обмена в пользу органических и Al-органических соединений. Основные запасы буферных компонентов почв, рассчитанные с учетом мощности и плотности горизонтов, приходится на минеральную часть профиля. В группах органогенных и элювиальных горизонтов гидроморфного ряда запасы буферных компонентов изменяются в соответствии с колебаниями их мощностей.

## ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК РФ для докторских диссертаций:

1. Шамрикова, Е. В. pH-буферность лесных подстилок подзолистых почв // Лесоведение. – 2001. – № 1. – С. 67–70.

2. Шамрикова, Е. В. Идентификация буферных реакций, протекающих при титровании целинных и пахотных почв кислотой и основанием / Е. В. Шамрикова, Т. А. Соколова, И. В. Забоева // Почвоведение. – 2002. – № 4. – С. 412–423.

3. Шамрикова, Е. В. Кислотно-основная буферность органогенных горизонтов подзолистых и болотно-подзолистых почв Республики Коми / Е. В. Шамрикова, Т. А. Соколова, И. В. Забоева // Почвоведение. – 2003. – № 7. – С. 797–807.

4. Шамрикова, Е. В. Формы кислотности и буферность к основанию минеральных горизонтов подзолистых и болотно-подзолистых почв Республики Коми / Е. В. Шамрикова, Т. А. Соколова, И. В. Забоева // Почвоведение. – 2003. – № 9. – С. 958–967.

5. Шамрикова, Е. В. Буферность к кислоте минеральных горизонтов подзолистых и болотно-подзолистых почв Республики Коми / Е. В. Шамрикова, Т. А. Соколова, И. В. Забоева // Почвоведение. – 2005. – № 5. – С. 533–542.

6. Ванчикова, Е. В. О новой методике определения содержания углерода водорастворимых органических соединений в почвах / В. А. Ванчикова, Е. В. Шамрикова, Т. С. Сытарь, В. Г. Казаков // Почвоведение. – 2006. – № 10. – С. 1200–1204.

7. Shamrikova, E. V. Acid-base properties of water-soluble organic matter of forest soils, studied by the pK-spectroscopy method / E. V. Shamrikova, M. A. Ryazanov, E. V. Vanchikova // Chemosphere. – 2006. – V. 65. – P. 1426–1431.

8. Шамрикова, Е. В. Исследование кислотно-основных свойств минеральных горизонтов почв методом рК-спектроскопии / Е. В. Шамрикова, Е. В. Ванчикова, М. А. Рязанов // Почвоведение. – 2007. – № 11. – С. 1309–1315.

9. Шамрикова, Е. В. Кислотные и основные компоненты минеральных горизонтов почв таежной зоны Республики Коми, обуславливаю-

щие обменную кислотность // Почвоведение. – 2008. – № 2. – С. 183–192.

10. **Шамрикова, Е. В.** О государственном стандарте, определяющем единство применения наименований // Агрохимия. – 2009. – № 5. С. 1–6.

11. **Шамрикова, Е. В.** Кислотность KCl-вытяжек из органометных горизонтов почв: источники, возможные равновесия // Почвоведение. – 2010. – № 7. – С. 1–8.

12. **Шамрикова, Е. В.** Состояние снежного и почвенного покрова вблизи цементного завода / Е. В. Шамрикова, Е. В. Ванчикова, М. А. Рязанов, В. Г. Казаков // Вода: химия и экология. – 2010. – № 10. – С. 46–52.

13. Пристова, Т. А. Характеристика снежного покрова в условиях аэротехногенного загрязнения предприятиями Республики Коми / Т. А. Пристова, Е. В. Шамрикова // Проблемы региональной экологии. – 2010. – № 5. – С. 49–53.

14. **Шамрикова, Е. В.** Варьирование показателей кислотно-основного состояния автоморфных суглинистых почв таежной и тундровой зон Республики Коми / Е. В. Шамрикова, В. Г. Казаков, Т. А. Соколова // Почвоведение. – 2011. – № 6. – С. 699–712.

15. **Шамрикова, Е. В.** Качественный анализ водных вытяжек из подзолистых почв Республики Коми на содержание органических соединений хромато-масс-спектроскопическим методом / Е. В. Шамрикова, И. В. Груздев, В. В. Пунегов, Е. В. Ванчикова, А. А. Ветошкина // Вода: химия и экология. – 2011. – № 10. – С. 58–63.

16. **Шамрикова, Е. В.** Сравнительное исследование методик определения содержания углерода органических соединений в природных водах и водных вытяжках из почв / Е. В. Шамрикова, Е. В. Ванчикова, Т. С. Сытарь, О. М. Зуева // Вода: химия и экология. – 2012. – № 4. – С. 88–92.

17. **Шамрикова, Е. В.** Исследование водных вытяжек из подзолистых почв Республики Коми на содержание индивидуальных органических соединений / Е. В. Шамрикова, И. В. Груздев, В. В. Пунегов, Е. В. Ванчикова, А. А. Ветошкина // Почвоведение. – 2012. – № 10. – С. 1068–1076.

18. **Шамрикова, Е. В.** Низкомолекулярные органические кислоты почв северной и крайнесеверной тайги Республики Коми / Е. В. Шамрикова, И. В. Груздев, В. В. Пунегов, Е. В. Ванчикова // Вода: химия и экология. – 2012. – № 11. – С. 102–107.

19. **Шамрикова, Е. В.** Взаимосвязь между различными формами кислотности автоморфных суглинистых почв тундры и тайги / Е. В. Шамрикова, Т. А. Соколова // Почвоведение. – 2013. – № 5. – С. 1–13.

20. **Шамрикова, Е. В.** Водорастворимые низкомолекулярные органические кислоты в автоморфных суглинистых почвах тундры и тайги / Е. В. Шамрикова, И. В. Груздев, В. В. Пунегов, Ф. М. Хабибуллина, О. С. Кубик // Почвоведение. – 2013. – № 6. – С. 691–697.

21. **Шамрикова, Е. В.** Влияние разнообразия биоты на состав низкомолекулярных водорастворимых органических соединений почв южной тундры / Е. В. Шамрикова, О. С. Кубик, В. В. Пунегов, И. В. Груздев // Почвоведение. – 2014. – № 3. – С. 295–303.

### **Монографии и главы в коллективных монографиях:**

22. Забоева, И. В. Аспекты изменчивости кислотно-основной буферности почв по элементам структуры почвенного покрова / И. В. Забоева, Г. М. Втюрин, Г. А. Симонов, **Е. В. Шамрикова** и др. // Структурно-функциональная организация почв и почвенного покрова Европейского северо-востока / ред. Ф. Р. Зайдельман, И. В. Забоева – СПб. : Наука, 2001. – С. 105–120.

23. **Шамрикова, Е. В.** Кислотно-основная буферность подзолистых и болотно-подзолистых почв северо-востока Европейской части России / Е. В. Шамрикова, Т. А. Соколова, И. В. Забоева. – Екатеринбург : УрО РАН, 2005. – 136 с.

24. Соколова, Т. А. Взаимное влияние некоторых химических свойств почв и состава и функционирования биоты в связи с проблемой сохранения биологического разнообразия / Т. А. Соколова, В. Г. Терехин, **Е. В. Шамрикова** // Роль почвы в формировании и сохранении биологического разнообразия / ред. Г. В. Добровольский, И. Ю. Чернов. – Москва : Товарищество научных изданий КМК, 2011. – С. 214–236.

25. **Шамрикова, Е. В.** Кислотность почв таежной и тундровой зон Европейского Северо-Востока России / Е. В. Шамрикова. – СПб. : Наука, 2013. – 158 с.

### **Аттестованные методики:**

26. Кондратенко, Б. М. Методика измерений обменной кислотности потенциометрическим титриметрическим методом. Свидетельство об аттестации методики измерений / Б. М. Кондратенко, **Е. В. Шамрикова**, Н. В. Беспятых, Е. В. Кызьюрова, Ю. И. Боброва, Е. В. Ванчикова; Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук. – № 88-17641-094-01.00076-2013, дата выдачи свидетельства 31.10.2013, ФР.1.31.2013.16382. – 22 с.

Лицензия № 19-32 от 26.11.96 г. КР 0033 от 03.03.97 г.

Тираж 100

Заказ 22(14)

---

Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН  
167982, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28