*ПОЧВОВЕДЕНИЕ, 2014, № 3, с. 259–272*

## ГЕНЕЗИС И ГЕОГРАФИЯ ПОЧВ

*УДК 631.48*

# ВЛИЯНИЕ РОЮЩЕЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ МАЛОГО СУСЛИКА НА ПОЧВЫ ПЕРВОЙ ТЕРРАСЫ СОРА ХАКИ БОТКУЛЬСКО-ХАКСКОЙ ДЕПРЕССИИ*

**© 2014 г. Н. П. Шабанова[1], М. П. Лебедева (Верба)[2], А. В. Быков[1]**

*[1]Институт лесоведения РАН, 143030, Московская обл., Одинцовский р-н, с. Успенское, ул. Советская, 21*

*[2]Почвенный институт им. В.В. Докучаева Россельхозакадемии, 119017, Москва, Пыжевский пер., 7*

*e-mail: shabanova_nata@mail.ru; m_verba@mail.ru*

Поступила в редакцию 18.04.2013 г.

Изучено влияние роющей деятельности малого суслика (*Spermophilus pygmaeus* Pall.) на формирование микрорельефа и почв при близком залегании сильноминерализованных грунтовых вод на территориях с периодом континентального развития в 10.5–12.7 тыс. лет. Дана количественная оценка доли участия элементов микрорельефа, связанная с роющей деятельностью. Установлено, что на относительно молодых территориях образование микроповышений-сусликовин начинается еще при высоком расположении грунтовых вод, однако вследствие бедности растительного покрова и близкого залегания грунтовых вод плотность их распределения невелика и составляет 3%. В дальнейшем при понижении базиса эрозии и увеличении возраста территории возрастает степень зоогенного воздействия. На первой террасе сора Хаки появление малочисленных микроповышений-сусликовин приводит к формированию первичной неоднородности почвенно-растительного покрова. Почвенный покров состоит из солонцов светлых солончаковых квазиглееватых под лебедово-сантонийскополынной растительностью (Gypsic Salic Solonetz (Albic, Ruptic, Oxiaquic, Siltic)) и зоотурбированных солонцов под сантонийскополынно-лерхополынной ассоциацией (Endosalic Hypogypsic Gypsisol (Sodic, Siltic, Novic)). Проведен сравнительный анализ морфологии профиля и некоторых химических свойств целинных и зоогеннонарушенных почв сусликовин. Почвы сусликовин характеризуются сильной перерытостью и практически полным разрушением структуры горизонтов. В них происходит достоверное увеличение общего запаса солей по сравнению с целинными почвами, в основном за счет накопления гипса. Однако содержание токсичных солей в профиле остается довольно высоким, что обусловлено их интенсивным подтягиванием из сильноминерализованных грунтовых вод. На первой террасе процесс зоогенной мелиорации на сусликовинах ограничен и не проникает на большую глубину.

*Ключевые слова:* роющая деятельность, микрорельеф, засоленность, генезис, эволюция, солонцы.

**DOI:** 10.7868/S0032180X14030095

## ВВЕДЕНИЕ

Между почвой и населяющими ее сообществами живых организмов существует теснейшая взаимозависимость. Деятельность животных является важным и во многом необходимым условием формирования современных почв. Наиболее важное значение для преобразования почвенного покрова имеет именно роющая деятельность животных, которая распространена почти повсеместно. Максимально ее разнообразие, как известно [1, 21, 28, 29], в степях и пустынях, где рытье нор служит для большинства животных единственным способом укрытия от врагов и неблагоприятных климатических воздействий.

В глинистой полупустыне Волго-Уральского междуречья роющая деятельность малого суслика (*Spermophilus pygmaeys* Pall.) является одним из основных факторов, обуславливающим формирование специфического микрорельефа и комплексности почвенно-растительного покрова. Формирование биогеоценозов этой территории изначально происходило при непосредственном участии зоогенного фактора. Известно, что малый суслик начинал заселять территории Прикаспийской низменности практически сразу после ее освобождения от вод моря [10]. Деятельность именно этого вида наложила специфический отпечаток на весь облик и структуру экосистем региона [2, 5, 6].

В связи с этим изучение роющей деятельности малого суслика и степени его воздействия на биогеоценозы территорий, достаточно недавно освободившихся от морских вод (10.5–12.7 тыс. лет назад), представляется нам актуальным, так как помогает выяснению общих причин происхожде-

* Работа частично была выполнена при финансововой поддержке РФФИ (проект № 04-12-00990).

ния характерного мозаичного облика почвенного и растительного покровов современных сухих степей и полупустынь.

Ранее нами рассматривались особенности формирования микрорельефа и комплексного почвенного покрова на второй террасе сора Хаки [27]. В данной статье мы рассмотрели более ранний этап этого процесса, протекающего на первой террасе сора Хаки, которая по сравнению со второй террасой характеризуется относительно более коротким периодом континентального развития, соответственно, менее длительным зоогенным воздействием при близком залегании грунтовых вод.

Террасы сора Хаки слабо исследованы. Для этих относительно молодых территорий отсутствуют необходимые характеристики почвенного и растительного покровов, количественные характеристики степени развития микрорельефа, не оценены масштабы средообразующей деятельности малого суслика. В литературе встречаются единичные данные по свойствам почв, почвообразующих пород и грунтовых вод [2, 3, 7, 8, 16, 20].

Целью данной работы было выявление роли роющей деятельности малого суслика в формировании особенностей микрорельефа и почв на территориях с непродолжительным (10.5–12.7 тыс. лет) периодом континентального развития в условиях близкого залегания сильноминерализованных грунтовых вод.

В задачи исследований входило: 1 – составление карты микрорельефа (на типичный участок первой террасы сора Хаки); 2 – оценка доли участия элементов микрорельефа, связанных с роющей деятельностью животных, 3 – характеристика особенностей морфологического строения целинных и зоогеннонарушенных почв, 4 – изучение химических свойств основных типов почв первой террасы сора Хаки.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Сор Хаки находится на Прикаспийской низменности в пределах Боткульско-Хакской депрессии и представляет собой заключительный этап отмирания озера в условиях пустынного климата [20]. На поздних стадиях отступания Хвалынского моря депрессия представляла собой залив, оторвавшийся от моря и существующий как солевой усыхающий реликтовый водоем. Дольше всего этот водоем сохранялся в пределах сора Хаки. Снижение уровня Позднехвалынского моря происходило неравномерно и сопровождалось остановками и вторичными трансгрессиями. Выделяется три стадии вторичных трансгрессий и задержек уровня моря: на абсолютной высоте 0 м (около 16300 ± 2100 лет), на высоте –5...–6 м (около 14600 ± 2100 лет) и на высоте –10...–12 м (около 12720 ± 400 лет) [26]. Таким образом участки, ограниченные на местности высотами –10, –5 и 0 м ниже уровня моря, представляют собой разновозрастные территории с последовательно нарастающей длительностью периода континентального развития. В сравнении с другими литолого-геоморфологическими районами северной части Прикаспийской низменности Боткульско-Хакская депрессия является наиболее молодой территорией.

Депрессия представляет собой суглинистую, к югу опесчанивающуюся, пониженную поверхность. Для нее характерен жаркий и сухой климат с теплым летом и умеренно холодной зимой. Среднегодовое количество осадков (175–160 мм) во много раз меньше величины испаряемости, достигающей 1000 мм [13].

Грунтовые воды депрессии являются наиболее минерализованными в пределах Северного Прикаспия. От окраины к центру депрессии уменьшается глубина их залегания, увеличивается степень их засоленности и доля хлоридов среди анионов. Минерализация грунтовых вод может достигать 30–60 г/л [3].

Первая терраса депрессии Хаки сложена аллювиально-слоистыми наносами.

Террасы сора Хаки находятся в переходной полосе между светло-каштановыми и бурыми полупустынными почвами. Обширные пространства здесь заняты в основном луговыми солонцами с небольшой долей светло-каштановых почв (по [16]). По данным Андрющенко с соавт. [3], почвенный покров террас сора Хаки представлен лугово-полупустынными солончаковыми солонцами с луговыми осолоделыми почвами в лиманах.

Изучение строения микрорельефа и почв лугово-полупустынного комплекса проводилось на типичном участке первой террасы сора Хаки в 2006–2009 гг. Ключевой участок располагался на северо-восточной оконечности сора, в 1 км от уреза (48°45′09″ с.ш., 47°20′20″ в.д.). Первая терраса выражена не повсеместно и местами занимает лишь узкую полосу вдоль северо-восточного берега сора [27]. С востока к ней примыкает массив Урдинских песков. Абсолютная высота первой террасы – –10 м.

Для характеристики участка заложена опытная площадь размером 100 × 100 м, на которой проведена нивелирная съемка микрорельефа. Площадная съемка выполнена по сетке с шагом в 2 м с дополнительными точками на вершинах бугорков, на самых низких позициях и на хорошо заметных перегибах. Картографическое изображение микрорельефа было получено с помощью пакета программ Surfer, при интерполяции использован метод ближайших точек.

Для изучения влияния роющей деятельности малого суслика на почвы заложены три пары раз-

резов: на ровных ненарушенных зоогенной деятельностью участках и на сусликовинах. Возле разрезов бурили скважины до грунтовых вод. Влажность почвогрунтов, отобранных при бурении через 10 см до грунтовых вод, определяли термовесовым методом [25]. Почвенные анализы проводили в образцах, взятых из генетических горизонтов, и в образцах, отобранных из буровых скважин послойно через 10 см от поверхности до грунтовых вод. В послойных образцах определяли состав водных вытяжек, в образцах генетических горизонтов – величину pH (1 : 2.5), содержание карбонатов, гипса, обменных катионов и гумуса. Также анализировали грунтовые воды, в которых определяли общую минерализацию и состав солей. Определения содержания гипса, карбонатов и обменных катионов проведены в инструментально-аналитической лаборатории Почвенного института им. В.В. Докучаева.

Анализ водной вытяжки выполняли общепринятыми методами [11], но концентрацию иона $SO_4^{2-}$ определяли по методике Комаровского [12]. Содержание $Na^+$ в водной вытяжке рассчитывали по разности между суммой анионов и суммой $(Ca^{2+} + Mg^{2+})$. По результатам анализа водной вытяжки рассчитывали запасы солей в профиле с учетом плотности и мощности слоев. Обменные катионы определяли по методу Пфеффера в модификации Молодцова и Игнатовой [11]. Остальные анализы были проведены по стандартным методикам [4, 11]. Статистическая обработка результатов выполнена по руководству Дмитриева [13] с использованием пакета программ Excel. Засоленность оценивали согласно критериям, приведенным в монографии “Засоленные почвы России” [17].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика микрорельефа и роющей деятельности. Ключевой участок представляет собой практически абсолютно ровную поверхность со слабым уклоном в сторону уреза сора Хаки (рис. 1). Микрорельеф участка выражен слабо и состоит из редких микроповышений округлой формы. Диаметр микроповышений составляет от 1.5 до 3 м, а высота – 12–22 см. Количество микроповышений постепенно увеличивается по мере удаления от берега. По результатам наших подсчетов микроповышения занимают 3% от площади ключевого участка.

Поселения малого суслика на первой террасе характеризуются малой плотностью распределения (5–6 шт./га) сравнительно небольших сусликовин, которые являются здесь единственными неровностями микрорельефа. Все микроповышения на участке являются сусликовинами.

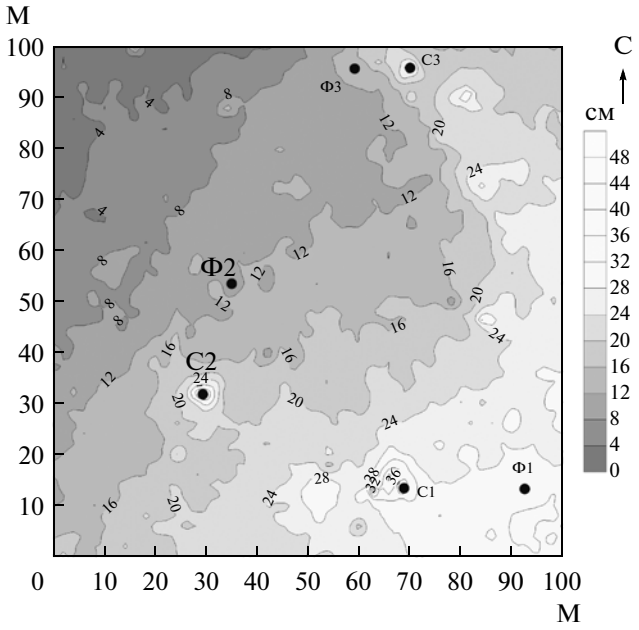



**Рис. 1.** Микрорельеф ключевого участка. Высота относительная, выражена в сантиметрах. Сечение через 4 см. Кружками показаны места заложения почвенных разрезов.

Известно, что еще в 1970-х годах суслики обитали на этой территории [2], но в годы наших исследований их постоянные поселения отсутствовали, отдельные зверьки появлялись спорадически. До сих пор на некоторых сусликовинах обнаруживаются заброшенные норы и ходы. Свежих следов роющей деятельности на площадке мало, отмечены немногочисленные прикопки и времянки небольшой глубины, свидетельствующие о заходах зверька. Кроме того, на площадке наблюдаются следы роющей деятельности других млекопитающих: прикопки лисы (*Vulpes vulpes* L.) и корсака (*Vulpes corsac* L.), отдельные норы ушастого ежа (*Erinaceus hemiechinus* Gm.) и тушканчика (*Allactaga major* Kerr.). Отмечены редкие поселения восточно-европейской полевки (*Microtus rossiaemeridionalis* Ognev), которая создает своими выбросами небольшие повышения высотой до 4 см.

На первой террасе близость грунтовых вод, капиллярная кайма которых подходит почти к поверхности, препятствует расселению малого суслика, предпочитающего более сухие местообитания. Кроме того, бедность растительного покрова также не способствует формированию здесь устойчивых поселений. Возникающие холмики-сусликовины могли быть заброшены на десятилетия, а затем вновь заселены, и лишь немногие из них надолго сохранились в рельефе. Поэтому созданные положительные формы рельефа немногочисленны и достигают в среднем 2 м в диаметре и 20 см в высоту.

Растительный покров первой террасы однороден и крайне беден в видовом отношении, комплексность едва намечается и выражена очень слабо. Растительный покров разрежен, отдельные куртины чередуются с голыми участками земли. Проективное покрытие составляет 30%. Средняя высота растений в сообществах составляет 15 см, за исключением полыней, высота которых достигает 30 см. В основном растительность представлена пустынными и солевыносливыми видами: лебедой белой (*Atriplex cana* C.A. Mey), галимионой бородавчатой (*Halimione verrucifera* (Bieb.) Aellen), кермеком полукустарниковым (*Limonium suffruticosum* (L.) O. Kuntze), полынями Лерха (*Artemisia lerchiana* Web. (A. monogina aucut.)) и сантонийской (*Artemisia santonica* L.), солянкой лиственничной (*Salsola laricina* Pall.), мятликом луковичным (*Poa bulbosa* L.), неравноцветником кровельным (*Anisantha tectorum* (*L.*) *Nevski*). Ближе к урезу сора начинают преобладать солеустойчивые виды, такие как анабазис безлистный (*Anabasis aphilla* L.), сарсазан шишковатый (*Halocnemum strobilaceum* (Pall.) Bieb.). В напочвенном покрове отмечены мхи и водоросли, проективное покрытие составляет 20–25%, а также лишайники в количестве двух слоевищ на 1 м$^2$. Количество мхов и лишайников увеличивается по направлению к урезу воды.

На микроповышениях видовой состав тот же, что и на остальной ненарушенной роющей деятельностью территории, но в другом видовом соотношении, причем на разных микроповышениях представлены различные растительные сообщества. На относительно старых микроповышениях без каких-либо современных следов роющей деятельности проективное покрытие составляет 40%, что несколько выше, чем на фоне. Здесь доминируют полыни Лерха и сантонийская, которые по сравнению с фоном имеют повышенный габитус (средняя высота растений достигает 40 см), в меньшем количестве присутствует кермек полукустарниковый. На периодически посещаемых сусликами микроповышениях растительность состоит из 1–2 видов. Это, как правило, полынь сантонийская или Лерха и лебеда белая, иногда биюргун (*Anabasis salsa* (C.A.Mey) Benth. Ex Volkens). Проективное покрытие в центре у входов в норы составляет 20%, по периферии – 40%. На выбросах присутствует неравноцветник кровельный. На микроповышениях в отличие от фона отсутствуют лишайники и мхи.

Наблюдающиеся на микроповышениях-сусликовинах различия в проективном покрытии и видовом соотношении растений связаны с состоянием самих сусликовин и обусловлены, прежде всего, степенью освоенности их зверьками. На недавно оставленных сусликовинах хорошо развиваются однолетники, которые вообще лучше растут на свежеразрыхленных участках у нор. Многолетние виды растений также характеризуются хорошим развитием по сравнению с участками вне фона (больше средняя высота растений, общее проективное покрытие).

Морфологическое строение почв. При оценке классификационного положения изученных почв и индексации генетических горизонтов использовали “Полевой определитель почв России” [22]. Данные об особенностях морфологического строения целинных и зоогенно-нарушенных почв приведены в табл. 1 и на рис. 2. По глубине залегания грунтовых вод (1.6 м) данные почвы относятся к гидроморфным и характеризуются высокими значениями полевой влажности (рис. 3). Остановимся более подробно на индивидуальных особенностях морфологического строения сравниваемых почв.

На ровных ненарушенных роющей деятельностью участках под лебедово-сантонийскополынной растительностью нами были вскрыты солонцы светлые солончаковые квазиглеевые (Gypsic Salic Solonetz (Albic, Ruptic, Oxiaquic, Siltic)). Во всех разрезах фоновых солонцов ключевого участка имеются признаки повышенного увлажнения в виде марганцевых точек и небольших пятен ожелезнения (значения полевой влажности на глубине 30–40 см составляют 21%, рис. 3). По глубине залегания солонцового горизонта они относятся к средним. Рассмотрим морфологические свойства фонового солонца на примере разр. Ф1, свойства которого принципиально не отличаются от свойств других фоновых разрезов (разр. Ф2 и Ф3). Они отличаются лишь незначительными отклонениями мощности и глубины залегания генетических горизонтов (табл. 1):

Вскипает с 18 см.

AKL, 0–1.5 см. Сухой, светло-серый, непрочный, тонкоплитчатый, пылевато-тонкопесчаный, пористый, пронизан тонким корнями, рыхлый.

SELq, 1.5–12 см. Сухой, светло-палевый, тонкоплитчатый, уплотненный, супесчаный, пылеватый, марганцевые точки и пятна ожелезнения на контакте с солонцовым горизонтом, переход резкий по цвету и структуре.

BSN, 12–18 см. Сухой, коричневато-шоколадный, ореховато-тонкопризматический, ширина столбиков 3–4 см, они легко распадаются на мелкие орешки, которые пронизаны густой сетью мелких корешков. Основная масса корней сосредоточена в этом горизонте. По граням структурных отдельностей выражены мощные темно-коричневые глинисто-гумусовые кутаны с глянцевым блеском, внутрипедный материал бурый, плотный, среднесуглинистый, граница по вскипанию.

BSNca, 18–28 см. Бурый, влажнее вышележащего, менее плотный, неоднородный из-за

**Таблица 1.** Некоторые морфологические показатели строения фоновых и зоотурбированных солонцов на первой террасе сора Хаки

| Показатель | | Элемент микрорельефа | |
|---|---|---|---|
| | | ровная поверхность – фон | фон – сусликовина |
| 1) Глубина залегания границ горизонтов, см: | | | |
| AKL | Нижняя | 1.5–6 (4) * | Горизонты разрушены, формируется выброс, состоящий из материала гор. BCA, SEL |
| SELq | Нижняя | 10–14.5 (12) | |
| BSN | Нижняя | 16–20 (18) | Горизонты сохраняются фрагментарно, представляют перемешанную толщу [BSN, BSNca, BCAcs]tr |
| BSNca | Нижняя | 28–33 (30) | |
| BCAs,cs | Нижняя | 60–80 (70) | |
| BCs,ca | Нижняя | 95–105 (100) | 120–140 (133) |
| 2) Глубина вскипания, см: | | 16–28 (23) | С поверхности |
| 3) Граница залегания карбонатных новообразований, см | Верхняя | 26–33 (30) | Споверхности |
| | Нижняя | 60–80 (70) | 80–90 (85) |
| 4) Граница залегания мелкокристалических гипсовых стяжений, см | Верхняя | 26–33 (30) | С поверхности |
| | Нижняя | 60–75 (70) | 100–140 (120) |
| 5) Граница залегания гипсовых стяжений в виде гнезд, см | Верхняя | 40–52 (50) | 30–35 (32) |
| | Нижняя | 60–80 (72) | 80–90 (85) |
| 6) Глубина залегания грунтовых вод, м | | 1.58 | 1.91 |

* Приведены минимальные и максимальные значения; в скобках указана средняя глубина показателя по трем разрезам, см.

затеков шоколадных кутан, нечеткие пятна карбонатной пропитки, мелкие корни, но их меньше, чем в солонцовом горизонте, структура уплощенно-призматическая, распадающаяся на орехи, среднесуглинистый, вскипает от HCl, переход по появлению солевых новообразований.

BCAcs, 28–70 см. Бурый, к низу светлее вышележащего, влажнее, уплотненный, комковато-глыбистый, белые точки диаметром 5 мм, прожилки толщиной 1 мм вертикальной и горизонтальной направленности, книзу количество новообразований увеличивается, образуя скопления и выцветы в виде гнезд на глубине 50 см, вскипает от HCl, среднесуглинистый. Граница ровная, переход резкий по уменьшениию солевых пятен и появлению большого числа ракушек.

BCcs,ca 70–105 см. Бурый, тяжелосуглинистый, резкое уменьшение количества солей, появление мелких обломков ракушек.

Cca, 105 см. Желтовато-бурый, влажный песок с обломками ракушек.

Почвы микроповышений характеризуются принципиально иным строением профиля, на них формируется специфический тип почв – зоотурбированный солонец солончаковый квазиглееватый под сантонийскополынно-лерхополынной растительностью (Endosalic Hypogypsic Gypsisol (Sodic, Siltic, Novic)). Рассмотрим морфологические свойства этих почв на примере разр. С1. В разр. С2 и С3 строение профиля имеет похожее строение, за исключением небольшой разницы в мощности горизонтов (табл. 1):

Вскипает с поверхности.

[SEL, BSN, BCAcs]tr, 0–15(25) см. Бурый с коричневым оттенком, бесструктурный, сыпучий, рыхлый, сильно перемешанный материал, опесчаненный средний суглинок, бурно вскипает от HCl, гипсовые новообразования в виде прожилок, много мелких корешков и крупных корней кустарничков диаметром до 2 см, пронизан ходами различных насекомых, в нижней части уплотняется, появляются признаки слабой чешуйчатости.

[SELca,cs,q], 10(15)–20(30) см. Надсолонцовый горизонт сохраняется фрагментарно в виде карманов, палевый, сухой, плотный, распадается на плитки, видна чешуйчатость, иногда в верхней части наблюдаются марганцевые примазки, нечеткие пятна карбонатной пропитки, скопления гипса в виде точек, ниточек, прожилок, преимущественно ориентированных вертикально, среднесуглинистый, вскипает от HCl, много тонких мелких корешков, часто в этом горизонте обнаруживается старый ход суслика, ведущий на поверхность, который оплетен корешками растений.

[BSN, BCAcs]tr, 20(30)–80 см. Перемешанная толща бурого цвета из подсолонцовых го-

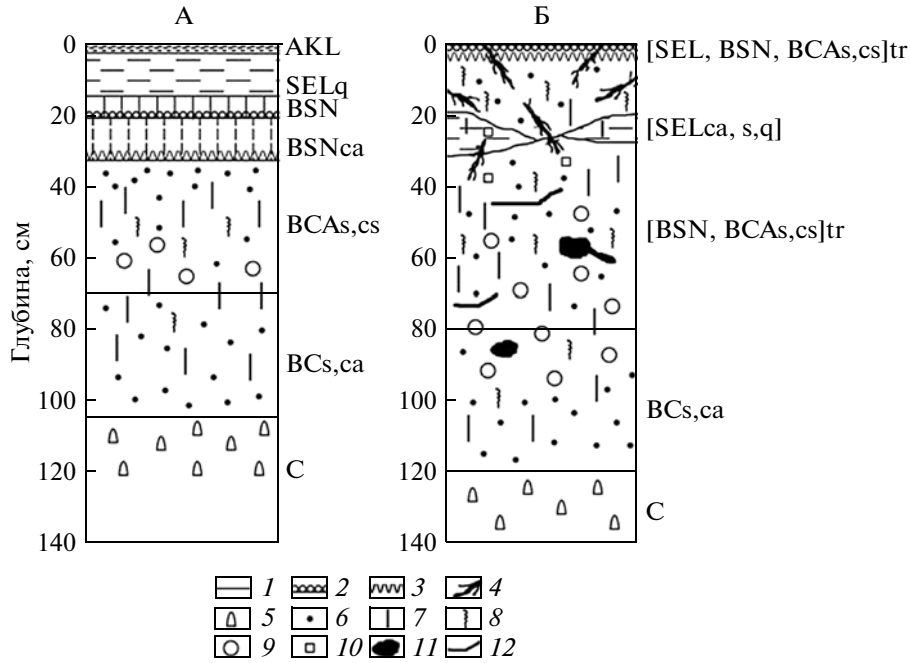



**Рис. 2.** Особенности морфологического строения фоновых (А) и зоотурбированных солонцов (Б) на первой террасе сора Хаки: *1* – границы генетических горизонтов; *2* – граница вскипания; *3* – верхняя граница появления выцветов солей; *4* – корни полукустарничков; *5* – обломки ракушек; новообразования гипса: *6* – точки; *7* – ниточки; *8* – прожилки; *9* – скопления в виде гнезд; *10* – карбонатная пропитка; *11* – камера, ход суслика; *12* – зоогенные пустоты (ходы беспозвоночных).

ризонтов с фрагментами солонцового горизонта коричневого цвета. Свежий, рыхлый, бесструктурный, местами комковато-ореховатый, уплотненный, опесчаненный средний суглинок. Толща бурно вскипает от HCl, фрагменты солонцового горизонта слабо шипят от HCl, обильные скопления солей в виде вертикально направленных ниточек, прожилок, гнезд, занимающих до 50% горизонта, небольшое количество карбонатных пропиток. В этом горизонте обычно располагаются бывшие ходы и норы суслика, заполненные рыхлым зернистым материалом, густо пронизанным мелкими корешками, хитином насекомых, растительными остатками, семенами и др., нередко в этой толще любят прокладывать себе ходы насекомые (муравьи, земляные осы, жуки и др.).

[BCs,cs], 80–140 см. Бурый, свежий, уплотненный, комковатый, опесчаненный средний суглинок, бурно вскипает от HCl, количество солей уменьшается с глубиной, встречаются мелкие корешки.

Cо, 140 см. Желтовато-бурый песок, без солевых новообразований, обломки ракушек.

Как видно из описаний, вскрытые профили почв заметно различаются по морфологическим показателям, что является следствием зоогенного воздействия. Фоновые солонцы характеризуются четко выраженными горизонтами (надсолонцовыми, солонцовыми и подсолонцовыми). В зоотурбированных солонцах вследствие сильной перерытости происходит изменение залегания генетических горизонтов, их перемешивание и практически полное разрушение структуры горизонтов (рис. 2). Материал из подсолонцового горизонта оказывается на поверхности. Надсолонцовый горизонт сохраняется частично и заметно уплотняется, в нем появляются гипсовые новообразования и карбонатная пропитка. Солонцовый горизонт выделяется только по цвету, призматическая структура его полностью разрушена, а материал перемешан с подсолонцовой толщей, в нем также присутствуют гипсовые новообразования и карбонаты в виде пропиточных пятен. Весь разрез в отличие от фоновых солонцов бурно вскипает от HCl и характеризуется присутствием солевых новообразований во всем профиле. Во всех разрезах зоотурбированных солонцов отмечаются многочисленные следы роющей деятельности позвоночных и беспозвоночных животных: ходы суслика с несколькими камерами, заполненными рыхлым зернистым материалом, включающим остатки хитина насекомых, подстилки и растительных остатков. Обычно такие камеры находились на глубине 50 и 70 см. В разрыхленной толще встречаются многочисленные ходы муравьев, а также ход земляной осы диаметром 1 см.

Описанные выше изменения в морфологии профиля касаются главным образом центральных частей микроповышений, где сосредоточена основная роющая деятельность. Из-за близкого залегания грунтовых вод жилища сусликов подвергаются подтоплению, поэтому им приходится постоянно рыть новые камеры и активно перерывать почвенную толщу, нарушая залегание генетических горизонтов. На склонах микроповышений все воздействие заключается в погребении горизонтов выбросом засоленного материала из подсолонцового горизонта. Выброс, лежащий на поверхности погребенного солонца, со временем выщелачивается от солей, его цвет постепенно светлеет, структура начинает приобретать признаки горизонтальной делимости. Погребенный надсолонцовый горизонт заметно уплотняется, материал горизонта частично вскипает от HCl, и его становится трудно отделить от материала выброса. В погребенном солонцовом горизонте появляется карбонатная пропитка, структура становится менее прочной и легко распадается на мелкие призмы. Погребенные подсолонцовые горизонты по своему строению не отличаются от таковых на фоне.

Химические свойства. Грунтовые воды на первой террасе залегают близко к поверхности (1.6 м) и характеризуются сильным сульфатно-хлоридным магниево-натриевым засолением (табл. 2). На ровных участках фона минерализация составляет 37 г/л, под микроповышением-сусликовиной – 25.4 г/л. На первой террасе водоносный горизонт представлен мелкозернистым песком-плывуном, поэтому воду удалось отобрать не во всех скважинах. Вследствие высокой минерализации грунтовых вод почвы исследуемого участка испытывают активное грунтовое засоление и характеризуются очень сильной степенью засоления.

Фоновые солонцы характеризуются хлоридно-натриевым засолением. Надсолонцовые горизонты изучаемых почв не засолены или имеют слабую степень засоления. Первый солонцовый горизонт характеризуется слабой и средней степенью засоления. Увеличение количества солей происходит во втором солонцовом горизонте, на глубине 20–40 см (табл. 3), где располагается верхняя граница капиллярной каймы (рис. 3). Хлоридно-натриевый состав солей в этом горизонте соответствует химическому составу грунтовой воды и свидетельствует об активном грунтовом засолении. Сумма токсичных солей в этом горизонте максимальна и составляет 0.8–1.1%, степень засоления сильная и очень сильная. Глубже в подсолонцовом горизонте, где морфологически выражены многочисленные аккумуляции гипса, на глубине 40–60 см в разр. Ф1 и Ф3 и на глубине 50–80 см в разр. Ф2 наблюдается второй максимум содержания солей. Однако состав солей здесь иной, в горизонте происходит смена химизма засоления с хлоридно-натриевого на хлоридно-кальциевое с участием гипса. Общее содержание солей в этом горизонте максимально и составляет 4% (в основном за счет содержания гипса), тогда как сумма токсичных солей уменьшается и составляет 0.7–0.9% (табл. 3). Содержание кальция и сульфат-иона в водной вытяжке на этих глубинах достигает аномально высоких значений (50 смоль(экв)/кг). На растворение сульфатов кальция влияет присутствие в почве хлори-

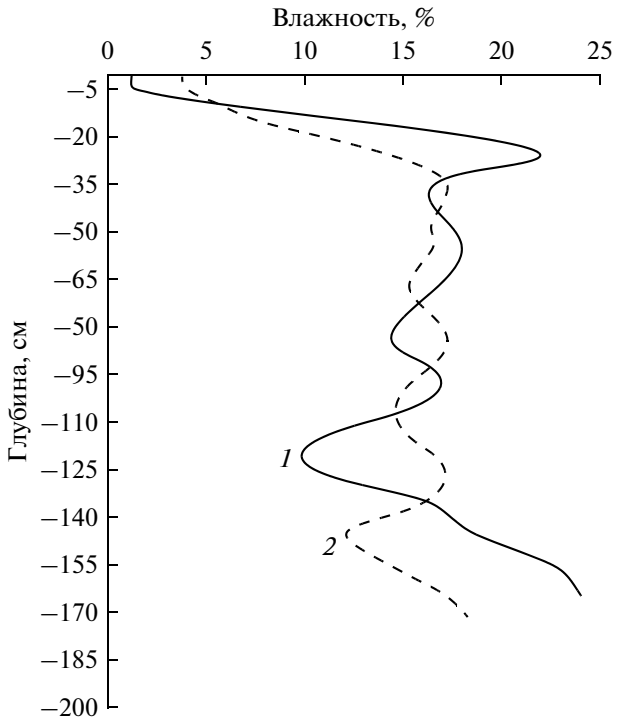



**Рис. 3.** Влажность почвы (% от веса) на ровных участках фона (*1*) и на микроповышениях-сусликовинах (*2*) (средние значения по трем скважинам).

**Таблица 2.** Состав и минерализация (моль(экв)/л) грунтовых вод под микроповышениями и ровными участками фона

| Форма рельефа | $CO_3^-$ | $HCO_3^-$ | $Cl^-$ | $SO_4^{2-}$ | $Ca^{2+}$ | $Mg^{2+}$ | $Na^+$ | Сумма солей, г/л |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ровная поверхность | 12.0 | 47.4 | 435.4 | 118.0 | 58.5 | 120.0 | 434.3 | 36.9 |
| Микроповышение | 0 | 15.4 | 268.0 | 137.0 | 128.5 | 80 | 211.9 | 25.4 |

**Таблица 3.** Состав водной вытяжки в почвах первой террасы сора Хаки (средние значения из трех повторностей ± доверительный интервал при $P = 0.8$)

| Горизонт, мощность, см | Глубина взятия образца, см | $HCO_3^-$ | $Cl^-$ | $SO_4^{2-}$ | $Ca^{2+}$ | $Mg^{2+}$ | $Na^+$ | Сумма токсичных солей | Сумма солей |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | смоль(экв)/кг почвы | | | | | | % | |
| Солонец светлый средний солончаковый квазиглеевый | | | | | | | | | |
| AKL/SEL, 0–12 | 0–10 | 0.40 ± 0.11 | 0.91 ± 0.62 | 0.04 ± 0.05 | 0.17 ± 0.10 | Следы | 1.18 ± 0.49 | 0.08 ± 0.05 | 0.12 ± 0.04 |
| BSN, 12–18 | 10–20 | 0.88 ± 0.24 | 7.65 ± 3.87 | 0.17 ± 0.13 | 0.17 ± 0.10 | » | 8.54 ± 4.25 | 0.48 ± 0.23 | 0.57 ± 0.22 |
| BSNca, 18–28 | 20–30 | 0.77 ± 0.16 | 16.15 ± 0.69 | 7.02 ± 7.09 | 7.28 ± 5.86 | 1.52 ± 1.36 | 15.14 ± 0.41 | 1.02 ± 0.07 | 1.51 ± 0.45 |
| BCAcs, 28–70 | 30–40 | 0.40 ± 0.06 | 13.76 ± 0.57 | 9.45 ± 3.33 | 10.40 ± 3.51 | 2.64 ± 1.63 | 10.56 ± 1.70 | 0.81 ± 0.09 | 1.49 ± 0.22 |
| | 40–50 | 0.42 ± 0.10 | 12.63 ± 0.64 | 40.1 ± 20.9 | 40.0 ± 20.7 | 1.56 ± 1.22 | 11.66 ± 1.94 | 0.78 ± 0.06 | 3.53 ± 1.33 |
| | 50–60 | 0.37 ± 0.04 | 12.03 ± 0.76 | 50.2 ± 3.01 | 48.3 ± 4.5 | 6.85 ± 6.70 | 7.46 ± 2.02 | 0.93 ± 0.35 | 4.12 ± 0.20 |
| | 60–70 | 0.42 ± 0.05 | 11.40 ± 0.53 | 13.8 ± 12.4 | 17.8 ± 16.0 | 0.95 ± 0.80 | 6.83 ± 3.77 | 0.63 ± 0.13 | 1.66 ± 0.76 |
| BCcs,ca 70–105 | 70–80 | 0.50 ± 0.00 | 10.06 ± 0.40 | 14.35 ± 15.3 | 18.1 ± 19.1 | 0.26 ± 0.29 | 6.54 ± 3.64 | 0.53 ± 0.09 | 1.63 ± 0.96 |
| | 80–90 | 0.60 ± 0.00 | 13.04 ± 1.01 | 0.56 ± 0.10 | 0.61 ± 0.26 | 0.78 ± 0.61 | 12.81 ± 1.04 | 0.78 ± 0.06 | 0.88 ± 0.07 |
| | 90–100 | 0.63 ± 0.04 | 10.06 ± 2.15 | 0.56 ± 0.27 | 0.69 ± 0.52 | 0.35 ± 0.19 | 10.22 ± 1.72 | 0.61 ± 0.11 | 0.71 ± 0.09 |
| | 100–110 | 0.63 ± 0.07 | 8.55 ± 0.75 | 0.48 ± 0.18 | 0.61 ± 0.35 | 0.17 ± 0.19 | 8.88 ± 0.80 | 0.54 ± 0.06 | 0.62 ± 0.04 |
| C, 105–150 | 110–120 | 0.55 ± 0.03 | 3.64 ± 1.78 | 0.77 ± 0.36 | 0.26 ± 0.00 | 0.17 ± 0.10 | 4.53 ± 1.36 | 0.25 ± 0.10 | 0.34 ± 0.10 |
| | 120–130 | 0.52 ± 0.07 | 2.52 ± 0.72 | 0.09 ± 0.05 | 0.43 ± 0.10 | 0.17 ± 0.10 | 2.51 ± 0.99 | 0.19 ± 0.04 | 0.26 ± 0.05 |
| | 130–140 | 0.42 ± 0.02 | 3.64 ± 0.87 | 0.04 ± 0.05 | 0.61 ± 0.19 | 0.26 ± 0.17 | 3.24 ± 0.63 | 0.24 ± 0.06 | 0.31 ± 0.06 |
| | 140–150 | 0.35 ± 0.12 | 4.28 ± 0.36 | 0.61 ± 0.42 | 1.13 ± 0.26 | 0.61 ± 0.10 | 3.50 ± 0.21 | 0.28 ± 0.03 | 0.38 ± 0.04 |
| Зоотурбированный солонец солончаковый квазиглеевый | | | | | | | | | |
| [SEL, BSN, BCAcs]tr, 0–15 | 0–10 | 0.35 ± 0.15 | 1.41 ± 1.35 | 30.9 ± 13.4 | 29.6 ± 11.2 | 0.26 ± 0.17 | 2.75 ± 3.00 | 0.29 ± 0.21 | 2.27 ± 0.79 |
| [SELca], 10–20 | 10–20 | 0.37 ± 0.07 | 5.79 ± 3.38 | 42.7 ± 4.51 | 43.5 ± 4.29 | 1.99 ± 0.93 | 3.34 ± 1.77 | 0.46 ± 0.07 | 3.31 ± 0.24 |
| [BSN, BCAcs]tr, 30–80 | 20–30 | 0.42 ± 0.13 | 6.00 ± 4.91 | 44.5 ± 5.35 | 40.8 ± 3.99 | 2.30 ± 1.23 | 7.85 ± 5.29 | 0.74 ± 0.38 | 3.46 ± 0.37 |
| | 30–40 | 0.40 ± 0.03 | 12.90 ± 2.70 | 52.1 ± 2.56 | 53.2 ± 4.79 | 3.68 ± 0.81 | 8.57 ± 3.75 | 0.83 ± 0.16 | 4.35 ± 0.29 |
| | 40–50 | 0.42 ± 0.04 | 17.79 ± 6.77 | 51.2 ± 3.71 | 52.8 ± 3.45 | 3.38 ± 1.61 | 13.22 ± 5.67 | 1.06 ± 0.35 | 4.57 ± 0.18 |
| | 50–60 | 0.37 ± 0.02 | 17.65 ± 5.35 | 48.7 ± 5.44 | 50.0 ± 6.82 | 3.47 ± 1.42 | 13.20 ± 6.63 | 1.09 ± 0.38 | 4.39 ± 0.19 |
| | 60–70 | 0.35 ± 0.10 | 16.70 ± 2.98 | 38.8 ± 7.79 | 40.2 ± 9.83 | 3.64 ± 0.58 | 11.98 ± 2.42 | 1.03 ± 0.16 | 3.66 ± 0.46 |
| | 70–80 | 0.40 ± 0.11 | 15.02 ± 3.18 | 46.3 ± 6.74 | 50.5 ± 8.70 | 2.60 ± 1.34 | 8.62 ± 4.74 | 0.80 ± 0.18 | 4.07 ± 0.55 |
| [BCcs,ca], 80–120 | 80–90 | 0.35 ± 0.06 | 15.76 ± 2.06 | 30.0 ± 16.5 | 36.3 ± 20.7 | 1.47 ± 1.12 | 8.36 ± 4.86 | 0.82 ± 0.17 | 3.01 ± 1.04 |
| | 90–100 | 0.38 ± 0.05 | 17.01 ± 2.85 | 37.2 ± 20.0 | 37.7 ± 20.8 | 2.77 ± 1.44 | 14.10 ± 5.17 | 1.03 ± 0.25 | 3.58 ± 1.09 |
| | 100–110 | 0.45 ± 0.13 | 10.54 ± 1.78 | 15.1 ± 12.5 | 14.21 ± 13.7 | 2.77 ± 0.49 | 9.08 ± 1.27 | 0.75 ± 0.08 | 1.71 ± 0.85 |
| | 110–120 | 0.47 ± 0.13 | 9.17 ± 1.58 | 10.0 ± 10.4 | 10.05 ± 10.7 | 1.21 ± 1.36 | 8.42 ± 0.51 | 0.61 ± 0.04 | 1.30 ± 0.70 |
| [C], 120–170 | 120–130 | 0.48 ± 0.10 | 7.27 ± 3.04 | 2.12 ± 1.65 | 1.99 ± 1.66 | 0.35 ± 0.39 | 7.62 ± 2.76 | 0.52 ± 0.16 | 0.67 ± 0.25 |
| | 130–140 | 0.38 ± 0.05 | 6.42 ± 3.55 | 6.89 ± 5.89 | 5.63 ± 5.33 | 1.56 ± 1.18 | 6.50 ± 3.23 | 0.53 ± 0.23 | 0.92 ± 0.54 |
| | 140–150 | 0.32 ± 0.02 | 4.13 ± 1.39 | 0.26 ± 0.22 | 1.65 ± 0.80 | 0.69 ± 0.35 | 2.37 ± 0.72 | 0.25 ± 0.05 | 0.33 ± 0.06 |
| | 150–160 | 0.35 ± 0.03 | 4.42 ± 1.52 | 1.13 ± 1.19 | 1.39 ± 0.54 | 0.09 ± 0.10 | 4.51 ± 1.46 | 0.34 ± 0.07 | 0.42 ± 0.08 |
| | 160–170 | 0.28 ± 0.02 | 4.66 ± 1.34 | 1.65 ± 1.50 | 1.99 ± 1.66 | 1.13 ± 0.87 | 3.56 ± 2.33 | 0.37 ± 0.11 | 0.45 ± 0.10 |

**Таблица 4.** Основные химические показатели фоновых и зоотурбированных солонцов

| Горизонт | Глубина, см | $CaCO_3$ | Гипс | С орг | $Ca^{2+}$ | $Mg^{2+}$ | $Na^+$ | Σ | Обменный Na, % | pH (1 : 2.5) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | % | | | смоль(экв)/кг почвы | | | | | |
| Солонец светлый средний солончаковый квазиглееватый (разр. Ф1) | | | | | | | | | | |
| SEL | 1.5–12 | Не опр. | Не опр. | 0.56 | 1 | 1.07 | 0.27 | 3.52 | 8 | 7.31 |
| BSN | 12–18 | » | » | 1.22 | 2.07 | 6.1 | 4.62 | 15.03 | 31 | 8.23 |
| BSNca | 18–28 | 8.32 | 0.31 | 1.24 | 1.94 | 7.13 | 5.49 | 16.62 | 33 | 8.49 |
| BCA | 28–39 | 16.87 | 0.93 | 0.36 | 1.61 | 5.83 | 2.54 | 11.31 | 22 | 8.57 |
| BCAcs | 39–70 | 11.98 | 10.9 | 0.14 | Не опр. | | | | | 8.33 |
| BCcs | 70–85 | 11.92 | 0.2 | 0.08 | » | | | | | 8.73 |
| Солонец светлый средний солончаковый квазиглееватый (разр. Ф2) | | | | | | | | | | |
| AKL | 0–6 | Не опр. | | 0.59 | 1.15 | 1.01 | 0.17 | 3.93 | 4 | 7.54 |
| SEL | 6–10 | » | | 0.59 | 0.8 | 1.1 | 0.55 | 3.82 | 14 | 8.49 |
| BSN | 10–16 | » | | 1.57 | 2.94 | 6.02 | 4.86 | 16.49 | 29 | 8.5 |
| BSNca | 16–33 | 8.65 | 0.22 | 0.70 | 2.15 | 5.39 | 3.9 | 13.29 | 29 | 8.81 |
| BCAcs | 33–60 | 6.27 | 7.38 | 0.23 | 1.65 | 5.25 | 1.93 | 9.84 | 20 | 7.8 |
| Солонец светлый средний солончаковый квазиглееватый (разр. Ф3) | | | | | | | | | | |
| AKL/SEL | 0–10 | Не опр. | | 0.59 | 1.96 | 0.8 | 0.11 | 4.15 | 3 | 8.7 |
| SEL | 10–14.5 | » | | 0.41 | 1.25 | 0.91 | 0.55 | 3.77 | 15 | 9.15 |
| BSN | 15–20 | 0.86 | Не опр. | 1.17 | 2.68 | 4.28 | 3.45 | 12.71 | 27 | 8.56 |
| BSNca | 20–30 | 4.36 | 0.27 | 0.78 | 2.49 | 4.95 | 4.51 | 13.96 | 32 | 8.72 |
| BCA | 30–37 | 8.65 | 6.42 | 0.43 | Не опр. | | | | | 8.32 |
| BCAcs | 37–50 | 7.76 | 2.04 | 0.31 | » | | | | | 8.35 |
| Зоотурбированный солонец солончаковый квазиглееватый (разр. С1) | | | | | | | | | | |
| Выброс | 5–15 | 3.77 | 2.47 | 0.91 | 4.32 | 2.15 | 0.55 | 9.41 | 6 | 8.14 |
| [SELca] | 10–20 | 3.97 | 3.53 | 0.62 | 0.64 | 4.86 | 1.58 | 8.42 | 19 | 8.57 |
| [BSN, BCAcs]tr | 30–40 | 3.65 | 7.27 | 0.53 | 0.6 | 5.04 | 1.66 | 8.59 | 19 | 8.5 |
| [BCAcs] | 40–50 | 3.65 | 12.1 | 0.37 | 0.71 | 4.6 | 1.56 | 7.9 | 20 | 8.42 |
| [BCAcs] | 50–60 | 3.16 | 8.6 | 0.47 | 0.75 | 5.52 | 1.92 | 9.31 | 21 | 8.51 |
| Зоотурбированный солонец солончаковый квазиглееватый (разр. С3) | | | | | | | | | | |
| Выброс | 0–5 | 3.16 | Не опр. | 0.71 | 4.58 | 1.89 | 0.18 | 8.72 | 2 | 8.4 |
| Выброс | 5–15 | 2.57 | » | 0.98 | 3.77 | 3.3 | 0.12 | 8.62 | 1 | 8.48 |
| [SELca] | 15–20 | 2.36 | » | 0.77 | 4.21 | 2.06 | 0.17 | 7.74 | 2 | 8.64 |
| [SELca,cs] | 20–30 | 3.77 | » | 0.58 | 4.84 | 2.7 | 0.56 | 9.58 | 6 | 8.4 |
| [BSN, BCAcs]tr | 30–45 | 4.27 | » | 0.61 | 3.13 | 5.84 | 2.3 | 12.86 | 18 | 8.41 |
| [BCAcs] | 45–60 | 5.65 | » | 0.38 | 0.9 | 3.73 | 2.83 | 8.51 | 33 | 8.38 |
| Нора | 50–60 | Не опр. | | 1.69 | Не опр. | | | | | |

стого натрия, поступающего в почву по капиллярным токам из грунтовых вод. Известно, что в высококонцентрированных растворах NaCl и $MgCl_2$ растворимость гипса увеличивается в несколько раз до 6–10 г/л [23]. В результате реакций обмена гипс переходит в сильнорастворимую соль $CaCl_2$. Этим, очевидно, объясняется чрезвычайно высокое содержание в водной вытяжке ионов кальция. Такие же аномально высокие значения кальция в водной вытяжке были получены нами методом пламенной фотометрии. Кроме того, на этих глубинах в образцах из генетических горизонтов наблюдается максимум содержания гипса и карбонатов (табл. 4). Аномально высокое содержание в водной вытяжке сульфатов кальция требует их дальнейшего изучения. Ниже по профилю химизм засоления вновь меняется на хлоридно-натриевый, количество солей постепенно убывает с глубиной, а степень засоления уменьшается до средней и слабой.

По сравнению с фоновыми солонцами зоотурбированные солонцы претерпевают значительную трансформацию солевого профиля, состав и содержание легкорастворимых солей в них существенно изменяется. В отличие от фоновых солонцов соленакоплением в них охвачена верхняя метровая толща, общая сумма солей составляет 3–4.5%, содержание токсичных солей – 0.7–1.1% (табл. 3). Сильная и очень сильная степень засоления наблюдается практически с поверхности. Зоотурбированные солонцы характеризуются чередованием хлоридного и сульфатно-хлоридного засоления с участием гипса, среди катионов в них преобладает кальциевое и натриево-кальциевое засоление. Во втором метре, где суглинок сменяется песком, количество солей уменьшается, химизм засоления меняется на хлоридно-натриевый. Преобладающие в составе солей сульфаты кальция, так же как и на фоне, характеризуются чрезвычайно высокими значениями (~50 смоль(экв)/кг).

Сравнительный анализ данных солевого состояния фоновых и зоотурбированных солонцов был затруднен вследствие варьирования содержания солей – по некоторым показателям доверительные интервалы приближаются к значениям средних (табл. 5). В фоновых солонцах это связано с разной глубиной залегания максимума солей гипса (в разр. Ф1 и Ф3 на глубине 40–60 см, в разр. Ф2 на глубине 50–80 см), в зоотурбированных солонцах с неодинаковой высотой холмика, что несколько затруднило их статистическую обработку. Однако полученные данные и рассчитанные доверительные интервалы при уровне вероятности $P = 0.8$ дали основание сделать вывод о достоверном изменении содержания и состава солей в зоотурбированных солонцах по сравнению с фоновыми (табл. 5). По сравнению с фоновыми в зоотурбированных солонцах в верхней метровой толще произошло увеличение в два раза общего запаса водорастворимых солей (46.4 вместо 24.5 кг/м$^2$ на контроле, с вероятностью $P =$ 0.8). Достоверное увеличение запасов солей произошло в верхних 40 см и на глубине 70–100 см в основном за счет увеличения запасов кальция и сульфатов. Также произошло достоверное увеличение запасов магния в верхних 20 см, на глубине 60–70 и 90–100 см. Обогащение гипсом верхних слоев почвенного профиля произошло за счет выноса на поверхность гипсоносного карбонатного материала из подсолонцовых горизонтов, разрушения верхних горизонтов и их перемешивания с засоленной подсолонцовой толщей. По сравнению с фоном в зоотурбированных солонцах в верхних 40 см произошло достоверное уменьшение запасов хлоридов и гидрокарбонатов, что свидетельствует о некотором рассолении верхних горизонтов зоотурбированных солонцов. Однако вследствие небольшой глубины промачивания соли вымываются неглубоко и накапливаются в подсолонцовых горизонтах, где наблюдается тенденция к их увеличению. Изменение запасов солей других ионов достоверно не различается.

Поступление гипса на поверхность и механическое разрушение солонцового горизонта животными в зоотурбированных солонцах способствуют некоторому рассолению почвенной толщи. Однако содержание токсичных солей в почвенном профиле остается довольно высоким и достоверно не отличается от фона. То есть значительного рассоления, как можно было бы ожидать, в зоотурбированных солонцах не происходит, наблюдается лишь некоторое уменьшение содержания хлоридов в верхней части профиля. На микроповышениях по сравнению с ровной поверхностью подтягивание грунтовой воды происходит более активно вследствие увеличения физического испарения за счет выпуклой формы [15, 18, 24]. Испарение влаги в верхних горизонтах почвенного профиля приводит к аккумуляции здесь легкорастворимых солей. Иссушению почв также способствует селящаяся на сусликовинах растительность, отличающаяся устойчивостью к засолению и мощной корневой системой [2]. Вследствие этого, несмотря на увеличение запасов гипса, в почвах продолжают накапливаться токсичные соли. Очевидно, в условиях близкого залегания сильноминерализованных грунтовых вод и недостатка атмосферной влаги, процесс зоогенной мелиорации на микроповышениях происходит не так активно, как можно было бы ожидать, и является, скорее всего, обратимым явлением. Со временем по мере выщелачивания гипса процесс рассоления сменится процессами вторичного засоления.

Особенностью исследуемых фоновых почв является преобладание обменного магния в ППК (30–53%) при достаточно высокой доли натрия – до 15% в надсолонцовых горизонтах и до 33% в солонцовых горизонтах (табл. 4). Высокое содержание обменного магния в ППК связано с высоким содержанием магния в грунтовых водах (табл. 2), а также с исходной высокой магнезиальностью грунтов. В фоновых солонцах максимальная сумма обменных катионов наблюдается в солонцовых горизонтах и составляет 12–16 смоль(экв)/кг, что связано с высоким содержанием гумуса и физической глины в солонцовом горизонте. По содержанию обменного натрия в солонцовом горизонте (>25% от суммы обменных катионов) фоновые солонцы относятся к многонатриевым.

В зоотурбированных солонцах по сравнению с фоновыми солонцами сумма обменных катионов примерно одинакова во всем профиле и составляет 8–9.5 смоль(экв)/кг. Перемешивание сусликами почвы, очевидно, привело к усреднению суммы обменных катионов по всему профилю. В выбросе среди обменных катионов преобладает

**Таблица 5.** Запасы солей в почвах первой террасы сора Хаки (средние значения из трех повторностей ± доверительный интервал при $P = 0.8$)

| Глубина взятия образца, см | $HCO_3^-$ | $Cl^-$ | $SO_4^{2-}$ | $Ca^{2+}$ | $Mg^{2+}$ | $Na^+$ | Сумма токсичных солей | Сумма солей |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | смоль(экв)/м$^2$ | | | | | | кг/м$^2$ | |
| Солонец светлый средний солончаковый квазиглеевый | | | | | | | | |
| 0–10 | 0.57 ± 0.16 | 1.30 ± 0.88 | 0.06 ± 0.07 | 0.25 ± 0.14 | 0.00 ± 0.00 | 1.68 ± 0.69 | 0.11 ± 0.07 | 0.18 ± 0.06 |
| 10–20 | 1.33 ± 0.37 | 11.48 ± 5.81 | 0.26 ± 0.19 | 0.26 ± 0.15 | 0.00 ± 0.00 | 12.80 ± 6.38 | 0.72 ± 0.34 | 0.85 ± 0.37 |
| 20–30 | 1.13 ± 0.24 | 23.74 ± 1.01 | 10.32 ± 10.42 | 10.70 ± 8.61 | 2.23 ± 1.99 | 22.26 ± 0.61 | 1.49 ± 0.10 | 2.20 ± 0.72 |
| 30–40 | 0.65 ± 0.11 | 22.29 ± 0.92 | 15.30 ± 5.40 | 16.85 ± 5.69 | 4.28 ± 2.64 | 17.11 ± 2.75 | 1.31 ± 0.14 | 2.34 ± 0.46 |
| 40–50 | 0.64 ± 0.16 | 19.45 ± 0.99 | 61.80 ± 32.18 | 61.53 ± 31.90 | 2.40 ± 1.87 | 17.96 ± 2.99 | 1.21 ± 0.09 | 5.39 ± 2.25 |
| 50–60 | 0.56 ± 0.06 | 18.29 ± 1.15 | 76.27 ± 4.58 | 73.38 ± 6.82 | 10.41 ± 10.19 | 11.34 ± 3.08 | 1.41 ± 0.53 | 6.13 ± 0.47 |
| 60–70 | 0.65 ± 0.08 | 17.90 ± 0.83 | 21.70 ± 19.47 | 28.03 ± 25.09 | 1.50 ± 1.25 | 10.73 ± 5.92 | 0.99 ± 0.21 | 2.45 ± 1.10 |
| 70–80 | 0.83 ± 0.00 | 16.71 ± 0.66 | 23.82 ± 25.44 | 30.07 ± 31.64 | 0.43 ± 0.49 | 10.85 ± 6.04 | 0.87 ± 0.14 | 2.42 ± 1.40 |
| 80–90 | 1.03 ± 0.00 | 22.29 ± 1.73 | 0.96 ± 0.17 | 1.04 ± 0.44 | 1.33 ± 1.04 | 21.91 ± 1.78 | 1.33 ± 0.11 | 1.41 ± 0.14 |
| 90–100 | 1.01 ± 0.06 | 16.00 ± 3.42 | 0.90 ± 0.43 | 1.10 ± 0.82 | 0.55 ± 0.31 | 16.25 ± 2.73 | 0.97 ± 0.17 | 1.10 ± 0.17 |
| 0–50 | 4.31 ± 0.42 | 78.26 ± 7.70 | 87.74 ± 43.39 | 89.58 ± 42.62 | 8.91 ± 6.34 | 71.81 ± 6.17 | 4.84 ± 0.49 | 10.96 ± 3.48 |
| 50–100 | 4.07 ± 0.16 | 91.19 ± 4.05 | 123.65 ± 40.81 | 133.61 ± 59.77 | 14.22 ± 8.15 | 71.08 ± 15.19 | 5.57 ± 0.79 | 13.52 ± 1.91 |
| 0–100 | 8.38 ± 0.50 | 169.45 ± 10.60 | 211.39 ± 11.88 | 223.20 ± 20.06 | 23.13 ± 8.32 | 142.89 ± 19.90 | 10.41 ± 1.21 | 24.47 ± 1.72 |
| Зоотурбированый солонец солончаковый квазиглеевый | | | | | | | | |
| 0–10 | 0.40 ± 0.17 | 1.62 ± 1.55 | 35.53 ± 15.38↑ | 34.09 ± 12.84↑ | 0.30 ± 0.19↑ | 3.17 ± 3.45 | 0.33 ± 0.24 | 2.61 ± 0.97↑ |
| 10–20 | 0.44 ± 0.08↓* | 6.89 ± 4.03 | 50.79 ± 5.37↑ | 51.77 ± 5.11↑ | 2.37 ± 1.11↑ | 3.97 ± 2.11 | 0.55 ± 0.08 | 3.94 ± 0.31↑ |
| 20–30 | 0.53 ± 0.17↓ | 7.68 ± 6.28↓ | 56.96 ± 6.85↑ | 52.19 ± 5.11↑ | 2.94 ± 1.57 | 10.04 ± 6.77 | 0.95 ± 0.48 | 4.42 ± 0.51↑ |
| 30–40 | 0.46 ± 0.04 | 14.96 ± 3.14↓ | 60.47 ± 2.97↑ | 61.68 ± 5.55↑ | 4.27 ± 0.94 | 9.94 ± 4.35 | 0.96 ± 0.19 | 5.04 ± 0.37↑ |
| 40–50 | 0.51 ± 0.05 | 21.88 ± 8.32 | 62.95 ± 4.57 | 64.92 ± 4.24 | 4.16 ± 1.98 | 16.26 ± 6.97 | 1.31 ± 0.44 | 5.62 ± 0.23 |
| 50–60 | 0.47 ± 0.02 | 22.59 ± 6.85 | 62.29 ± 6.96 | 64.01 ± 8.72 | 4.44 ± 1.81 | 16.90 ± 8.49 | 1.39 ± 0.49 | 5.62 ± 0.26 |
| 60–70 | 0.43 ± 0.12 | 20.37 ± 3.63 | 47.32 ± 9.51 | 49.06 ± 11.99 | 4.44 ± 0.71↑ | 14.61 ± 2.95 | 1.26 ± 0.20 | 4.46 ± 0.60 |
| 70–80 | 0.55 ± 0.16↓ | 20.73 ± 4.39 | 63.93 ± 9.31 | 69.73 ± 12.01 | 3.59 ± 1.85 | 11.90 ± 6.55 | 1.11 ± 0.26 | 5.62 ± 0.82↑ |
| 80–90 | 0.51 ± 0.08↓ | 22.86 ± 2.98 | 43.54 ± 23.87 | 52.65 ± 30.04 | 2.14 ± 1.63 | 12.12 ± 7.05 | 1.19 ± 0.25 | 4.36 ± 1.62↑ |
| 90–100 | 0.53 ± 0.07↓ | 23.31 ± 3.91 | 50.94 ± 27.42 | 51.65 ± 28.48 | 3.80 ± 1.97↑ | 19.32 ± 7.09 | 1.41 ± 0.34 | 4.91 ± 1.61↑ |
| 0–50 | 2.35 ± 0.45↓ | 53.02 ± 22.68 | 266.71 ± 23.43↑ | 264.65 ± 16.34↑ | 14.04 ± 4.57 | 43.39 ± 18.18 | 4.10 ± 1.15 | 21.64 ± 0.51↑ |
| 50–100 | 2.48 ± 0.38↓ | 109.86 ± 17.41 | 268.01 ± 62.48 | 287.10 ± 79.58 | 18.40 ± 6.80 | 74.85 ± 27.49 | 6.36 ± 1.27 | 24.97 ± 4.26↑ |
| 0–100 | 4.83 ± 0.68↓ | 162.88 ± 39.12 | 534.72 ± 52.40↑ | 551.75 ± 91.62↑ | 32.44 ± 11.35 | 118.23 ± 45.47 | 10.46 ± 2.38 | 46.61 ± 3.78↑ |

* Стрелками отмечено значимое при $P = 0.8$ увеличение (↑)/уменьшение (↓) запасов солей и отдельных ионов по сравнению с фоновыми солонцами.

кальций (46–53%). Со временем выброшенный на поверхность карбонатный материал вымывается из выброса в нижние горизонты и вытесняет натрий из ППК, но вследствие малой растворимости карбонатов и небольшой глубине промачивания этот процесс ограничен. Содержание обменного натрия в материале выброса и верхних погребенных горизонтах низкое, что связано с его вытеснением из ППК кальцием, с глубиной доля его в ППК постепенно возрастает.

В фоновых солонцах верхняя граница вскипания отмечается на стыке первого и второго солонцового горизонтов (на глубине ~23 см). Максимум содержания карбонатов (8–16%) расположен на глубине 30–50 см (в верхней части гор. BCA). В зоотурбированных солонцах карбонаты присутствуют во всем профиле, их содержание составляет 3–5% (табл. 4). Равномерное распределение карбонатов, вероятно, связано с сильной перемешанностью горизонтов. Вынесенный на поверхность с глубины карбонатный материал постепенно выщелачивается в более глубокие горизонты, а также разносится с поверхностным стоком на окружающие территории. Как показали испытания соляной кислотой, карбонаты, поступившие вместе с выбросом на поверхность почвы, выносятся за пределы холмика на расстояние до 1 м. Если учесть, что средний диаметр сусликовин составляет 2 м, то, следовательно, материал, поступающий на одну сусликовину распределяется на площади не менее 12.5 м$^2$. Таким образом, зона воздействия вынесенного на поверхность карбонатного материала не ограничивается только самой сусликовиной, но распространяется на ее прилегающие территории.

В фоновых солонцах максимальное содержание гипса наблюдается в подсолонцовом горизонте и достигает значительных величин (6–10%). В зоотурбированных солонцах гипс, так же как и карбонаты, содержится во всем профиле. Его содержание постепенно увеличивается с глубиной от 2.5 до 12%. При отсутствии поступления на поверхность засоленного гипсоносного материала гипс постепенно вымывается в более глубокие горизонты и частично разносится с боковым стоком. Как более подвижный, чем карбонаты он быстрее вымывается из почвенного профиля.

Фоновые солонцы характеризуются щелочной реакцией, которая изменяется от слабощелочной в надсолонцовых горизонтах (7.5) до сильнощелочной (8.7) в солонцовых и подсолонцовых горизонтах (табл. 4). Зоотурбированные солонцы характеризуются высокими значениями pH по всему профилю, что связано с выносом на поверхность карбонатного материала, имеющего высокие значения pH, и подщелачивания верхних горизонтов.

Содержание органического вещества в исследуемых почвах довольно низкое (табл. 4). Однако его распределение по профилю в сравниваемых почвах различается. В фоновых солонцах максимальное содержание органического вещества наблюдается в солонцовых горизонтах (1.2–1.5%). Увеличение содержания органического вещества в солонцовом горизонте обусловлено повышенной растворимостью и потечностью гумуса в щелочных условиях. Гумус мигрирует из надсолонцового горизонта вместе с илистыми частицами, что доказывается наличием глинисто-гумусовых кутан на гранях структурных отдельностей в солонцовом горизонте. Ниже солонцового горизонта наблюдается резкое уменьшение содержания органического вещества, которое связано с уменьшением распространения корней с глубиной.

В зоотурбированных солонцах распределение органического вещества более плавное, оно равномерно убывает с глубиной. В перерытых зверьками почвах масса корней с глубиной уменьшается более плавно, чем в не перерытых. Это подтверждается морфологическим наблюдениями, которые показали, что корни растений, как основные, так и придаточные, проникают в глубокие горизонты преимущественно по ходам землероев [9]. Кроме того, роющая деятельность влияет на профильное распределение органического вещества путем привноса зверьками органического вещества (растительной подстилки, экскрементов, остатков пищи и др.) в глубинные горизонты.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нивелирная съемка микрорельефа типичного участка первой террасы сора Хаки позволила показать, что все микроповышения связаны с роющей деятельностью малого суслика и занимают 3% от ключевого участка. Микроповышения представляют собой одиночные сусликовины округлой формы и характеризуются небольшими размерами от 1.5 до 3 м. Предполагаем, что современные условия (близкое залегание высокоминерализованных грунтовых вод, бедность растительного покрова) не способствуют возникновению здесь длительных устойчивых поселений. Вследствие малой интенсивности роющей деятельности и локального распространения воздействие ее на формирование микрорельефа и почв незначительно. Сравнительный анализ проведенных исследований данной террасы со второй террасой [27], находящейся на более высоких гипсометрических отметках (–5 м) позволяет считать, что с понижением базиса эрозии и увеличением возраста территории плотность распространения сусликовин возрастает, а зона их воздействия увеличивается.

Изучение морфологических и химических свойств почв первой террасы сора Хаки позволи-

ло установить особенности их строения и химизма засоления. Изученная первая терраса, территория которой имеет возраст 10.5–12.7 тыс. лет, характеризуется однородностью. Появление первичной дифференциации почвенно-растительного покрова связано с появлением микроповышений. Почвенный покров представлен преимущественно солонцами средними светлыми солончаковыми квазиглеевыми под лебедово-сантонийскополынной растительностью (Gypsic Salic Solonetz (Albic, Ruptic, Oxiaquic, Siltic)). Вследствие близкого залегания грунтовых вод (1.6 м) на первой террасе во всех изученных разрезах наблюдались признаки повышенного увлажнения в виде небольших пятен ожелезнения и марганцовых точек. Профиль изученных фоновых солонцов представлен четко выраженными горизонтами, а строение горизонтов типично для солонцов. В отличие от фоновых солонцов зоотурбированные солонцы (Endosalic Hypogypsic Gypsisol (Sodic, Siltic, Novic)) характеризуются изменением залегания генетических горизонтов, их перемешиванием и практически полным разрушением структуры горизонтов. Из-за близкого залегания грунтовых вод жилища сусликов часто подвергаются затоплению, поэтому они вынуждены рыть новые камеры, активно перерывая почвенную толщу. Вследствие сильной перерытости и выброса на поверхность карбонатного засоленного материала происходит повышение границы вскипания и появление новообразований гипса и карбонатной пропитки в верхних горизонтах.

Установлены особенности засоления (глубина и химизм) почв и грунтовых вод. Солонцы изученной территории относятся к солончаковым (то есть верхняя граница солевого горизонта расположена в слое 0–30 см) и характеризуются хлоридно-натриевым засолением. Первый максимум солей приурочен к верхней границе капиллярной каймы, и химизм засоления совпадает с химизмом грунтовых вод. Под ним располагается второй максимум солей, характеризующийся сменой химизма засоления с хлоридно-натриевого на хлоридно-кальциевый с участием гипса. Смена химизма засоления обусловлена прохождением капиллярных токов через гипсоносные горизонты, в которых под влиянием хлоридов натрия увеличивается растворимость.

В зоотурбированных солонцах по сравнению с фоновыми солонцами происходит смена химизма засоления. Они характеризуются чередованием хлоридного и сульфатно-хлоридного засоления с участием гипса. Засоление по катионам кальциевое и натриево-кальциевое. В них за исключением материала выброса преобладает сильная и очень сильная степень засоления.

По сравнению с фоновыми солонцами зоотурбированные солонцы характеризуются достоверным увеличением запаса легкорастворимых солей, однако общее увеличение запасов солей по водной вытяжке произошло в основном за счет накопления гипса. В верхних горизонтах зоотурбированных солонцов по сравнению с фоновыми наблюдается достоверное уменьшение запасов хлоридов и гидрокарбонатов, однако глубже содержание токсичных солей достоверно не различается с фоном. В условиях дефицита влаги и близкого залегания сильноминерализованных грунтовых вод процесс зоогенной мелиорации ограничен и распространяется на небольшую глубину. В будущем, скорее всего, процессы рассоления сменятся процессами вторичного засоления.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Абатуров Б.Д.* Почвообразующая роль животных в биосфере // Биосфера и почва. М.: Наука, 1976. С. 53–69.
2. *Абатуров Б.Д.* Формирование микрорельефа и комплексного почвенного покрова в полупустыне северного Прикаспия как результат жизнедеятельности малого суслика // Млекопитающие в наземных экосистемах. М.: Наука, 1985. С. 224–249.
3. *Андрющенко О.Н., Большаков А.Ф., Будина М.П., Долгова Л.С., Медведев В.П., Носин В.А., Трушковский А.А., Фридланд В.М.* Северо-западный бессточный округ // Почвенное районирование Прикаспийской низменности и перспективы ее сельскохозяйственного использования. М., 1977. С. 37–53.
4. *Аринушкина Е.В.* Руководство по химическому анализу почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1961. 491 с.
5. *Бируля Н.Б.* О природе факторов ограничивающих численность малого суслика в ковыльных степях // Зоол. журн. 1941. Т. 20. Вып. 1. С. 135–153.
6. *Бируля Н.Б.* Экологические закономерности распределения малого суслика (*Citellus pygmaeus* Pall.) в пространстве // Сб. НИИ зоологии. М.: Биомедгиз, 1936. Т. 3. С. 111–143.
7. *Будина Л.П.* Лугово-бурые полупустынные // Генезис и классификация полупустынных почв. М.: Наука, 1966. С. 59–72.
8. *Будина Л.П., Медведев В.П.* Бурые полупустынные почвы // Генезис и классификация полупустынных почв. М.: Наука, 1966. С. 23–58.
9. *Быков А.В., Шабанова Н.П., Лебедева (Верба) М.П.* Биологический фактор в формировании органического вещества солонцов глинистой полупустыни Волго-Уральского междуречья // Эколого-биологические проблемы бассейна Каспийского моря и водоемов внутреннего стока Евразии (г. Астрахань, 25–30 апреля 2008 г.). Мат-лы X межд. научн. конф., посвященной 450-летию Астрахани. Астрахань, 2008. С. 142–143.
10. *Варшавский С.Н., Лавровский А.А., Шилов М.Н.* Колебания уровня Каспийского моря изменение ареала малого суслика в голоцене // Колебания увлажненности Арало-Каспийского региона в голоцене. М.: Наука, 1980. С. 163–169.

11. *Воробьева Л.А.* Химический анализ почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1998. 272 с.
12. *Гедройц К.К.* Избранные сочинения. М.: ГИСХЛ, 1955. Т. 1. 415 с.
13. *Дмитриев Е.А.* Математическая статистика в почвоведении. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1995. 320 с.
14. *Доскач А.Г.* Природные условия южной части полупустыни // Генезис и классификация полупустынных почв. М.: Наука, 1966. С. 5–22.
15. *Егоров В.В.* Солевые аномалии в профиле солонцов и их причина // Почвоведение. 1967. № 5. С. 108–114.
16. *Иванова Е.Н., Будина Л.П., Медведев В.П., Пачикина Л.И., Фридланд В.М.* Солонцы // Генезис и классификация полупустынных почв. М.: Наука, 1966. С. 73–116.
17. Засоленные почвы России. М.: ИКЦ Академкнига, 2006. 854 с.
18. *Зимовец А.Б.* О происхождении, накоплении и перераспределении солей в комплексных почвах Прикаспийской низменности // Почвоведение. 1970. № 5. С. 12–26.
19. Классификация и диагностика почв СССР. М.: Наука, 1977. 224 с.
20. *Ковда В.А.* Почвы Прикаспийской низменности. М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1950.
21. *Кучерук В.В.* Травоядные млекопитающие в аридных экосистемах внетропической Евразии // Млекопитающие в наземных экосистемах. М.: Наука, 1985. С. 166–223.
22. Полевой определитель почв России. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева РАСХН, 2008. 182 с.
23. *Понизовский А.А., Пинский Д.Л., Воробьева Л.А.* Химические процессы и равновесие в почвах. Учеб. Пособие. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1986. 102 с.
24. *Роде А.А.* К вопросу о происхождении микрорельефа Прикаспийской низменности // Вопросы географии. 1953. Сб. 33. С. 249–260.
25. *Роде А.А.* Методы изучения водного режима почв. М.: Изд-во АН СССР, 1969. 244 с.
26. *Рычагов Г.И.* Плейстоценовая история Каспийского моря. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1997. 268 с.
27. *Шабанова Н.П., Лебедева М.П., Быков А.В.* Морфологические и химические свойства почв лугово-полупустынного комплекса террасы сора Хаки Боткульско-Хакской депрессии Прикаспийской низменности // Почвоведение. 2010. № 3. С. 282–292.
28. *Collins S.L., Barber S.C.* Effects of disturbance on diversity in mixed-grass prairie // Vegetatio. 1986. V. 64. № 2–3. P. 87–94.
29. *Cox G.M.* Form and dispersion of Mima-mounds in relation to slope steepness and aspect of Columbia plateau // Great Basin Naturalist. 1990. V. 50 (1). P. 21–31.

ПОЧВОВЕДЕНИЕ, 2014, № 3, с. 273–282

ХИМИЯ ПОЧВ

УДК 631.41:631.453

# БИОГЕОХИМИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПЕРЕУВЛАЖНЕННЫХ ПОЧВАХ (АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР)

**© 2014 г. Ю. Н. Водяницкий, И. О. Плеханова**

*Факультет почвоведения МГУ им. М.В. Ломоносова, 129234, Москва, Ленинские горы, 1*

*e-mail: yu.vodyan@mail.ru*

Поступила в редакцию 09.01.2013 г.

Биогеохимическое поведение тяжелых металлов в загрязненных переувлажненных почвах зависит от степени развития редукции: умеренной или сильной. При умеренной биогенной редукции хрома образуются малорастворимые соединения, что уменьшает его доступность растениям и предотвращает попадание в поверхностные и грунтовые воды. Создание искусственных барьеров для закрепления хрома на загрязненных участках основано на стимуляции природных металл-редуцирующих бактерий. Металлоид с переменной валентностью – мышьяк – при умеренной биогенной редукции мобилизуется. Подвижность тяжелых металлов-сидерофилов с постоянной валентностью в условиях умеренной редукции возрастает за счет растворения (гидр)оксидов железа, как носителей этих металлов. Исключение составляет цинк, способный входить в решетку новообразованного гетита. Глубокие восстановительные процессы в органогенных переувлажненных и затапливаемых почвах (обычно обогащенных серой) ведут к образованию малорастворимых сульфидов тяжелых элементов с переменной валентностью (As) и с постоянной: Cu, Ni, Zn, Pb. При изменении водного режима переувлажненных почв, их осушении, сульфиды тяжелых металлов окисляются, а ранее закрепленные металлы – мобилизуются.

*Ключевые слова:* биогеохимия, тяжелые металлы, переувлажненные почвы, редокс-реакции.

**DOI:** 10.7868/S0032180X14030125

## ВВЕДЕНИЕ

Один из важнейших факторов среды, влияющих на химическое состояние тяжелых металлов в почвах – гидрологический режим. Переувлажнение – естественное состояние многих почв гумидных регионов. Оно характерно также для маршей и ветлендов, распространенных в разных климатических зонах. В почвах, обогащенных органическим веществом, в условиях переувлажнения развиваются восстановительные процессы, влияющие на поведение тяжелых металлов-сидерофилов. Тяжелые элементы с переменной валентностью (Cr, As) непосредственно реагируют на уменьшение редокс-потенциала (Eh) в переувлаженнной почве [6, 37]. Металлы с постоянной валентностью (Co, Ni, Cu, Pb , Zn) реагируют опосредованно, за счет редукции (гидр)оксидов железа, как носителя тяжелых металлов [8–10]. При умеренном уменьшении Eh подвижность тяжелых металлов возрастает [8–11]. Но очень сильная редукция и обилие серы в почве приводят к другому результату – образованию нерастворимых сульфидов тяжелых металлов [69, 78, 94]. Изменение физико-химических и химических параметров среды определяют характер растворения тяжелых металлов в переувлажненных почвах [21, 22, 86]. Поведение металлов семейства железа определяется условиями увлажнения почв, интенсивностью развития восстановительных процессов и состоянием соединений Fe как основных сорбционных комплексов, которыми закрепляются тяжелые металлы.

Главную роль в геохимии тяжелых металлов играет автохтонная микробная активность [14, 34, 43, 54, 57, 87]. Роль бактерий разнообразна. Одни из них катализируют окисление сульфидов металлов [46, 61, 83]. Некоторые из них, например, *Thiobacililus thiooxidans* окисляют сульфиды металлов в аэробной среде, способствуя подкислению и высвобождению металлов, особенно в кислых дренажных водах [85]. Другая группа микроорганизмов участвует в противоположном процессе – редукции сульфатов в сульфиды, что ведет к осаждению металлов в “сильно” восстановительных условиях [57].

Бактериальная редукция (гидр)оксидов железа [15, 67] увеличивает подвижность ассоциированных с ними тяжелых металлов. Лучше всего изучены бактерии, вызывающие диссимиляционное восстановление железа. Эта группа бактерий

очень неоднородна как в филогенетическом, так и метаболическом отношениях; общий их признак – способность окислять органическое вещество сопряженно с восстановлением $Fe^{3+}$. Кроме железа, эти бактерии переводят в осадок металлы с переменной валентностью [7, 31].

Соединения железа выступают как носители обширной группы элементов-сидерофилов, среди которых есть и тяжелые металлы. Понять их биогеохимию без знания свойств железа в переувлажненных почвах просто невозможно. Недаром многочисленные работы по биогеохимии тяжелых металлов включают исследования биогеохимии железа [8, 27–29]. Сложная картина поведения этих металлов в переувлажненных почвах требует детального анализа.

Цель обзора: охарактеризовать современное состояние исследований по биогеохимии тяжелых металлов в переувлажненных загрязненных почвах. В работе будет рассмотрена роль микроорганизмов в развитии “умеренной” и “сильной” биогенной редукции металлов.

## УМЕРЕННАЯ БИОГЕННАЯ РЕДУКЦИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ С ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТЬЮ

Биогенную редукцию мы рассмотрим на примере хрома, а также металлоида – мышьяка.

Для биогеохимических систем характерна комбинация биологических и химических реакций. Например, диссимиляционные железоредуцирующие бактерии восстанавливают (гидр)оксиды железа, после чего перешедшее в раствор биогенное Fe(II) химически реагирует с тяжелыми элементами с переменной валентностью: мышьяком [30] и хромом [36, 37].

Диссимиляционные железоредуцирующие бактерии используют окисленные металлы (хром) и окисленный металлоид мышьяк как акцепторы электронов. Поэтому на моделях изучают влияние бактерий на тяжелые элементы с переменной валентностью, а комплексное влияние бактерий на (гидр)оксиды железа и тяжелые металлы исследуют в лабораторных и полевых условиях.

З а к р е п л е н и е  х р о м а. Токсичность хрома зависит от его окислительного статуса. В природных условиях элемент существует в двух состояниях. Хром в составе оксианиона $CrO_4^{2-}$ (хромата) сильно подвижен в почвах и грунтовой воде. Напротив, восстановленная форма Cr(III) образует малорастворимый гидроксид и формирует прочные комплексы с почвенными минералами [84]. Редукция Cr(VI) до Cr(III) рассматривается как важный механизм уменьшения вредного влияния этого металла на живые организмы [51].

В пределах класса “*Gammaproteobacteria”* хорошо изучены диссимиляционные железоредуцирующие бактерии в составе общего генного кластера [7]. К этой группе бактерий относятся несколько видов *Shewanella*, которые используют богатый набор доноров электронов. Кроме молекулярного водорода они окисляют формиат, диссимилируют лактат, пируват и ряд аминокислот до ацетата [23, 41, 72, 96]. Очень важно, что акцепторами электронов для *Shewanella*, помимо Fe(III) и Mn(IV), могут быть и другие металлы: Cr(VI) и U(VI) [72].

Вид продуктов редукции Cr(VI) и их стабильность зависят от механизма биологической редукции. Это может быть прямая биологическая редукция или реакция с продуктами метаболизма. Хотя в обоих случаях хроматы редуцируются, конечные продукты могут быть различными. Прямая биологическая редукция хромата может привести к образованию подвижных Cr(III)-органических комплексов [56].

Развитие редукции Cr(VI) в анаэробных условиях определяется участием минеральных восстановителей: железа и серы. Влияние Fe(II) при $pH > 5.5$ и S(-II) при $pH < 5.5$ оказывается решающим и определяет судьбу Cr(VI) в анаэробных условиях [37]. При редукции хромата с участием Fe(II) и S(-II) образуется относительно нерастворимый гидрооксид $Cr_{1-x}Fe_x(OH)_3 \cdot nH_2O$ [35, 77], что важно для закрепления хрома в почве.

М о б и л и з а ц и я  м ы ш ь я к а. Опасность мышьяка общеизвестна [1, 52]. Мышьяк в окружающей среде образует различные органические и неорганические соединения. В почвах присутствуют метиларсениды, но их содержание сильно уступает неорганическим соединениям. Главные из неорганических форм – арсенат As(V) и арсенит As(III) [1, 76]. Формы мышьяка определяются редокс-условиями. При затоплении или подъеме уровня грунтовых вод в почвах и осадках образуются восстановительные условия, что резко увеличивает концентрацию растворенного As(III) [18, 71]. Например, в одном рисовнике при осушении содержалось 30% As(III) от валового, а при орошении – 70% As(III) [89]. Переход к более подвижному и опасному As(III) в восстановительных условиях контролируется микробиологической активностью и, отчасти, абиотическими, физико-химическими факторами [39].

В затапливаемой почве мышьяк мобилизуется при участии микроорганизмов-редукторов за счет как растворения гидроксидов железа (носителей мышьяка), так и за счет редукции As(V) до As(III) [93]. В зависимости от геохимических условий переход мышьяка в почвенно-грунтовую воду определяется двумя обстоятельствами: 1) многие бактерии используют для дыхания As(V) в качестве терминального акцептора электронов,

тем самым редуцируя As(V) до As(III) [76, 88]; 2) слабо окристаллизованные гидроксиды железа растворяются Fe(III)-редуцирующими бактериями. Это может по разному повлиять на судьбу мышьяка. Растворение (гидр)оксидов железа ведет к высвобождению сорбированного мышьяка [91]. Но образованные вторичные биогенные минералы (грин раст, магнетит), действуют как сорбенты мышьяка [25, 75, 91].

Эффективность восстановления мышьяка возрастает при внесении глюкозы в загрязненные переувлажненные почвы (ветленды). Редокс-потенциал Eh быстро уменьшается с 250–300 до 0–100 мВ через 7 суток и стабилизируется на уровне 50 мВ через 14 суток [13]. Редукция приводит к росту содержания водорастворимого мышьяка. Внесение глюкозы значительно (на 1.2 ед.) уменьшило величину pH и вдвое ускорило растворение As по сравнению с контролем без глюкозы.

В переувлажненных почвах умеренной зоны температура значительно колеблется. Это влияет на активность микробов и, следовательно, на динамику биологической редукции железа и мышьяка. Абиотические геохимические процессы (адсорбция, осаждение вторичных минералов) зависят от температуры гораздо слабее [93]. У многих бактерий максимум активности приходится на 25–30°C. В опытах снижение температуры с 23 до 14, а затем до 5°C сильно уменьшило редукцию и выход из почвы в раствор Fe и As. Но даже при температуре 1–2°C редукционные процессы не прекращаются [4]. На фоне общего снижения эффекта сильно уменьшается вклад бактерий и увеличивается относительный вклад абиотической редукции, поэтому в холодных регионах относительно больше роль абиотической редукции.

## УМЕРЕННАЯ БИОГЕННАЯ РЕДУКЦИЯ (ГИДР)ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА И МОБИЛИЗАЦИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ С ПОСТОЯННОЙ ВАЛЕНТНОСТЬЮ

Биологическая редукция (гидр)оксидов железа в почвах. Подвижность тяжелых металлов-сидерофилов возрастает при растворении (гидр)оксидов железа как носителей этих металлов. Не удивительно, что механизмы растворения соединений железа давно привлекают внимание геохимиков. Было установлено, что таких механизмов по меньшей мере три: протонирование, комплексообразование и редукция. Первые опыты по растворению гетита $\alpha$-FeOOH абиогенными агентами показали такую иерархию: наиболее эффективна редукция, наименее – протонирование [86]. Растворение (гидр)оксидов железа возрастает, когда эти механизмы действуют совместно.

Одновременно с химиками начали свои исследования микробиологи. Они начались со сравнения биологического и химического растворения (гидр)оксидов железа. Исследования на чистых культурах проводили преимущественно на бактериях рода *Shewanella* [62]. Оказалось, что биологическая редукция при участии этих бактерий составляет только 2/3 от эффективности раствора цитрат-аскорбата с pH 7.5 [55]. Столь низкую эффективность биологической редукции объясняют невозможностью физического контакта относительно крупных клеток бактерий с частицами (гидр)оксидов железа [15, 38, 55]. В дальнейшем это препятствие было изучено очень детально, так как оно противоречило фактам успешного участия бактерий в восстановлении Fe(III) в переувлажненных почвах и осадках.

Разгадка состоит в том, что в почвах и содержащих органическое вещество осадках проблема контакта бактерий с частицами (гидр)оксидов железа решается за счет участия “электронного челнока”. В качестве электронного челнока могут выступать соединения, способные участвовать в обратимых редокс-реакциях. Молекула электронного челнока восстанавливается микроорганизмом, выступая в качестве акцептора электронов, затем переносит электрон(ы) к (гидр)оксиду железа, восстанавливая его, и снова становится окисленной. Одна такая молекула может окисляться и восстанавливаться множество раз и значительно стимулировать восстановление Fe(III). Благодаря электронному челноку бактерии-редукторы не нуждаются в прямом контакте с частицей (гидр)оксида железа. В качестве лабораторного аналога используют антрахинон-дисульфонат; в природных условиях роль электронного челнока выполняет почвенный гумус [64, 65, 67].

Растворение (гидр)оксидов железа изучают как при участии чистых культур Fe-редукторов, так и в почвах и осадках путем активизации нативных Fe-редукторов при внесении легко окисляемых органических веществ [47].

В различных условиях среды в диссимиляционнной редукции (гидр)оксидов железа участвует большое число микроорганизмов [60, 62, 63]. Этот процесс представляет собой часть глобального цикла железа [7], который влияет на биохимию тяжелых металлов в воде и почве [41, 62]. Поскольку (гидр)оксиды железа выступают как сорбент ряда тяжелых металлов, редукция (гидр)оксидов железа под влиянием микробиологических процессов определяет подвижность металлов, особенно в ожелезненных почвах [16, 37, 42, 60].

Известно, что (гидр)оксиды железа редуцируются бактериями, которые используют энергию органического вещества для конвертации Fe(III) в Fe(II), при которой часть высвобожденной энергии запасается бактериями в виде АТФ. Про-

дукты микробного метаболизма представлены Fe(II), одним или более органическим соединением, включая кислоты и $CO_2$. В общей форме уравнение биогенной редукции гетита записывают так [57]:

$$4FeOOH + CH_2O + 8H^+ \rightarrow$$
$$\rightarrow 4Fe^{2+} + \text{продукты метаболизма} + CO_2 + 7H_2O,$$

где $CH_2O$ – источник углерода, энергии и биомассы.

Первыми бактериями, для которых установлена способность к восстановлению Fe(III), были *Clostridium pasteurianum, E. Coli* и *Lactobacillus lactis* [3, 62, 63]. Развитие бактерий рода *Clostridium* при окислении глюкозы сопровождается накоплением этилацетата $C_4H_8O_2$ [15, 62]. Характерно, что в аэробных условиях окисление глюкозы не сопровождается восстановлением Fe(III) [23].

Для геохимиков-почвоведов наиболее интересно изучение нативных Fe-редукторов в почвах и осадках. Одна из таких работ выполнена на донных осадках р. Сена вблизи Парижа [47]. К осадкам добавляли небольшое количество глюкозы (4 мМ) в качестве источника углерода. Уже через 2–4 суток появились новые органические кислоты: в основном ацетат и бутират. Образование данных органических кислот показывает, что микроорганизмы используют больше ферментативный метаболизм, чем анаэробное дыхание. Известно, что добавление глюкозы стимулирует развитие именно ферментирующих бактерий [62]. Но анаэробное дыхание микроорганизмов не исключается, так как нитраты и сульфаты могут выступать акцепторами электронов [32].

Больше всего из глюкозы образуется бутирата, накопление которого связывают с активностью ферментирующих бактерий класса *Clostridium*, в особенности, как показала идентификация ДНК, *Clostridium butyricum* [47]. Одним из основных факторов, мобилизующих тяжелые металлы, считается кислая среда. Уже в начале инкубации осадков с глюкозой их значение pH уменьшилось на 2.0–2.4 единицы. Такое сильное уменьшение pH в самом начале инкубации может быть обусловлено выделением протонов, аминокислот или органических кислот. Наиболее термодинамически возможная реакция ферментации глюкозы следующая:

$$C_6H_{12}O_6 + 2.6H_2O \rightarrow 0.6CH_3COO^- +$$
$$+ 0.7CH_3CH_2CH_2COO^- + 2HCO_3^- + 2.6H_2 + 3.3H^+$$

Так как в начале инкубации было внесено 4 мМ глюкозы, то теоретически должно образоваться 13.2 мМ $H^+$, а фактически образовалось 13 мМ. Этот расчет показывает, что подкисление среды произошло в основном за счет образования органических кислот [47].

В начале опыта растворение железа приходилось на то же время, что и уменьшение pH. Но после сильного снижения pH в первый день, его значения оставались почти неизменными, хотя растворение (гидр)оксидов железа продолжалось [47]. Аналогичную особенность отмечали и ранее, когда сильное увеличение растворимости (гидр)оксидов железа происходило при неизменном pH [58]. Слабая положительная корреляция между снижением pH и высвобождением металлов, не исключает и другие процессы, помимо протонирования [31].

В опыте с осадками р. Сена более сильная корреляция получена между высвобождением железа и минерализацией углерода: $r > 0.95$ [47]. В отличие от кинетики pH, прекращение растворения железа совпало с прекращением расхода глюкозы. Сильная корреляция между содержанием железа в растворе и минерализацией углерода характеризует участие Fe-редуцирующих бактерий в процессе растворения (гидр)оксидов. Редукция как механизм растворения (гидр)оксидов железа эффективнее, чем фактор подкисления среды или образование комплексов железа с органическими лигандами. В описанном выше модельном опыте с осадками со дна Сены доминировал процесс микробиологической редукции (гидр)оксидов железа. Согласно данным последовательной химической экстракции, бактерии редуцировали половину или более всего растворенного железа. На остальные два механизма (протирование и комплексообразование) приходится в сумме половина или менее растворения (гидр)оксидов железа. Эффект биогенной редукции зависит от кристаллохимических особенностей (гидр)оксидов железа и размера их частиц [15, 82, 95].

Мобилизация тяжелых металлов с постоянной валентностью. Все рассматриваемые ниже металлы имеют более одной степени окисления. Например, существуют как $Ni^{2+}$, так и $Ni^{3+}$, но распространенность их очень сильно различается: если соединения Ni(II) многочисленны, то соединения Ni(III) в почвах очень редки. Поэтому, с известной долей условности, такие тяжелые металлы, как Ni, Cu, Pb, Co принято рассматривать в почвах как элементы с постоянной валентностью (2+).

Исследование подвижности этих элементов началось с анализа распределения тяжелых металлов, ассоциированных с разными носителями в переувлажненных почвах и осадках [2, 5, 8–11, 33]. Так, в условиях модельных опытов с загрязненными дерново-подзолистыми почвами изучали влияние увлажнения на фракционный состав соединений тяжелых металлов [8–11]. Увеличение влажности инициирует развитие железоредуцирующих анаэробов в гумусированных горизонтах почвы. Отмечено существенное возрастание

активности соединений кобальта и никеля при увеличении влажности с 60 до 100% ПВ. Особенно заметен прирост содержания водорастворимого никеля и сильное уменьшение его количества в составе окристаллизованных (гидр)оксидов железа. В данных почвах никель проявляет более высокую сидерофильность, чем Co.

В отличие от никеля и кобальта, поведение соединений меди и свинца определяется их химическим сродством с органическим веществом. Исследование фракционного состава соединений меди в дерново-подзолистых почвах с различным уровнем увлажнения показывает, что кроме закрепления ее (гидр)оксидами железа (40–50%), значительная доля элемента удерживается в составе органических соединений (25–30%). С ростом влажности увеличивается содержание водорастворимых и обменных соединений меди. Инкубирование почв вызвало изменение фракционного состава и соединений Pb. На 20–30% увеличилось содержание растворимых в воде и обменных соединений при максимальной влажности. В результате инкубирования в 1.5 раза увеличилось содержание свинца, связанного с органическим веществом, что подтверждает известный факт органофильности свинца. Уменьшилось содержание свинца в составе окристаллизованных соединений железа. Таким образом, при избыточном увлажнении почв и развитии восстановительных процессов освободившиеся из состава (гидр)оксидов железа соединения Cu и Pb удерживаются органическими веществами [9].

Методы химического фракционирования в силу низкой селективности реагентов не дают правильного представления о роли каждого из носителя в закреплении тяжелого металла. Эта проблема решается при использовании неразрушающих методов анализа почв с применением синхротронной рентгеновской абсорбционной спектроскопии [53]. Но и эти высокочувствительные методы не позволяют вскрыть роль микроорганизмов в изменении подвижности тяжелых металлов в переувлажненных почвах. Для этого необходимы биологические исследования.

В качестве примера обратимся к модельному опыту с осадками со дна Сены вблизи Парижа [47]. Было установлено, что кинетика растворения кобальта, меди, никеля была аналогичной кинетике растворения железа. Максимальная растворимость никеля 0.2–1.0, меди 0.4–0.7, кобальта 0.1–0.7 мг/г осадка. Растворимость других металлов (Cd, Cr, Pb) очень низка и не увеличилась во время инкубации с глюкозой. Что касается кобальта, меди и никеля, то их растворение не коррелировало со степенью уменьшения pH, но зато сильно коррелировало с минерализацией углерода: $r > 0.93$, а также с растворением железа. Таким образом, есть основание полагать, что эти тяжелые металлы ассоциированы с (гидр)оксидами железа, что согласуются с ранее полученными результатами [2, 5, 40, 80].

Интересная и сложная картина получена при микробной редукции (гидр)оксидов железа, обогащенных сорбированным цинком [27, 29, 49]. Исследователи установили, что микробная редукция железа ведет к небольшому увеличению содержания водного Zn(II), несмотря на сопутствующий рост количества цинка в составе гидроксидов железа. Интенсивность закрепления цинка прямо пропорциональна содержанию ферригидрита и отражает результат реакции Fe(II) с оставшимся ферригидритом с образованием гетита [51] и вхождение Zn(II) в решетку новообразованного гетита. Способность цинка прочно закрепляться минеральной фазой почв установлена и в других условиях, особенно в слабо гумусированных почвах. В целом, микробная редукция $Fe^{3+}$ способна увеличивать концентрацию в воде тяжелых двухвалентных металлов при умеренном переувлажнении почв.

## СИЛЬНАЯ БИОГЕННАЯ РЕДУКЦИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ ЗАКРЕПЛЕНИЕ В СУЛЬФИДАХ

Глубокие восстановительные процессы происходят в органогенных переувлажненных и затапливаемых почвах (обычно обогащенных серой), эти почвы получили название “ветлендов”. В них загрязняющие вещества осаждаются [26], и таким путем ветленды защищают окружающую среду от загрязнителей, включая тяжелые металлы [71]. В ветлендах удается дешево, хотя и медленно, уменьшать опасность тяжелых металлов, в частности, поступающих с водой из действующих или брошенных рудных и других отвалов.

Инактивация тяжелых металлов идет за счет их иммобилизации в безкислородных осадках ветлендов [69]. На начальном этапе металлы осаждаются за счет соосаждения гидроксидов Fe и сорбции на поверхности твердых частиц. Это ведет к обогащению металлами осадка, который и является главным аккумулятором тяжелых металлов [90].

В дальнейшем судьба тяжелых металлов зависит от характера биогеохимической трансформации осадка. Деградация органического вещества, в большом количестве находящегося в осадке, ведет к резкому уменьшению Eh [44]. Обычно уже на глубине нескольких сантиметров условия в осадке становятся восстановительными за счет высокой микробиологической активности и слабой диффузии кислорода через верхний слой воды. При дефиците кислорода и азота микробы в осадке используют Fe(III) как терминальный акцептор электронов. Ниже области окисления определенные бактерии редуцируют сульфат, что

ведет к образованию $H_2S$. Жизнеспособности сульфатредукторов благоприятствует обилие сульфатов и доступных органических соединений, в особенности углеводов [66].

Тяжелые элементы с переменной валентностью. Микробная редукция Cr(VI) реализуется при участии химических восстановителей в форме Fe(II) и S(–II), образующихся в результате биологической редукции Fe(III) и сульфатов [94]. Следовательно, в гидроморфных почвах биогенные Fe(II) и сульфиды – главные восстановители Cr(VI). Их действие во многом зависит от pH среды.

При достаточном количестве серы в почве путем сильной редукции уран переводят в сульфиды [20]. Стимулируют этот процесс с помощью внесения ацетата в высоких дозах, что приводит к активизации микробиологических процессов, обеспечивая сначала редукцию Fe(III), а затем и сульфатредукцию. Процесс идет при участии грамотрицательных бактерий *Geobacter*. В итоге значения Eh уменьшается до сильно отрицательных величин, необходимых для образования сульфидов.

В сильно восстановленных условиях и при значительном содержании серы мышьяк редуцируется до As(III) и образует нерастворимые сульфиды [19, 74], в том числе: аурипигмент $As_2S_2$ и арсенопирит AsFeS [17]. Прежде образование сульфидов мышьяка рассматривали как абиотический процесс, но после работ Ньюмена роль бактерий стала признанной [73].

Приводятся разные величины редокс-потенциала, обеспечивающие рост сульфатредуцирующих бактерий: меньше –200 мВ, меньше –100 мВ, или между –150 и –200 мВ [59]. В какой-то степени оптимум Eh зависит от величины кислотно-основных условий. Для сульфатредуцирующих бактерий желательна нейтральная среда pH 5–8 [24] и сильно выраженные восстановительные условия.

Среди этих бактерий выделены автотрофные *Desulfobacter hydrogenophilus* и гетеротрофные *Desulfobacter sulfodismutans* [59]. В восстановительных условиях и при избытке углерода биологическая сульфатредукция эффективно удаляет мышьяк из раствора [81]. Выявляют многочисленные и разнообразные популяции сульфатредуцирующих бактерий в ветлендах, приспособленных для очистки кислых рудных дренажных вод, где мышьяк и тяжелые металлы осаждаются в виде сульфидов [48]. При большом скоплении сульфат- и железоредуцирующих бактерий мышьяк закрепляется в виде сульфидов, при этом его содержание положительно коррелировало с содержанием серы и отрицательно – с содержанием углерода [59].

В реальных условиях ветлендов мышьяк закрепляется не только при участии сульфатредуцирующих, но и железоокисляющих бактерий [17]. Вероятно, эти реакции закрепления мышьяка идут стадийно или в разных точках ветленда.

Тяжелые металлы с постоянной валентностью. Железо, цинк и другие металлы быстро реагируют с $H_2S$, образуя устойчивые сульфиды металлов. Таким образом, при осадконакоплении эти металлы изолируются, переходя в сульфиды, что уменьшает их биодоступность и токсичность [45].

Сульфиды в осадках на дне Сены образуются при значениях редокс-потенциала Eh около –200 мВ [47]. Данные последовательной химической экстракции показали, что в этих осадках только медь и никель ассоциированы с сульфидами. Ассоциация никеля с сульфидами в сильно восстановительных условиях была ранее отмечена в работах [40, 80]. Кобальт проявил только сидерофильные свойства и был закреплен (гидр)оксидами железа. Отсутствие халькофильности у кобальта отмечали и ранее [40, 80].

Очень сильная восстановительная обстановка образуется в постоянно затопленных водой осадках. В эстуарии Жиронде на атлантическом побережье Франции уже на глубине полуметра твердого осадка формируются сульфиды железа. Профильное распределение сульфидов никеля и кобальта совпадает с таковым для железа [12].

Об образовании сульфидов в ветлендах убедительно говорит низкая степень окисления серы. Именно такая степень окисления серы имеет место в болотах на западе штата Нью-Йорк (США) и на юге провинции Онтарио (Канада), где заболоченные участки располагается над древними, обогащенными металлами доломитами [70]. В этих болотах содержится 88–15800 мг Zn/кг, 0.5–83 мг Cd/кг и 3500–9500 мг S/кг. В болотах цинк и кадмий проявляют себя как халькофилы, образуя сульфиды. XANES-спектроскопия показала, что от 1/3 до 1/2 всей серы присутствует в максимально восстановленном виде: в форме сульфидов и тиолов (меркаптанов), и меньше 5% – в форме сульфатов. Выявлены микроскопические ассоциации цинка и серы. Из-за большого содержания цинк не весь ассоциируется с серой, но более низкое содержание кадмия допускает образование значительной доли его сульфидов.

В ветленде на окраине Чикаго (США), частицы цинка и свинца в основном входили в состав соединений железа. Сульфиды образуются в анаэробных порах осадка, чем больше содержание сульфидов, тем меньше растворенных металлов в воде [78].

В последние годы концентрация сульфатов в грунтовых водах возросла во многих частях Нидерландов [71]. На востоке и юге за период с 1966 по 1991 гг. содержание сульфатов возросло в среднем с 250 до 1600 мкмоль/л. Причина – выпадение серы из атмосферы и ее водная миграция из

сельскохозяйственных земель. При изменении водного режима переувлажненных почв, их осушении, ситуация меняется: сульфиды тяжелых металлов окисляются, а ранее закрепленные металлы мобилизуются. Окислению пирита и увеличению концентрации растворенных сульфатов способствует также попадание нитратов из пахотных почв [50]. Окислительные процессы происходят в осушаемых экосистемах на морских побережьях [79]. Это явление также имеет место в олиготрофных торфах, загрязненных атмосферной серой, где в сухой период кислотность увеличивается [92].

Осушение инициирует подкисление и мобилизацию тяжелых металлов, когда в твердой фазе отношение S : (Ca+Mg) превышает 2 : 3 [68]. При таком соотношении у половины исследованных участков в Нидерландах подвижность Zn, Cd и Ni превышает местные нормативы для грунтовых вод на 100, 75 и 50%. Для борьбы с окислением сульфидов на осушенных ветлендах применяют известкование [68]. Оно оказывается особенно эффективным во время сухого летнего периода.

## ВЫВОДЫ

1. Биогеохимическое поведение тяжелых металлов в загрязненных переувлажненных почвах зависит от ряда факторов. Биогенная редукция тяжелых металлов с переменной валентностью в зависимости от значения редокс-потенциала развивается в умеренной или сильной степени.

Для биогеохимических систем характерна комбинация биологических и химических реакций. Диссимиляционные железоредукторы восстанавливают (гидр)оксиды железа, после чего перешедшее в раствор биогенное Fe(II) химически реагирует с другими редокс-чувствительными компонентами в почве: мышьяком, хромом, используя их как акцептор электронов. Таким образом, оба механизма: “прямой” (биологический) и “косвенный” (совместный биологический и химический) – участвуют в редукции тяжелых металлов.

2. Биологическая редукция железа возможна только при наличии органического вещества как источника энергии. Кроме того, органическое вещество выполняет роль “электронного челнока”, решающего проблему не всегда достижимого контакта бактерий с частицами (гидр)оксидов железа. В качестве электронного челнока выступают органические соединения, способные участвовать в обратимых редокс-реакциях. При этих условиях редукция как механизм растворения (гидр)оксидов железа эффективнее, чем фактор подкисления среды или образование комплексов железа с органическими лигандами.

3. При умеренной биогенной редукции металл с переменной валентностью – хром – образует малорастворимые соединения, что уменьшает их доступность растениям и предотвращает попадание в поверхностные и грунтовые воды. Создание искусственных барьеров для закрепления хрома на загрязненных участках основано на стимуляции природных металл-редуцирующих бактерий. Для этого активизируют рост “местных” бактерий, которые способствуют инситному закреплению тяжелых металлов. Металлоид с переменной валентностью – мышьяк, напротив, при умеренной биогенной редукции мобилизуется.

При умеренной редукции подвижность тяжелых металлов-сидерофилов с постоянной валентностью возрастает за счет растворения (гидр)оксидов железа, как носителей этих металлов. Исключение составляет цинк, который способен входить в решетку новообразованного гетита.

4. Глубокие восстановительные процессы в органогенных переувлажненных и затапливаемых почвах (обычно обогащенных серой) приводят к образованию малорастворимых сульфидов тяжелых металлов. Это относится как к элементам с переменной валентностью (мышьяку), так и с постоянной: меди, никелю, цинку, свинцу. Синхротронная рентгеновская абсорбционная спектроскопия показывает, что в болотах до половины всей серы присутствует в максимально восстановленном виде: в форме сульфидов и тиолов (меркаптанов) и совсем мало – в форме сульфатов. Образуются микроскопические ассоциации цинка и серы.

При изменении водного режима переувлажненных почв, их осушении, ситуация меняется: сульфиды тяжелых металлов окисляются, а ранее закрепленные металлы – мобилизуются.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Водяницкий Ю.Н.* Хром и мышьяк в загрязненных почвах (обзор литературы) // Почвоведение. 2009. № 5. С. 551–559.
2. *Водяницкий Ю.Н., Ладонин Д.В., Савичев А.Т.* Загрязнение почв тяжелыми металлами. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2012. 304 с.
3. *Заварзин Г.А.* Литотрофные микроорганизмы. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1972. 323 с.
4. *Кауричев И.С., Орлов Д.С.* Окислительно-восстановительные процессы и их роль в генезисе и плодородии почв. М.: Колос, 1982. 246 с.
5. *Минкина Т.М., Мотузова Г.В., Назаренко О.Г.* Состав соединений тяжелых металлов в почвах. Ростов-на-Дону: Эверест, 2009. 208 с.
6. *Перельман А.И., Касимов Н.С.* Геохимия ландшафта. М.: Астрея-2000, 1999. 762 с.
7. *Пиневич А.В.* Микробиология железа и марганца. СПб.: Изд-во С.-Пб. ун-та, 2005. 374 с.

8. *Плеханова И.О.* Влияние условий увлажнения на фракционный состав соединений тяжелых металлов в агродерново-подзолистых почвах, загрязненных осадком сточных вод // Почвоведение. 2012. № 7. С. 735–743.
9. *Плеханова И.О.* Влияние увлажнения и органического вещества на фракционный состав соединений никеля в дерново-подзолистой почве // Почвоведение. 2003. № 11. С. 1326–1334.
10. *Плеханова И.О.* Трансформация соединений тяжелых металлов в почвах при увлажнении. Автореф. дис. ... докт. биол. н. М., 2008. 49 с.
11. *Плеханова И.О., Савельева В.А.* Трансформация соединений кобальта в почвах при увлажнении // Почвоведение. 1999. № 5. С. 568–574.
12. *Audry S., Blanc G., Schafer J., Chaillou G., Robert S.* Early diagenesis of trace metals (Cd, Cu, Co, Ni, U, Mo, V) in the freshwater reaches of macrotidal estuary // Geochim. Cosmochim. Acta. 2006. V. 70. P. 2264–2282.
13. *Beauchemin S., Kwong Y.T.J.* Impact of redox conditions on arsenic mobilization from tailings in a wetland with neutral drainage // Environ. Sci. Technol. 2006. V. 40. P. 6297–6303.
14. *Bosecker K.* Bioleaching: Metal solubilization by microorganisms // FEMS Microb. Rev. 1997. V. 20. P. 591–604.
15. *Bousserrhine N., Gasser U.G., Jeanroy E., Berthelin J.* Bacterial and chemical reductive dissolution of Mn-, Co-, Cr-, and Al- substituted goethites // Geomicrobiol. J. 1999. V. 16. P. 245–258.
16. *Brett I.J., Banfield J.F.* Microbial communities in acid mine drainage // FEMS Microbiol. Ecol. 2003. V. 44. P. 139–152.
17. *Buddhawong S., Kuschk P., Mattusch J., Weissner A., Stottmeister U.* Removal of arsenic and zinc using different laboratory model wetland systems // Eng. Life Sci. 2005. V. 5. P. 247–252.
18. *Burton E.D., Bush R.T., Sullivan L.A., Johnston S.G., Hocking R.K.* Mobility of arsenic and selected metals during re-flooding of iron- and organic-rich acid-sulfate soil // Chem. Geol. 2008. V. 253. P. 64–73.
19. *Bushmann J., Berg M.* Impact of sulfate reduction on the scale of arsenic contamination in groundwater of the Mekong Bengal and Red River deltas // Appl. Geochem. 2009. V. 24. P. 1278–1286.
20. *Chandler D.P., Kukthin A., Mokhiber R., Knickerbocker C., Ogles D., Rudy G., Golova J., Long P., Peacock A.* Monitoring microbial community structure and dynamics during *in situ* U(VI) bioremediation with a field-portable microarray analysis system // Environ. Sci. Technol. 2010. V. 44. P. 5516–5522.
21. *Chen S.-Y., Lin J.-G.* Bioleaching of heavy metals from sediments: Significance of pH // Chemosphere. 2001. V. 44. P. 1093–1102.
22. *Chuan M.C., Shu G.Y., Liu J. C.* Solubility of heavy metals in a contaminated soil: Effects of redox potential and pH // Water Air Soil Poll. 1996. V. 90. P. 543–556.
23. *Coates J.D., Ellis D.J., Blunt-Harris E.L., Gaw C.V., Roden E.E., Jovley D.R.* Recovery of humic-reducing bacteria from a diversity of environments // Appl. Environ. Microbiol. 1998. V. 64. № 4. P. 1504–1509.
24. *Cogen R.R.H.* Use of microbes for cost reduction of metal removal from metals and mining industry waste streams // J. Clean. Prod. 2006. V. 14. P. 1146–1157.
25. *Coker V.S., Gault A.G., Pearse C.I., van der Laan G., Telling N.D., Charnock J.M., Polya D.A., Lloyd J.R.* XAS and XMCD evidence for species-dependent partitioning of arsenic during microbial reduction of ferrihydrite to magnetite // Environ. Sci. Technol. 2006. V. 40. P. 7745–7750.
26. *Cole S.* The emergence of treatment wetland // Environ. Sci. Technol. 1998. V. 32. P. 218A–223A.
27. *Cooper D.C., Neal A., Kukkadapu R.K., Brewe D., Goby A.J. Picardal F.* Effects of sediment iron mineral composition on microbially mediated changes in divalent metal speciation: importance of ferrihydrite // Geochim. Cosmochim. Acta. 2005. V. 69. P. 1739–1754.
28. *Cooper D.C., Picardal F., Coby A.J.* Interactions between microbial iron reduction and metal geochemistry: effect of redox cycling on transition metal speciation in iron bearing sediments // Environ. Sci. Technol. 2006. V. 40. P. 1884–1891.
29. *Cooper D.C., Picardal F., Rivera J., Talbot C.* Zinc immobilization and magnetite formation via ferric oxide reduction by *Shewanella putrefaciens* // Environ. Sci. Technol. 2000. V. 34. P. 100–106.
30. *Cummings D.E., Caccavo J.F., Fendorf S., Rosenzweig R.F.* Arsenic mobilization by the dissimilatiry Fe(III)-reducing bacterium *Shewanella alga* BrY // Environ. Sci. Technol. 1999. V. 33. P. 723–729.
31. *Cummings D.E., Snoyenbos-West O.L., Newby D.T. et al.* Diversity of *Geobacteraceae* species inhabiting metal-polluted freshwater lake sediments ascertained by 16S rDNA analyses // Microb. Ecol. 2003. V. 46. P. 257–269.
32. *Dassonville F., Godon J.J., Renault P., Riehaume A., Cambier P.* Microbial dynamics in an anaerobic soil slurry amended with glucose, and their dependence on geochemical processes // Soil Biology and Biochemistry. 2004. V. 36. P. 1417–1430.
33. *Dold B.* Speciation of the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulfide mine waste // J. Geochem. Explor. 2003. V. 80. P. 55–68.
34. *Doyle M.O., Otte M.l.* Organism-induced accumulation of iron, zinc, and arsenic in wetland soils // Eviron. Pollut. 1997. V. 96. P. 1–11.
35. *Eary L.E., Rai D.* Chromate reduction by subsurface soils under acidic conditions // Soil Sci. Soc. Am. J. 1991. V. 55. P. 676–683.
36. *Fendorf S.E., Li G.* Kinetics of chromate reduction by ferrous iron // Environ. Sci. Tech. 1996. V. 30. P. 1614–1617.
37. *Fendorf S.E., Wielinga B.W., Hansel C.M.* Chromium transformation in natural environments: The role biological and abiological processes in chromium(VI) reduction // Int. Geol. Rev. 2000. V. 42. P. 691–701.
38. *Fischer W.R.* Microbiological reactions of iron in soils // Iron in soils and clay minerals. NATO. Dordrecht: Reidel. 1988. P. 715–748.
39. *Fitz W.J., Wenzel W.W.* Arsenic transformation in the soil-zhizosphere-plant system: fundamentals and po-

tential application to phytoremediation // J. Biotechnol. 2002. V. 99. P. 259–278.

40. *Francis A.J., Dodge C.J.* Anaerobic microbial remobilization of toxic metals coprecipitated with iron oxide // Environ. Sc. Techn. 1990. V. 24. P. 373–378.
41. *Fredrickson G.K., Gorby Y.A.* Environmental processes mediated by iron reducing bacteria // Curr. Opin. Biotechnol. 1996. V. 7. P. 287–294.
42. *Fredrickson G.K., Zachara J.M., Kukkadapu R.K., Gorby Y.A., Smith S.C., Brown C.F.* Biotransformation of Ni-substituted hydrous ferric oxide an Fe(III)-reducing bacterium // Environ. Sci. Technol. 2001. V. 35. P. 703–712.
43. *Gadd G.M.* Microbial influence on metal mobility and application for bioremediation // Geoderma. 2004. V. 122. P. 109–119.
44. *Gaillard J.-F.* Early diagenetic modeling: a critical need for process studies, kinetic rates, and numerical methods // Trends Chem. Geol. 1994. V. 1. P. 239–252.
45. *Gambrell R.P.* Trace and toxic metals in wetlands // J. Environ. Qual. 1994. V. 23. P. 883–891.
46. *Gomez C., Bosecker K.* Leaching heavy metals from contaminated soil by using *Thiobacillus ferrooxidans* or *Thiobacillus thiooxidans* // Geomicrob. J. 1999. V. 16. P. 233–244.
47. *Gounou A., Bousserrhine N., Varrault G., Mouchel J.-M.* Influence of the iron-reducing bacteria on the release of heavy metals in anaerobic river sediment // Water Air Soil Poll. 2010. V. 212. P. 123–139.
48. *Groudev S., Georgiev P., Spasova I., Nicolova M.* Bioremediation of acid mine drainage in uranium deposit // Hydrometallurgy. 2008. V. 94. P. 93–99.
49. *Kamon M., Zhang H.Y., Katsumi T.* Redox effects on heavy metal attenuation in landfill clay liner // Soils Found. 2002. V. 42. P. 115–126.
50. *Kolle W., Strebel O., Bottcher J.* Formation of sulfate by microbial denitrification in reducing aquifer // Water Supply J. 1985. V. 3. P. 33–40.
51. *Hansel C.M., Benner S.G., Neiss J., Dohnalkova A., Kukkadapu R.K., Fendorf S.* Secondary mineralization pathways induced by dissimilatory iron reduction of ferrihydrite under advective flow // Ceochim. Cosmochim. Acta. 2003. V. 67. P. 2977–2992.
52. *Heikens A.* Arsenic contamination of irrigated water, soil and crops in Bangladesh: risk implications for sustainable agriculture and food safety in Asia // RAP Publication 2006/20. Bangkok, 2006. 38 p.
53. *Hlavay J., Prohaska T., Weisz M., Wenzel W.W., Stingeder G.J.* Determination of trace elements bound to soils and sediments fractions // Pure Applied Chem. 2004. V. 76. P. 415–442.
54. *Huang P.-M., Wang M.-K., Chiu C.-Y.* Soil, mineral-organic matter-microbe interactions: Impacts on biogeochemical processes and biodiversity in soils // Pedobiologia. 2005. V. 49. P. 609–635.
55. *Hyacinthe C., Bonneville S., Van Cappelen P.* Reactive iron(III) in sediments: Chemical versus microbial extractions // Geochim. Cosmochim. Acta. 2006. V. 70. P. 4166–4180.
56. *James B.R., Bartlett R.J.* Behavior of chromium in soils. 5. Fate of organically complexed Cr(III) added to soil // Environ. Sci. Technol. 1983. V. 12. P. 169–172.
57. *Ledin M.* Accumulation of microorganisms – Processes and importance for soil systems // Earth Sc. Rev. 2000. V. 51. P. 1–31.
58. *Linde M., Oborn I., Gustafsson J.P.* Effects of changed soil conditions on the mobility of trace metals in moderately contaminated urban soils // Water Air Soil Poll. 2007. V. 183. P. 69–83.
59. *Lizama A.K., Fletcher T.D., Sun G.* Removal processes for arsenic in constructed wetlands // Chemosphere. 2011. V. 84. P. 1032–1043.
60. *Lloyd J.R., Chesnes J., Glasauer S., Bunker D.J., Livens F.R., Lovley D.R.* Reduction of actinides and fission products by Fe(III)-reducing bacteria // Geomicrobiol. J. 2002. V. 19. P. 103–120.
61. *Lombardi A., Garcia T.,Oswaldo J.* Biological, leaching of Mn, Al, Zn, Cu and Ti in an anaerobic sewage sludge effectuated by *Tliiobucillus ferrooxidans* and its effect on metal partitioning // Water Res. 2002. V. 36. P. 3193–3202.
62. *Lovley D.R.* Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction // Microbiol. Rev. 1991. V. 55. № 2. P. 259–287.
63. *Lovley D.R.* Microbial reduction of iron, manganese, and other metals // Adv. Agronomy. 1995. V. 54. P. 175–231.
64. *Lovley D.R., Blunt-Harris E.L.* Role of humic-bound iron as an electron transfer agent in dissimilatory Fe(III) reduction // Appl. Environ. Microbiol. 1999. V. 65. P. 4252–4254.
65. *Lovley D.R., Coates J.D., Blunt-Harris E.L., Phillips E.J.P., Woodward J.C.* Humic substances as electron acceptors for microbial respiration // Nature. 1996. V. 382. P. 445–448.
66. *Lovley D.R., Klug M.J.* Sulfate reducers can outcompete methanogenes at freshwater sulfate concentrations // Appl. Environ. Microbiol. 1983. V. 45. P. 187–192.
67. *Lovley D.R., Phillips E.J.P.* Novel mode of microbial energy metabolism: organic carbon oxidation coupled to dissimilatory reduction of iron or manganese // Appl. Environ. Microbiol. 1988. V. 4. P. 1472–1480.
68. *Lucassen E.C.H.E.T., Smolders A.J.P., Roelofs J.G.M.* Potential sensitivity of mires to drought, acidification and mobilization of heavy metals: the sediment S/(Ca + Mg) ratio as diagnostic tool // Environ. Poll. 2002. V. 120. P. 635–646.
69. *Machemer S.D., Wildeman T.R.* Adsorption compared with sulfide precipitation as metal removal processes from acid mine drainage in a constructed wetland // J. Contam. Hydrol. 1992. V. 9. P. 115–131.
70. *Martinez C.E., McBride M.B., Kandianis M.T., Duxbury J.M., Yoon S.-J., Bleam W.F.* Zinc-sulfur and cadmium-sulfur association in metalliferrous peats: evidence from spectroscopy, distribution coefficients and phytoavailability // Environ. Sci. Technol. 2002. V. 36. P. 3683–3689.
71. *Masscheleyn P.H., Delaune R.D., Pattrick W.H.* Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil // Environ. Sci. Technol. 1991. V. 25. P. 1414–1419.

72. *Nealson K.H., Belz A., McKee B.* Breathing metals as a way of life: geobiology in action // Ant. van Leeuwenhoek. 2002. V. 81. P. 215–222.

73. *Newman D.K., Beveridge T.J., Morel F.M.M.* Precipitation of arsenic disulfide by *Desulfotomaculum auripigment* // Appl. Environ. Microb. 1997. V. 63. P. 2022–2028.

74. *O'Day P.A., Vlassopoulos D., Root R., Rivera N.* The influence of sulfur and iron on dissolved arsenic concentration in the shallow subsurface under changing redox conditions // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2004. V. 101. P. 13703–13708.

75. *Ona-Nguena G., Morin G., Wang Y.N., Menguy N., Juillot F., Olivi L. et al.* Arsenite sequestration at the surface of nano-$Fe(OH)_2$, ferrous-carbonate hydroxide, and green-rust after bioreduction of arsenic-sorbed lepidocrocite by *Shewanella putrrefacients* // Geochim. Cosmochim. Acta. 2009. V. 73. P. 1359–1381.

76. *Oremland R.S., Stolz J.F.* The ecology of arsenic // Science. 2003. V. 300. P. 939–944.

77. *Patterson R.R., Fendorf S., Fendorf M.* Reduction of hexavalent chromium by amorphous iron sulfide // Environ. Sci. Technol. 1997. V. 31. P. 2039–2044.

78. *Peltier E.F., Webb S.M., Gaillard J.-F.* Zinc and lead sequestration in an impacted wetland system // Adv. Environ. Res. 2003. V. 8. P. 103–112.

79. *Portnoy J.W.* Salt marsh diking and restoration: biogeochemical implication of altered wetland hydrology // Environ. Manag. 1999. V. 24. P. 111–120.

80. *Quantin C., Becquer T., Rouiller J.H., Berthelin J.* Oxide weathering and trace metal release by bacterial reduction in a new Caledonia ferralsol // Biogeochem. 2001. V. 53. P. 323–340.

81. *Rahman K.Z., Wiessner A., Kusck P., Mattusch J., Kastner M., Muller R.A.* Dynamics of arsenic species in laboratory-scale horizontal subsurface-flow constracted wetlands treating an artificial wastewater // Eng. Life Sci. 2008. V. 8. P. 603–611.

82. *Roden E.E., Zachara J.M.* Microbial reduction of crystalline Fe(III) oxides: influence of oxide surface area and potential for cell growth // Environ. Sci. Technol. 1996. V. 30. P. 1618–1628.

83. *Ryu H.W., Moon H.S., Lee E.Y., Cho K.S., Choi H.* Leaching characteristics of heavy metals from sewage sludge by *Acidithiobacillus thiooxidans* // MET J. Environ. Quality. 2003. V. 32. P. 751–759.

84. *Sass B.M., Rai D.* Solubility of amorphous chromium(III)-iron(III) hydroxide solid solution // Inorg. Chem. 1987. V. 26. P. 2228–2232.

85. *Schippers A., Sand W.* Bacterial leaching of metal sulfides proceeds by two indirect mechanisms via thiosulfate or via polysulfides and sulfur // Appl. Environ. Microbiol. 1999. V. 65. P. 319–321.

86. *Schwertmann U.* Solubility and dissolution of iron oxides // Plant Soil. 1991. V. 130. P. 1–25.

87. *Stoltz E., Greger M.* Accumulation properties of As, Cd, Cu, Pb and Zn by four wetlend species growing on submerged mine tailings // Environ. Exper. Bot. 2002. V. 47. P. 271–280.

88. *Stolz J.F., Oremland R.S.* Bacterial respiration of arsenic and selenium // FEMS Microbiol. Rev. 1999. V. 23. P. 615–627.

89. *Takagashi Y., Minamikawa R., Hattori K.H., Kirushima K., Kihou N., Yuita K.* Arsenic behavior in paddy fields during the cycle of flooded and non-flooded petiods // Environ. Sci. Technol. 2004. V. 38. P. 1038–1044.

90. *Tarutis Jr., W.L., Unz R.F.* Biogeochemical fate of coal mine drainage pollutants in constructed wetland // Curr. Top. Wetland. Biogeochem. 1996. V. 2. P. 40–51.

91. *Tufano K.J., Reyes C., Saltikov C.W., Fendorf S.* Reductive processes controlling arsenic retention: revealing the relative importance of iron and arsenic reduction // Environ. Sci. Technol. 2008. V. 42. P. 8283–8289.

92. *Vangenechten J.H.D., Bosman F., Deckers H.* Effects of short-term changes in water supply on the ionic composition of acid moorland pools in the Campine of Antwerp (Belgium) // Hydrobiol. 1981. V. 76. P. 149–159.

93. *Weber F.-A., Hofacker A., Voegelin A., Kretzschmar R.* Temperature dependence and coupling of iron and arsenic reduction and release during flooding of a contaminated soil // Environ. Sci. Technol. 2010. V. 44. P. 116–122.

94. *Wielinga B., Mizuba M.M., Hansel C.M., Fendorf S.* Iron promoted reduction of chromate by dissimilatory iron-reduction bacteria // Environ. Sci. Technol. 2001. V. 35. P. 522–527.

95. *Zachara J.M., Fredrickson G.K., Smith S.C., Gasssman P.L.* Solubilization of Fe(III) oxide-bound trace metals by dissimilatory Fe(III) reducing bacterium // Geochim. Cosmochim. Acta. 2001. V. 65. P. 75–93.

96. *Zachara J.M., Kukkadapu R.K., Fredrickson J.K., Gorby Y., Smith S.C.* Biomineralization of poorly crystalline Fe(III) oxides by dissimilatory metal reducing bacteria (DMRB) // Geomicrobiol. J. 2002. V. 19. P. 179–207.

*ПОЧВОВЕДЕНИЕ, 2014, № 3, с. 283–294*

## ХИМИЯ ПОЧВ

*УДК 631.417.8*

# КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ РТУТИ (II) С ГУМИНОВЫМИ КИСЛОТАМИ ТУНДРОВЫХ ПОЧВ*

**© 2014 г. Р. С. Василевич, В. А. Безносиков, Е. Д. Лодыгин, Б. М. Кондратенок**

*Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН, 167982, Сыктывкар, ГСП-2, ул. Коммунистическая, 28*

*e-mail: vasilevich.r.s@ib.komisc.ru*

Поступила в редакцию 18.03.2013 г.

Изучены механизмы взаимодействия ионов ртути (II) с препаратами гуминовых кислот (**ГК**), выделенных из органогенных горизонтов поверхностно-глеевых почв (Haplic Stagnosol (Gelic, Siltic)) кустарниковой тундры и тундровых торфянисто-глеевых мерзлотных почв (Histic Cryosol (Reductaquic, Siltic)) мохово-лишайниковой тундры. Особенности взаимодействия ионов ртути (II) с гуминовыми кислотами обусловлены молекулярным строением ГК, концентрационными диапазонами элемента и параметрами среды. Связывание ионов ртути (II) в устойчивые комплексные соединения наиболее эффективно происходит в диапазоне значений pH 2.5–3.5. При концентрации элемента менее 0.50 мкмоль/дм$^3$ основными комплексообразующими центрами ГК являются аминокислотные функциональные группы периферической части молекул. В диапазоне концентраций 0.25–0.50 ммоль/дм$^3$ вступают во взаимодействие пирокатехиновые, салицилатные и фенольные группы ядерной части молекул, при более высоких концентрациях ионов ртути (II) 0.50–5.0 ммоль/дм$^3$ основным процессом, протекающим в системе, является физическая сорбция гидроксокомплексов ртути поверхностью ГК.

*Ключевые слова:* тундровые почвы, гуминовые кислоты, функциональные группы, ионы ртути (II), комплексообразование, гуматы ртути.

**DOI:** 10.7868/S0032180X14030113

## ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение ртутью арктических экосистем представляет реальную проблему последних десятилетий. В работах Arctic Monitoring and Assessment Programm отмечается: “Ртуть, свинец и кадмий – наиболее опасные тяжелые металлы, загрязненность которыми природной среды Арктики представляет серьезную угрозу” [27, 28]. В арктические экосистемы ежегодно транспортируется около 200–300 т ртути и ее соединений от антропогенных и природных источников [27, 34, 38]. Исследования почв, озерных отложений и тканей организмов животных показали, что современное содержание ртути в Арктике в среднем втрое выше, чем в доиндустриальную эпоху [30, 35]. Согласно существующим моделям переноса ртути, большая ее часть достигает Арктики по воздуху [27]. Имеются данные, диагностирующие локальное антропогенное загрязнение соединениями ртути почв района Воркуты [9]. Во многих случаях содержание ртути в органогенных горизонтах почв превышает фоновые значения [10].

Нахождение форм ртути в природных объектах сильно зависит от pH среды, характера и концентрации анионов, формирующих стабильные комплексы с ртутью [16]. Основным геохимическим барьером ртути в почвах являются органогенные горизонты, что связано с высоким содержанием гумусовых веществ [4].

Гумусовые вещества (**ГВ**) – важнейшие природные комплексообразующие соединения. Различающиеся по растворимости группы ГВ, фульвокислоты (**ФК**) и гуминовые кислоты (ГК), выполняют противоположные геохимические функции. ФК увеличивают миграционную способность элементов в земной коре, а ГК представляют собой мощный геохимический барьер [6]. Наличие карбоксильных, гидроксильных, карбонильных групп в сочетании с ароматическими структурами обеспечивает способность ГК образовывать прочные соединения с ионами металлов, чем определяется их глобальная геохимическая роль [13]. Эти свойства во многом определяют санитарно-экологическое состояние не только почв, но и всех объектов окружающей среды [17, 23, 25].

* Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 13-04-00070-а, проекта Президиума УрО РАН № 12-У-4-1003 и программы Президиума РАН – № 12-П-4-1008.

Суровые климатические условия тундры, слабая интенсивность микробиологических процессов определяют низкую способность тундровых экосистем к самоочищению от токсических веществ [8]. Слабая изученность строения и свойств ГК тундровых почв, их аккумулятивных характеристик по отношению к ртути, с одной стороны, а также способность ртути образовывать наиболее устойчивые комплексные соединения с высокомолекулярной совокупностью ГВ, с другой, обусловливают выбор данного элемента для оценки эффективности геохимического барьера гуминовых кислот тундровых почв. Детальное изучение процессов комплексообразования и связывания поллютантов гумусовыми веществами позволит прогнозировать загрязнение окружающей среды тундровых экосистем в условиях усиления антропогенного воздействия.

Цель работы – оценить эффективность связывания ионов ртути (II) гуминовыми кислотами тундровых почв и определить механизмы комплексообразования в зависимости от структурно-функциональных параметров ГК, содержания элемента и pH среды.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Исследования проведены в Большеземельской тундре Воркутинского р-на Республики Коми с распространением массивно-островной многолетней мерзлоты [7]. Территория представляет полого-увалистую равнину, покрытую чехлом покровных пылеватых суглинков мощностью менее 10 м [15].

В европейской тундре выражены две подзоны: мохово-лишайниковая и кустарниковая тундры. Климат умеренно континентальный, среднегодовая температура воздуха по метеостанции г. Воркута – минус 5.8°С, среднесуточная сумма положительных температур составляет около 1000°С, среднегодовое количество осадков – 550 мм. В теплый период года преобладают ветры северного и северо-западного направления, в холодные месяцы (сентябрь–апрель) – южного и юго-западного направления [2].

*Объекты исследований* – плакорные почвы: тундровые поверхностно-глеевые, тундровые поверхностно-глеевые освоенные (кустарниковая тундра); тундровые торфянисто-глеевые мерзлотные, тундровые торфяно-глеевые мерзлотные (мохово-лишайниковая тундра). Тундровые поверхностно-глеевые почвы (Haplic Stagnosol (Gelic, Siltic)) характеризуются морфологически слабодифференцированным профилем с двумя уровнями оглеения: в верхней части минеральной толщи – элювиально-глеевый и в нижней – глубинно-глеевый горизонты; с залеганием многолетнемерзлых покровных суглинков на глубине около 120 см от поверхности. Тундровые поверхностно-глеевые освоенные почвы в осенне-зимний период накапливают больший запас холода по сравнению с целинными аналогами, вследствие меньшей мощности снежного покрова. Тундровым торфянисто- и торфяно-глеевым мерзлотным почвам (Histic Cryosol (Reductaquic, Siltic)) свойственно наличие поверхностной торфяной подстилки (10–30 см) и четко выраженного глеевого тиксотропного горизонта; минеральная толща малой мощности; слабодифференцированный почвенный профиль; деформация почвенного профиля, вызванная перемещением насыщенных влагой горизонтов при оттаивании и замерзании. Вечная мерзлота залегает на глубине от 55 до 80 см [1, 20]. Общая характеристика почвообразования, морфологические, физико-химические показатели почв представлены в работе Безносикова с соавт. [3].

*Методы исследований.* Препараты гуминовых кислот выделены из органогенных горизонтов тундровых почв по методике, рекомендованной Международным обществом по изучению гумусовых веществ IHSS [40].

Определение элементного состава препаратов ГК выполнено на CHNSO- анализаторе EA 1110 (Carlo-Erba, Италия) в соответствии с аттестованными методиками КХА МВИ № 88-17641-94-2009, № 88-17641-116-2011. Общее содержание углерода в растворах определяли на анализаторе TOC-VCPA/CPN (Shimadzu, Япония). Спектры $^{13}$C-ЯМР воздушно-сухих препаратов ГК регистрировали на спектрометре JNM-ECA 400 (JEOL, Япония). Аминокислотный состав 6 моль/дм$^3$ HCl вытяжки выполнен методом жидкостной хроматографии на ионообменных смолах (анализатор аминокислот ААА 339) согласно аттестованной методике КХА МВИ № 88-17641-97-2010.

Значения сорбционных емкостей препаратов ГК к ионам ртути (II) в модельном эксперименте были получены в промежуточных условиях прецизионности (согласно ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002) в составе двух серий измерений. Препараты ГК были подвергнуты диспергированию и пропусканию через сито диаметром ячеек 0.1 мм. В экспериментах навески воздушно-сухих ГК 50 мг обрабатывали растворами нитрата ртути (II) с концентрацией от 0.000025 до 5.0 ммоль/дм$^3$. Исходный раствор нитрата ртути 5.0 ммоль/дм$^3$ готовили растворением нитрата ртути (II) марки ч.д.а. в 0.001 моль/дм$^3$ $HNO_3$, рабочие растворы $Hg(NO_3)_2$ – разбавлением исходного 0.001 моль/дм$^3$ $HNO_3$. В процессе эксперимента значение pH поддерживали равное 3.0 ± 0.1. Суспензии перемешивали в течение 24 ч, затем осадок отделяли фильтрованием через гидрофильный мембранный фильтр Durapore с диаметром пор 0.22 мкм (Millipore), отбирали аликвотные части растворов для дальнейшего определения концентрации ионов ртути (II).

**Таблица 1.** Элементный состав гуминовых кислот почв

| Горизонт, глубина, см | Массовая доля, % | | | | Мольное отношение элементов | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | C | N | H | O | H : C | O : C | C : N |
| Тундровая торфянисто-глеевая мерзлотная почва | | | | | | | |
| O, 0–9 * | 54.2 ± 1.7 | 3.35 ± 0.22 | 4.7 ± 0.4 | 38 ± 4 | 1.03 | 0.52 | 18.84 |
| O, 0–9 | 55.1 ± 1.8 | 4.09 ± 0.27 | 5.5 ± 0.5 | 35 ± 4 | 1.21 | 0.48 | 15.69 |
| Тундровая торфяно-глеевая мерзлотная почва | | | | | | | |
| O, 0–10 | 52.7 ± 1.7 | 4.16 ± 0.28 | 5.5 ± 0.5 | 38 ± 4 | 1.25 | 0.54 | 14.77 |
| T, 10–20 | 54.2 ± 1.7 | 3.72 ± 0.25 | 5.4 ± 0.5 | 37 ± 4 | 1.19 | 0.51 | 16.99 |
| Тундровая поверхностно-глеевая почва | | | | | | | |
| A0, 0–5 | 54.4 ± 1.7 | 4.33 ± 0.29 | 5.1 ± 0.5 | 36 ± 4 | 1.12 | 0.50 | 14.66 |
| Тундровая поверхностно-глеевая освоенная почва | | | | | | | |
| A дер, 0–5 | 52.6 ± 1.7 | 5.8 ± 0.4 | 5.6 ± 0.5 | 36 ± 4 | 1.28 | 0.51 | 10.57 |

* Данные для “гидролизного” образца.

Эффективную сорбцию ионов ртути (II) препаратами ГК оценивали по разности исходной и конечной концентраций элемента в растворе. Определение равновесной концентрации ртути проводили методом “холодного пара” на атомно-абсорбционном анализаторе ртути РА-915+ (Люмэкс, Россия) с применением аттестованной методики М-01-42-2006. Погрешность метода измерения не превышает ±25% ($P = 95\%$).

Для изучения кинетики взаимодействия ионов ртути (II) с ГК тундровой торфянисто-глеевой мерзлотной почвы готовили три серии смесей с молярной концентрацией ионов ртути (II) 0.50 мкмоль/дм$^3$, 0.65 и 3.2 ммоль/дм$^3$. Суспензии перемешивали от 10 мин до 3 сут. Для изучения комплексообразования ионов ртути (II) с ГК тундровой торфянисто-глеевой мерзлотной почвы при разных значениях pH использовали растворы с концентрацией ионов ртути (II) 0.50 мкмоль/дм$^3$, 0.50 и 4.7 ммоль/дм$^3$. Заданное значение pH в диапазоне 1.5–5.5 устанавливали растворами $HNO_3$ и NaOH с молярными концентрациями 0.1 и 1.0 моль/дм$^3$. Контроль значения pH проводили на промежуточных стадиях эксперимента, при необходимости доводили до нужного значения. Гуматы ртути (ГК-Hg), полученные в экспериментах по сорбции, использовали при исследовании механизмов комплексообразования методом ИК-спектроскопии. Спектры поглощения снимали в спектральном диапазоне 500–4500 см$^{-1}$ на ИК Фурье-спектрометре ИнфраЛЮМ ФТ-02 (Люмэкс, Россия) при спектральном разрешении 1 см$^{-1}$.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Элементный состав и молекулярное строение гуминовых кислот – фундаментальные характеристики, отражающие их структурные особенности, которые могут использоваться в качестве показателей уровня гумификации, степени окисленности и конденсированности гуминовых кислот [17, 24].

Элементный состав. Результаты исследований показали, что степень конденсированности ГК исследуемых почв определяется их генезисом, обусловленным биоклиматическими условиями. Мольные отношения H : C для ГК органогенных горизонтов почв представлены следующим рядом: тундровая поверхностно-глеевая освоенная > тундровая торфяно-глеевая мерзлотная > тундровая торфянисто-глеевая мерзлотная > тундровая поверхностно-глеевая. Уменьшение H : C указывает на увеличение доли ароматических фрагментов и гумифицированности препаратов ГК в ряду почв (табл. 1).

Особенность тундрового почвообразования освоенной почвы характеризуется большим содержанием азота ГК и наименьшим мольным отношением C : N, отражая повышенную биологическую активность этих почв. Отношения O : C для всех ГК практически одинаковы. Было установлено, что содержание общей серы в ГК тундровых почв составляет 0.04–0.16%: выше для ГК поверхностно-глеевых (0.10–0.16%), чем ГК гидроморфных почв (0.04–0.10 %).

Молекулярное строение ГК по данным $^{13}$C-ЯМР-спектроскопии. По данным $^{13}$C-ЯМР-спектроскопии ГК исследованных почв имеют схожее молекулярное строение (табл. 2). Характеристическими признаками молекулярной структуры исследованных ГК являются низкая степень ароматичности (18.4–28.5%), высокая доля фрагментов периферической части молекул: алифатических групп (24.3–35.5%), олиго- и полисахаридных фрагментов (22.1–

**Таблица 2.** Массовая доля функциональных групп и молекулярных фрагментов ГК по данным $^{13}$C-ЯМР-спектроскопии, %

| Горизонт, глубина, см | Химический сдвиг, ppm | | | | | | | | Ароматичность, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0–47 | 47–60 | 60–105 | 105–144 | 144–164 | 164–183 | 183–190 | 190–204 | |
| | $C_{Alkyl}$ | $C_{O,N\text{-}alkyl}$ | | $C_{Ar}$ | $C_{ArOH}$ | $C_{COOH}$ | Quinone | $C_{COH}$ | |
| Тундровая торфянисто-глеевая мерзлотная почва | | | | | | | | | |
| О, 0–9* | 25.97 | 8.15 | 17.93 | 24.46 | 8.30 | 12.81 | 0.84 | 1.54 | 34.13 |
| О, 0–9 | 24.32 | 10.23 | 24.52 | 20.68 | 7.34 | 11.91 | 0.24 | 0.76 | 28.48 |
| Тундровая торфяно-глеевая мерзлотная почва | | | | | | | | | |
| О, 0–10 | 28.27 | 10.50 | 26.86 | 16.21 | 6.07 | 11.85 | 0.00 | 0.25 | 22.34 |
| Т, 10–20 | 27.41 | 9.98 | 25.00 | 17.98 | 6.90 | 11.66 | 0.33 | 0.73 | 25.39 |
| Тундровая поверхностно-глеевая почва | | | | | | | | | |
| А0, 0–5 | 28.85 | 10.52 | 26.49 | 15.86 | 5.67 | 12.53 | 0.01 | 0.07 | 21.56 |
| Тундровая поверхностно-глеевая освоенная почва | | | | | | | | | |
| А дер, 0–5 | 35.52 | 10.93 | 22.10 | 13.05 | 5.18 | 12.82 | 0.15 | 0.26 | 18.43 |

* Данные для “гидролизного” образца.

26.9%), амино- и метоксигрупп (10.2–10.9%). Сопоставление данных содержания карбоксильных групп (химический сдвиг 164–183 ppm) дает прогноз комплексообразующих свойств гуминовых кислот [5]. Массовая доля COOH-групп примерно одинаковая, несколько больше у препаратов ГК поверхностно-глеевых (12.5–12.8%), чем у ГК гидроморфных почв (11.8–11.7%).

Гидролизаты ГК почв тундровой зоны содержат 15–17 аминокислот, суммарная массовая доля которых достигает 18% (более 48% от общего содержания азота). Содержание аминокислот в ГК зависит от степени гидроморфизма тундровых почв и увеличивается в ряду тундровая торфяно-(торфянисто-)глеевая мерзлотная > тундровая поверхностно-глеевая освоенная > тундровая поверхностно-глеевая с массовой долей аминокислот, соответственно 8.0–11.0, 14.1, 17.7%.

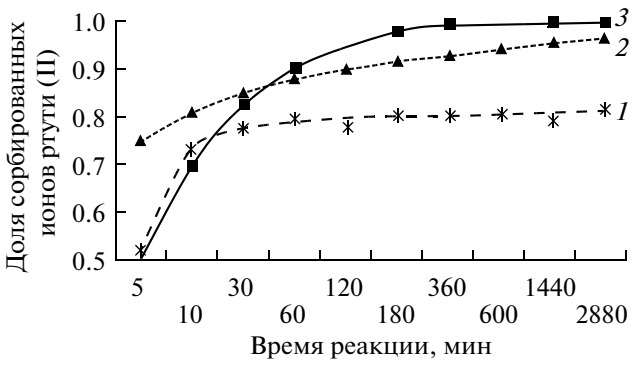



**Рис. 1.** Кинетика сорбции ионов ртути (II) гуминовой кислотой: $c_0(Hg^{2+})$ = 0.50 мкмоль/дм$^3$ (*1*), $c_0(Hg^{2+})$ = = 0.65 ммоль/дм$^3$ (*2*), $c_0(Hg^{2+})$ = 3.2 ммоль/дм$^3$ (*3*).

Следовательно, по результатам элементного, аминокислотного анализа и $^{13}$C-ЯМР-спектроскопии установлено, что для препаратов ГК тундровых почв характерна высокая доля карбоксильных групп в периферической части ГК, обеспечивающая их высокую доступность к процессам комплексообразования.

В связи с близким молекулярным строением препаратов ГК исследованных почв, в данной работе были изучены свойства “гидролизного образца” тундровой торфянисто-глеевой мерзлотной почвы, полученного при длительном воздействии щелочи (две недели), при выделении препарата ГК. Длительный гидролиз приводит к уменьшению массовой доли углеводных и аминокислотных фрагментов в периферической части молекул и увеличению ароматичности ГК на 5.5% и относительной доли кислородсодержащих групп: COOH, фенольных, хинонных, групп альдегидов и кетонов.

Кинетика сорбции ионов ртути (II) ГК. Исследования кинетики связывания ионов ртути (II) позволяют установить скорость достижения равновесия, поглотительную емкость ГК для определенного состава раствора. Анализ кинетических зависимостей сорбции ионов ртути (II) ГК позволил выявить, что равновесие в системе устанавливается за 1–6 ч и определяется исходными концентрациями элемента (рис. 1).

Для выявления кинетических механизмов, которые контролируют процесс комплексообразования, были использованы кинетические уравнения псевдопервого (1), псевдовторого (2), псевдотретьего (3) порядков:

$$\ln c = \ln c_0 - k_1 t, \qquad (1)$$

**Таблица 3.** Кинетические параметры сорбции ионов ртути (II) ГК

| $c_0(Hg^{2+})$, ммоль дм$^{-3}$ | Псевдопервый порядок | | Псевдовторой порядок | | Псевдотретий порядок | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $k_1$, мин$^{-1}$ | $r$ | $k_2$, дм$^3$ мин$^{-1}$ моль$^{-1}$ | $r$ | $k_3$, дм$^6$ мин$^{-1}$ моль$^{-2}$ | $r$ |
| 0.0005 | $(1.3) \times 10^3$ | 0.153 | $2.0 \times 10^{-4}$ | 0.203 | $1.6 \times 10^{-11}$ | 0.259 |
| 0.65 | $(1.7) \times 10^3$ | 0.627 | $6.9 \times 10^{-2}$ | 0.857 | $1.5 \times 10^{-6}$ | 0.968 |
| 3.20 | $(0.4) \times 10^3$ | 0.602 | $9 \times 10^{-3}$ | 0.995 | $6.1 \times 10^{-8}$ | 0.969 |

$$\frac{1}{c} = k_2 t + \frac{1}{c_0}, \quad (2)$$

$$\frac{1}{c^2} = k_3 t + \frac{1}{c_0^2}, \quad (3)$$

где $k_i$ – константа скорости $i$-го псевдо-порядка реакции, $t$ – время реакции (мин), $c$ – молярная концентрация ионов ртути (II) в момент времени $t$ (моль/дм$^3$), $c_0$ – начальная молярная концентрация ионов ртути (II) (моль/дм$^3$).

На основании экспериментальных данных были построены кинетические зависимости сорбции ионов ртути (II) ГК и рассчитаны коэффициенты корреляции ($r$), позволяющие выделить наилучшие соответствия для различных порядков реакций (табл. 3).

Установлено, что при низкой концентрации ионов ртути (II) (0.50 мкмоль/дм$^3$) комплексообразование с ГК можно рассматривать как гетерогенную химическую реакцию. Низкие значения коэффициентов корреляции показывают, что ни одна из кинетических моделей не соответствует адсорбционному процессу данного концентрационного диапазона элемента. По нашему мнению, процесс взаимодействия имеет нулевой порядок реакции: сорбция ионов ртути (II) не зависит от концентрации компонентов. Гетерогенность системы приводит к тому, что реакции комплексообразования предшествует диффузия ионов металла к лигандам. Кинетика процесса лимитируется скоростью медленной стадии – диффузии [31].

При увеличении концентрации элемента установление равновесия в системе лимитируется скоростью комплексообразующего процесса. Большое количество функциональных групп в структуре ГК, вступающих во взаимодействие с ионами ртути (II), определяет высокую степень псевдопорядка реакции. Комплексообразование с начальной концентрацией $c_0(Hg^{2+}) = 0.65$ ммоль/дм$^3$ лучше описывается кинетической моделью третьего псевдо-порядка реакции ($r = 0.968$), что отражает наличие большого разнообразия взаимодействий в исследованной системе.

При использовании начальной концентрации ионов $c_0(Hg^{2+}) = 3.2$ ммоль/дм$^3$ достигается насыщение всех сорбционных центров ГК за счет комплексоообразования с участием карбоксильных и фенольных групп. Кинетическая модель псевдовторого порядка лучше всего согласуется с экспериментальными ($r = 0.995$) и литературными данными [32].

Влияние pH на связывание ионов ртути (II) ГК. Сорбция ионов ртути (II) зависела как от pH раствора, состава функциональных групп ГК, так и от доли гидролизованных форм элемента (рис. 2). При низких значениях pH = 1.5–2.0 ртуть существует преимущественно в ионной форме и уменьшение сорбции связано с протонированием карбоксильных групп ГК [5]. При pH = 3.0–3.5 наблюдается выход зависимости доли сорбции на плато. При увеличении pH более 3.5 происходит уменьшение равновесной концентрации ртути за счет образования коллоидной фазы гидроксокомплексов ртути, которые не вступают в комплексообразование с гуминовыми кислотами, а сорбируются на развитой поверхности ГК (рис. 2, зависимости *1*, *2*).

В реальных природных условиях при малом содержании ртути, ниже уровня достижения произведения растворимости $Hg(OH)_2$, максимум сорбции наблюдается в диапазоне pH 2.5–3.5 (зависимость *3*). С появлением гидролизованных форм элемента при pH более 3.5 доля хемосорбции уменьшается, при этом процесс физической сорбции поверхностью ГК отсутствует.

Сопоставление ИК-спектров поглощения гуматов ртути показало, что минимум образования ГК-Hg происходит при pH = 1.5, максимум – при

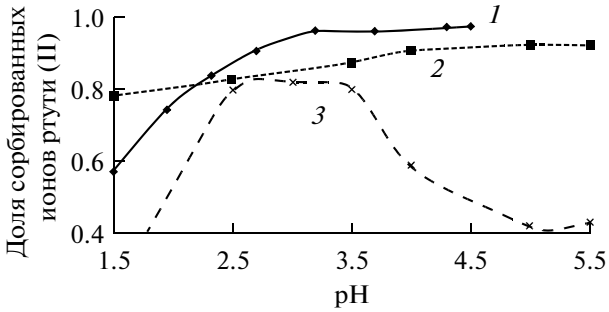



**Рис. 2.** Зависимость сорбции ионов ртути (II) от pH: $c_0(Hg^{2+}) = 4.7$ ммоль/дм$^3$ (*1*), $c_0(Hg^{2+}) = 0.50$ ммоль/дм$^3$ (*2*), $c_0(Hg^{2+}) = 0.50$ мкмоль/дм$^3$ (*3*).

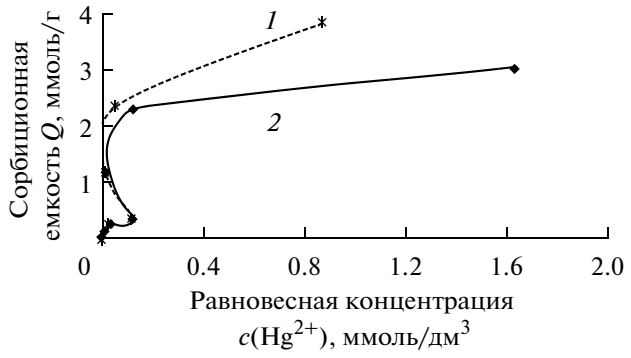



**Рис. 3.** Изотермы сорбции ионов ртути (II) гуминовой кислотой тундровой торфянисто-глеевой мерзлотной почвы: pH 4.0 (*1*), pH 3.0 (*2*). $c_0(Hg^{2+})$ = = 0.025–5.0 ммоль/дм$^3$.

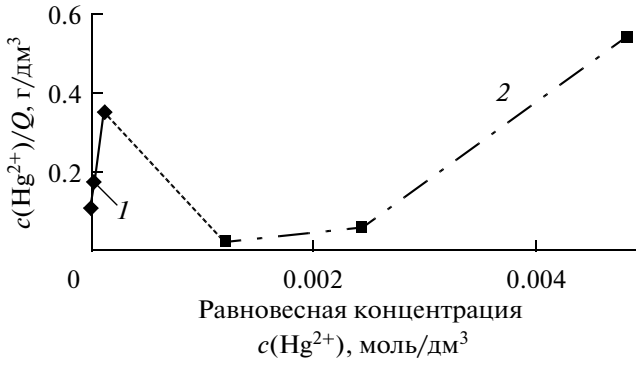



**Рис. 4.** Изотерма сорбции Ленгмюра ионов ртути (II) гуминовой кислотой тундровой торфянисто-глеевой мерзлотной почвы: $c_0(Hg^{2+}) = 0.025–0.50$ ммоль/дм$^3$ (*1*), $c_0(Hg^{2+}) = 1.25–5.0$ ммоль/дм$^3$ (*2*).

pH = 2.5–3.5 и 5.5. При этом интенсивность линии 1660 см$^{-1}$ асимметричных валентных колебаний ионизированной карбоксильной группы при pH = 2.5–3.5 выше, что косвенно может отражать больший вклад хемосорбции в данном диапазоне кислотности и физической сорбции с повышением pH. Максимум ИК-спектров поглощения при 3420 см$^{-1}$ относится к OH- и NH-группам. Интенсивность линии 3420 см$^{-1}$ уменьшается в ряду: ГК, ГК-Hg при pH = 1.5, ГК-Hg при pH = 3.0, ГК-Hg при pH = 5.5. Увеличение pH приводит к включению в процесс комплексообразования функциональных групп с пониженными кислотными свойствами, в частности фенольных гидроксидов, которые вносят дополнительный вклад в сорбционную емкость ГК [12].

Комплексообразование в диапазоне макроконцентраций ионов ртути (II) $c_0(Hg^{2+})$ = 0.025–5.0 ммоль/дм$^3$. Резкое изменение изотермы сорбции в концентрированной области, свидетельствует о подавлении комплексообразования на ГК, связанного с гидролизом нитрата ртути (II) (рис. 3). Увеличение исходной концентрации элемента смещает положение равновесия системы в сторону образования коллоидной фазы и ее сорбции поверхностью ГК. Процесс взаимодействия ГК с ионами ртути (II) можно разделить на две области в зависимости от исходных концентраций элемента. Условной границей перехода можно считать изменение хода изотермы сорбции Ленгмюра (рис. 4). Появление физической сорбции гидроксокомплексов ртути приходится на области с различной исходной концентрацией ионов ртути (II) – 0.20–0.50 ммоль/дм$^3$, что определяется частичной растворимостью препаратов ГК. В модельных суспензиях различных препаратов ГК обнаружено 0–56 мг/дм$^3$ углерода в составе растворенных соединений.

Анализ данных ИК-спектров поглощения гуматов ртути для выявления центров связывания имеет некоторые ограничения: при насыщении комплексообразующих центров массовая доля ртути в составе ГК-Hg может достигать 30%. В связи с этим интенсивность характеристических линий по отношению к исходному препарату ГК уменьшается, что делает невозможным количественное сопоставление спектров. Для решения данной проблемы нами предложен прием, в котором в качестве эталонных, неизменяемых в процессе взаимодействия с ионами ртути (II) могут быть использованы интенсивности линии метиленовых групп при 2928 см$^{-1}$. Используя отношения интенсивностей характеристических линий ($I_i$) к абсорбции при 2928 см$^{-1}$ ($I_{2928}$), можно получить достаточно точную динамику сигналов от функциональных групп ГК в процессе комплексообразования (табл. 4).

Наиболее чувствительной полосой, указывающей на участие карбоксильных групп в связывании ионов ртути (II), следует считать групповую линию 1710–1720 см$^{-1}$ неионизированной COOH-группы. (рис. 5). Увеличение сигнала асимметричных валентных колебаний C-O-группы при 1610–1660 см$^{-1}$ и появление симметричных валентных колебаний 1383 см$^{-1}$ диагностирует увеличение доли карбоксилат-ионов, связанных с ртутью. По изменению интенсивности данных полос можно судить о степени связывания ионов ртути (II) [23, 36].

Образование координационных соединений ионов ртути (II) как с ароматическими, так и алифатическими COOH-группами, обусловливает увеличение интенсивности линий 1610 см$^{-1}$ и 1660–1685 см$^{-1}$ [22]. Наиболее значимыми карбоксильными группами алифатических цепей, участвующими в образовании координационных соединений, являются аминокислотные

**Таблица 4.** Отношение интенсивностей полос поглощения COOH-, $NH_2$- и OH-групп ($I_i$) гуматов ртути к интенсивности полосы 2928 $см^{-1}$ ($I_{2928}$) метиленовых групп в ИК-спектрах

| Отношение интенсивностей полос поглощения | | pH | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 3.0 | | | | | | | 2.5 | |
| | | начальная концентрация $c_0(Hg^{2+})$, ммоль/дм$^3$ | | | | | | | | |
| | | 0 | 0.050 | 0.125 | 0.250 | 0.50 | 1.25 | 5.0 | 0.50 | 5.0 |
| COOH, COH | $I_{1720}/I_{2928}$ | 1.06 | 0.99 | 0.99 | 0.96 | 0.92 | 0.81 | 0.62 | 0.94 | 0.62 |
| | $I_{1660}/I_{2928}$ | 1.57 | 1.65 | 1.72 | 1.75 | 1.80 | 1.85 | 1.77 | 1.69 | 1.77 |
| | $I_{1610}/I_{2928}$ | 0.67 | 0.74 | 0.73 | 0.79 | 0.81 | 0.87 | 0.96 | 0.84 | 0.87 |
| | $I_{1383}/I_{2928}$ | 0.92 | 0.95 | 0.96 | 1.04 | 1.05 | 1.15 | 1.29 | 1.02 | 1.27 |
| $NH_2$ | $I_{1542}/I_{2928}$ | 1.01 | 1.09 | 1.07 | 1.19 | 1.16 | 1.26 | 1.36 | 1.13 | 1.32 |
| OH | $I_{1125}/I_{2928}$ | 1.38 | 1.07 | 1.05 | 1.14 | 1.10 | 1.15 | 1.26 | 1.10 | 1.27 |
| | $I_{1088}/I_{2928}$ | 1.60 | 1.21 | 1.17 | 1.16 | 1.12 | 1.08 | 1.08 | 1.14 | 1.09 |
| | $I_{1042}/I_{2928}$ | 1.50 | 1.19 | 1.16 | 1.28 | 1.24 | 1.31 | 1.45 | 1.24 | 1.45 |

фрагменты. Они имеют интенсивную линию колебаний C=O группы ионизированной $COO^-$ с достаточно широким сдвигом (40–60 $см^{-1}$) и максимумом 1550–1580 $см^{-1}$ [29]. С участием этих групп связано образование интенсивной полосы гуматов ртути 1550–1610 $см^{-1}$.

Обращает внимание изменение интенсивности полос 1125, 1088 и 1042 $см^{-1}$, соответствующих первичным, вторичным, третичным спиртовым OH-группам, преимущественно углеводных, и по некоторым сведениям OH-фенольных фрагментов [21, 36]. С увеличением концентрации элемента до $c_0(Hg^{2+}) = 0.125$ ммоль/дм$^3$ интенсивность линий уменьшается, что свидетельствует о взаимодействии пирокатехиновых, салицилатных, фенольных и спиртовых OH-групп полисахаридов с ионами ртути (II). Увеличение сигналов этих линий при дальнейшем повышении концентрации элемента обусловлено преобладанием конкурентного хемосорбции процесса гидролиза нитрата ртути (II) и образованием гидроксокомплексов ртути (табл. 4).

Усиление сигнала 1542 $см^{-1}$, относящегося к аминогруппам молекул ГК, связано, вероятно, с маскирующим влиянием абсорбции карбоксилат-ионов (1610 $см^{-1}$), не исключено участие аминогрупп в связывании элемента. В этом случае при образовании комплексов ионов ртути (II) происходит отщепление протона от $NH_2$-группы и полоса 1560–1640 $см^{-1}$ трансформируется в линию с максимумом 1542 $см^{-1}$ NH-группы [21].

По значению сорбционной емкости к ионам ртути (II) гуминовые кислоты могут быть распределены в две группы. В первую группу входят ГК целинных почв с сорбционной емкостью ($Q$) 0.47–0.49 ммоль/г, во вторую – ГК тундровой поверхностно-глеевой освоенной и "гидролизного образца" тундровой торфянисто-глеевой мерзлотной почвы с сорбционной емкостью до 0.35 ммоль/г. Компактное расположение изотерм сорбции ГК

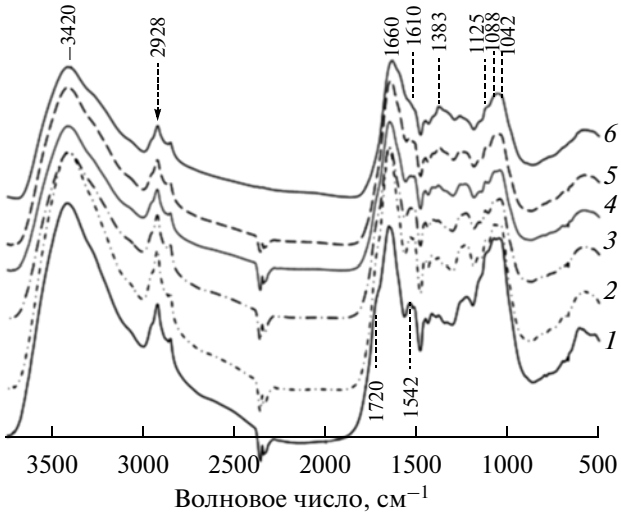



**Рис. 5.** ИК-спектры поглощения ГК тундровой поверхностно-глеевой освоенной почвы (*1*); ГК-Hg при pH 3: $c_0(Hg^{2+})$ = 0.050 ммоль/дм$^3$ (*2*), $c_0(Hg^{2+})$ = = 0.125 ммоль/дм$^3$ (*3*); $c_0(Hg^{2+})$ = 0.50 ммоль/дм$^3$ (*4*); $c_0(Hg^{2+})$ = 1.25 ммоль/дм$^3$ (*5*); $c_0(Hg^{2+})$ = = 5.0 ммоль/дм$^3$ (*6*).

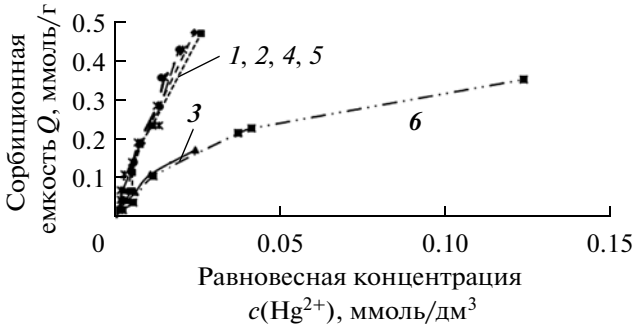



**Рис. 6.** Изотермы сорбции ионов ртути (II) гуминовыми кислотами почв: тундровой поверхностно-глеевой (*1*); тундровой торфянисто-глеевой мерзлотной (*2*); тундровой поверхностно-глеевой освоенной (*3*); тундровой торфяно-глеевой мерзлотной (0–10 см) (*4*); тундровой торфяно-глеевой мерзлотной (10–20 см) (*5*), тундровой торфянисто-глеевой мерзлотной ("гидролизный" образец) (*6*). $c_0(Hg^{2+})$ = 0.025–0.50 ммоль/дм$^3$.

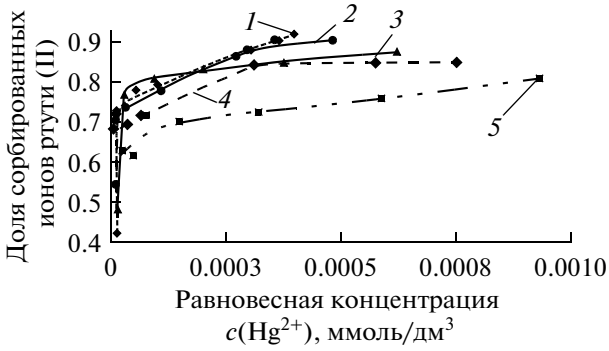



**Рис. 7.** Изотермы сорбции ионов ртути (II) гуминовыми кислотами почв: тундровой поверхностно-глеевой (*1*); тундровой торфянисто-глеевой мерзлотной (*2*); тундровой поверхностно-глеевой освоенной (*3*); тундровой торфяно-глеевой мерзлотной (0–10 см) (*4*); тундровой торфянисто-глеевой мерзлотной ("гидролизный" образец) (*5*); $c_0(Hg^{2+})$ = 0.025–5.0 мкмоль/дм$^3$.

первой группы является следствием однотипности молекулярного строения ГК (рис. 6).

В молекулах ГК комплексообразование осуществляется преимущественно кислородсодержащими группами ароматических фрагментов с образованием пирокатехиновых, салицилатных, фталатных и фенолятных комплексов ртути (условные константы устойчивости $\lg K_1$: 6.3, 8.6, 18.2, 22.7 соответственно) [19, 26, 39]. Результаты анализа $^{13}$С-ЯМР-спектров показали, что доля основных ртутьсвязывающих центров (карбоксильных и фенольных ОН-групп препаратов ГК) практически одинаковая. Поэтому различия в способности связывания ионов ртути (II) обусловлены приуроченностью СООН-групп к периферической и ядерной частям молекул ГК. Препарат ГК тундровой поверхностно-глеевой освоенной почвы, обладая наименьшей ароматичностью (18.4%), вероятно, имеет низкую долю кислородсодержащих хелатообразующих фрагментов в ядерной части молекул, что обусловливает меньшее химическое сродство к ионам ртути (II). Гидролизный образец, обладая повышенной ароматичностью (34.1%), имеет меньшую долю кислород- и азотсодержащих фрагментов в периферической части молекул, что снижает связывание ионов ртути (II).

Комплексообразование в диапазоне микроконцентраций ионов ртути (II) $c_0(Hg^{2+})$ = 0.025–5.0 мкмоль/дм$^3$. Уравнение Ленгмюра не может быть использовано для описания процесса хемосорбции ГК с микроколичествами ионов ртути (II) при отсутствии насыщения сорбционных центров (рис. 7).

Сорбция ионов ртути (II) ГК из разбавленных растворов подчиняется другим закономерностям, чем из более концентрированных растворов. Доля сорбированных ионов ртути (II) гуминовой кислотой увеличивается с ростом начальной концентрации от 0.43 до 0.92. Это отражение кинетических особенностей взаимодействия ГК с ионами ртути (II). В реальных природных системах при низких концентрациях ртути эффективность ГК как геохимического барьера снижается.

Значения сорбционной емкости существенно отличаются для различных диапазонов исходных концентраций элемента. Препараты ГК тундровой поверхностно-глеевой освоенной и "гидролизного образца" тундровой торфянисто-глеевой мерзлотной почв имеют меньшие сорбционные емкости к ионам ртути (II) в концентрированных растворах ($c_0(Hg^{2+})$ = 0.005–0.25 ммоль/дм$^3$). В разбавленных системах сорбционная емкость препаратов гидролизного образца ($c_0(Hg^{2+})$ = 0.025–0.125 мкмоль/дм$^3$) и освоенной почвы ($c_0(Hg^{2+})$ = 0.025–0.50 мкмоль/дм$^3$) максимальна. В диапазоне $c_0(Hg^{2+})$ = 0.50–5.0 ммоль/дм$^3$ наибольшим сродством к ионам ртути (II) обладают препараты тундровой поверхностно-глеевой и тундровой торфянисто-глеевой мерзлотной почв.

Для выявления природы ртутьсвязывающих центров был проведен корреляционный анализ значений сорбционной емкости $Q$ с параметрами ГК: массовой долей функциональных групп (по данным $^{13}$С-ЯМР-спектроскопии) и с результатами элементного анализа. Атомы углерода алифатических фрагментов, дважды замещенные гетероатомами ($C_{O,N\text{-}alkyl}$), карбоксильных ($C_{COOH}$) и карбонильных ($C_{COH}$) групп считаются полярными атомами ($C_{polar}$), содержание которых определяет количество сорбированных полярных загрязнителей [44]. Выявлена высокая корреляция между значениями сорбционной емкости ГК к

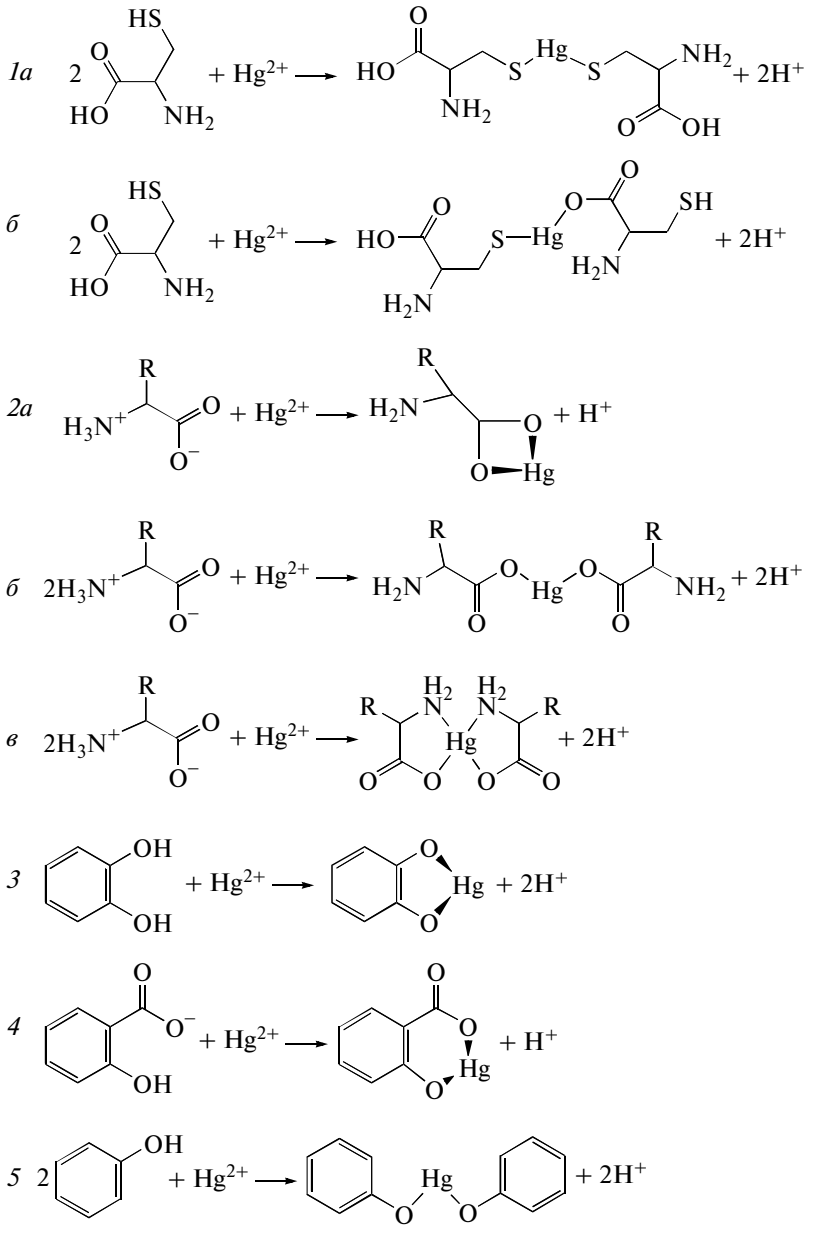



**Рис. 8.** Гипотетическая схема комплексообразования функциональных групп ГК с ионами ртути (II). Механизмы комплексообразования *1а*, *2а*, *б*, *в* приведены по данным [14]; *3, 4* – [11, 22].

ионам ртути (II) и ($C_{polar}$) ($r = 0.79–0.97$, $n = 6$, $P = 0.95$, $r_{cr} = 0.81$) в диапазоне концентраций элемента от 1.25 мкмоль/дм$^3$ до 0.20 ммоль/дм$^3$, обусловленная участием кислородсодержащих комплексообразующих центров в связывании элемента. По данным $^{13}$C-ЯМР спектроскопии и элементного анализа отмечается отрицательная корреляция $Q$ с ($C_{COOH}$) и ($C_{ArOH}$) и массовой долей кислорода в диапазоне $c_0(Hg^{2+}) = 0.00050–5.0$ ммоль/дм$^3$. Подобные закономерности описаны в литературе [11]. Это отражает пространственную и реакционную неоднородность карбоксильных групп в составе молекул ГК. Выявлена положительная корреляция $Q$ с массовой долей карбоксильных групп ($r = 0.81–0.90$) в диапазоне $c_0(Hg^{2+}) = 0.050–0.50$ мкмоль/дм$^3$, с массовой долей азота ($r = 0.80–0.90$), долей алифатических фрагментов ($r = 0.77–0.84$) ГК и содержанием углерода амино- и метоксигрупп ($r = 0.86–0.91$). Общие константы устойчивости ($\lg\beta_2$) комплексов ртути с аминокислотами (состава $HgL_2$, где L – лиганд) имеют значения от 13.0 до 20.6, что сопоставимо со значениями для салицилатных комплексов ртути ($\lg\beta_2 = 19.5$) [19, 26, 39].

Массовая доля общего азота в составе препаратов ГК тундровых почв достигает 6%. Доля азота в составе аминокислот достигает 48% от общего его содержания. На основании вышесказанного можно заключить, что олигопептидные фрагменты конституционной части молекул ГК играют значительную роль в связывании ионов ртути (II) в данном концентрационном диапазоне элемента. Комплексообразование возможно как по карбоксильным, так и аминогруппам в составе аминокислотных фрагментов. В таком случае подобные комплексы стабилизируются при участии боковых цепей [14] (рис. 8, *2в*).

В обзорах Tipping [41, 42], охватывающих большое количество исследований, посвященным комплексообразованию тяжелых металлов с гуминовыми кислотами, отмечается важное значение восстановленных групп серы в составе ГК в связывании ионов ртути (II) на низких концентрационных уровнях элемента. Данные рентгеновской абсорбционной спектроскопии отражают первичное взаимодействие с тиоловыми, а затем с карбоксилатными центрами ГК при увеличении концентрации ртути в растворе [43]. Согласно Lowe [33], до 6% серы находится в составе аминокислотных групп периферической части молекул, до 70% серы – в составе тиолов и S-гетероциклов негидролизуемой части ГК [33]. Выявлена достаточно высокая корреляционная зависимость сорбционной емкости ГК к ионам ртути (II) в области концентраций 0.025–0.125 мкмоль/дм$^3$ с массовой долей серы в ГК ($r = 0.74$). В связи с высокой тиофильностью ионов ртути (II), вполне вероятно первичное взаимодействие с ГК по серосодержащим аминокислотным, затем по тиоловым центрам молекул.

Анализ полученных данных позволил выяснить, что образование комплексов в системе ГК – ионы ртути (II) осуществляется через формирование ртутьсвязывающих центров на макромолекуле ГК, что является отражением представлений G. Scatchard о многоцентровой модели взаимодействия металлов с макромолекулярными лигандами [37]. На основании полученных результатов нами предложена гипотетическая схема механизмов комплексообразования ГК с ионами ртути (II) (рис. 8).

Порядок реакций в схеме соответствует представлению о кинетической последовательности реакций: взаимодействие с серосодержащими аминокислотными группами (рис. 8, *1а, б*), с аминокислотными группами ГК с образованием монодентантных комплексов (рис. 8, *2а*), бидентантных комплексов (рис. 8, *2б*, *в*); комплексообразование с участием пирокатехиновых групп ядерной части ГК (рис. 8, *3*), комплексообразование с образованием салицилатных и фенолятных комплексов ртути (рис. 8, *4, 5*).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гуминовые кислоты с ионами ртути (II) образуют устойчивые комплексные соединения в широком диапазоне pH и концентраций ионов ртути (II). Эффективность ГК как геохимического барьера зависит от количества функциональных групп в периферической части молекул ГК и исходных концентраций элемента в растворе. В области концентраций ионов ртути (II) менее 0.0005 ммоль/дм$^3$ эффективно комплексообразование протекает при pH = 2.5–3.5 по аминокислотным фрагментам периферической части молекул ГК (карбоксильным, олигопептидным, серосодержащим группам). Кинетические модели свидетельствуют, что реакции комплексообразования предшествует стадия диффузии ионов металла к лигандам.

В области концентраций 0.0005–0.50 ммоль/дм$^3$ связывание ртути осуществляется преимущественно за счет комплексообразования с участием наиболее сильных ртутьсвязывающих центров – пирокатехиновых и салицилатных групп ядерной части молекул. По мере увеличения исходных концентраций ионов ртути (II) в процесс комплексообразования включаются ртутьсвязывающие центры меньшей силы – фенольные и спиртовые OH-группы. Препараты ГК целинных тундровых почв имеют близкие значения сорбционных емкостей вследствие однотипности молекулярного строения и содержания основных ртутьсвязывающих центров, главным образом COOH и OH-фенольных и спиртовых групп.

При высоких концентрациях ионов ртути (II) 0.50–5.0 ммоль/дм$^3$ основным процессом, протекающим в системе, является физическая сорбция гидроксокомплексов ртути поверхностью ГК в интервале pH = 2.5–5.5.

Детальное изучение процессов комплексообразования и связывания ионов ртути (II) гуминовыми кислотами позволит прогнозировать загрязнение окружающей среды и оценить протекторную функцию тундровых экосистем в зависимости от концентрации поллютанта и кислотности почв.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Атлас почв Республики Коми / Под ред. Г.В. Добровольского, А.И. Таскаева, И.В. Забоевой. Сыктывкар: ООО “Коми республиканская типография”, 2008. 356 с.
2. Атлас Республики Коми по климату и гидрологии / Под ред. А.И. Таскаева. М.: ДиК, Дрофа, 1997. 116 с.
3. *Безносиков В.А., Лодыгин Е.Д.* Фракционно-групповой состав гумусокриогенных поверхностно-глеевых и гидроморфных почв Большеземельской

тундры // Вестн. С.-Петерб. ун-та. 2012. Сер. 3. Вып. 1. С. 107–120.

4. *Василевич Р.С., Безносиков В.А., Кондратенок Б.М.* Ртуть в объектах окружающей среды фоновых и техногенных территорий // Нефть и газ. 2009. № 3. С. 116–122.

5. *Варшал Г.М., Кощеева И.Я., Хушватова С.Д., Велюханова Т.К., Тащий Ю.Г., Данилова В.Н., Тютюнник О.А., Чхетия Д.Н., Галузинская А.Х.* Комплексообразование ртути с гумусовыми кислотами как важнейший этап цикла ртути в биосфере // Геохимия. 1999. № 3. С. 269–275.

6. *Варшал Г.М., Кощеева И.Я., Хушватова С.Д., Велюханова Т.К., Холин Ю.В., Тютюнник О.А.* О механизме сорбции ртути (II) гуминовыми кислотами // Почвоведение. 1998. № 9. С. 1071–1078.

7. Геокриологическая карта СССР. Масштаб 1 : : 2500000 / Под ред. Е.Д. Ершова, К.А. Кондратьевой. М.: Министерство геологии СССР и МГУ, 1998.

8. *Григорьев В.Я., Васильевская В.Д., Погожева Е.А.* Оценка и прогноз экологического состояния почвенно-растительного покрова на нарушенных территориях тундр // Почвоведение. 2011. № 3. С. 373–383.

9. *Дымов А.А., Каверин Д.А., Габов Д.Н.* Свойства почв и почвоподобных тел на территории г. Воркута // Почвоведение. 2013. № 2. С. 240–248.

10. *Дымов А.А., Лаптева Е.М., Калашников А.В., Денева С.В.* Фоновое содержание тяжелых металлов, мышьяка и углеводородов в почвах Большеземельской тундры // Теоретическая и прикладная экология. 2010. № 4. С. 43–48.

11. *Жилин Д.М.* Исследование реакционной способности и детоксицирующих свойств гумусовых кислот по отношению к соединениям ртути (II). Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1998. 22 с.

12. *Жоробекова Ш.Ж., Мальцева Г.М., Кыдралиева К.А.* Особенности комплексообразования гуминовых кислот с ионами металлов // Биологические науки. 1991. № 10. С. 71–75.

13. *Карпюк Л.А., Калакин А.А., Перминова И.В., Пономаренко С.А., Музафаров А.М., Константинов А.И., Петросян В.С.* Получение метоксисилильных производных гуминовых кислот с использованием 3-изоцианатопропилтриметоксисилана // Вест. Моск. ун-та. Сер. 2, химия. 2008. Т. 49. № 6. С. 395–402.

14. *Каррер П.* Курс органической химии / Под ред. М.Н. Колосова. Л.: Гос. научно-техническое изд-во химической литературы, 1960. 354 с.

15. Карта четвертичных отложений. Сер. Северо-Уральская. Q-41-V. Масштаб 1 : 200000 / Под ред. В.С Енокяна. Министерство геологии и охраны недр СССР, 1959.

16. *Лапердина Т.Г.* Определение ртути в природных водах / Отв. ред. Т.С. Папина. Новосибирск: Наука, 2000. 222 с.

17. *Лодыгин Е.Д., Безносиков В.А.* Изучение молекулярной структуры гумусовых кислот подзолистых и болотно-подзолистых почв методом $^{13}$С-ЯМР спектроскопии // Почвоведение. 2003. № 9. С. 1085–1094.

18. *Лодыгин Е.Д., Безносиков В.А., Чуков С.Н.* Структурно-функциональные параметры гумусовых веществ подзолистых и болотно-подзолистых почв. СПб.: Наука, 2007. 145 с.

19. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 478 с.

20. *Мажитова Г.Г.* Температурные режимы почв в зоне несплошной многолетней мерзлоты европейского северо-востока России // Почвоведение. 2008. № 1. С. 54–67.

21. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений / Под ред. А.А. Мальцева. М.: Мир, 1965. 210 с.

22. *Орлов Д.С.* Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1990. 325 с.

23. *Орлов Д.С., Осипова Н.Н.* ИК спектры почв и почвенных компонентов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1988. 67 с.

24. *Холодов В.А., Константинов А.И., Кудрявцев А.В., Перминова И.В.* Строение гуминовых кислот почв зонального ряда по данным спектроскопии ЯМР $^{13}$С // Почвоведение. 2011. № 9. С. 1064–1073.

25. *Чуков С.Н.* Структурно-функциональные параметры органического вещества почв в условиях антропогенного воздействия. СПб.: Изд-во СПетерб. ун.-та, 2001. 216 с.

26. *Яцимирский К.Б., Крисс Е.Е., Гвяздовская В.Л.* Константы устойчивости комплексов металлов с биолигандами. Киев: Наукова Думка, 1979. 224 с.

27. AMAP Assessment 2002: Heavy Metals in the Arctic. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP). Oslo, Norway, 2002. 265 p.

28. AMAP Assessment 2011: Mercury in the Arctic. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo, Norway, 2011. 193 p.

29. *Barth A.* Infrared spectroscopy of proteins // Biochimica et Biophysica Acta. 2007. V. 1767. P. 1073–1101.

30. *Dietz R., Outridge P., Hobson K.* Anthropogenic contributions to mercury levels in present-day arctic animals – A review // Sci. Total Environ. 2009. V. 407. P. 6120–6131.

31. *Leyden D.E., Underwood A.L.* Equilibrium studies with the chelating ion-exchange resin Dowex A-1 // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 8. P. 2093–2097.

32. *Li Q., Sun L., Zhang Y., Qian Y., Zhai J.* Characteristics of equilibrium, kinetics studies for adsorption of Hg(II) and Cr(VI) by polyaniline/humic acid composite // Desalination. 2011. V. 266. P. 188–194.

33. *Lowe L.E.* Studies on the nature of sulphur in peat humic acids from the Fraser River Delta, British Columbia // Sci. Total Environ. 1992. V. 113. P. 133–145.

34. *Outridge P., Macdonald R., Wang F., Stern G., Dastoor A.* A mass balance inventory of mercury in the Arctic Ocean // Environ Chem. 2008. V. 5. P. 89–111.

35. *Outridge P., McNeely R., Hobson K., Dyke A.* A comparison of modern and preindustrial levels of mercury in the teeth of beluga in the Mackenzie Delta, Northwest Territories, and walrus at Igloolik, Nunavut, Canada // Arctic. 2002. V. 55. P. 123–132.

36. *Piccolo A., Stevenson F.J.* Infrared spectra of $Cu^{2+}$, $Pb^{2+}$, and $Ca^{2+}$ complexes of soil humic substances // Geoderma. 1982. V. 27. P. 195–208.

37. *Scatchard G., Hughes W.I., Gurd F.R.N., Wilcox P.E.* Chemical Specificity in Biological Interaction. N.Y.: Acad. Press, 1954. V. 7. 193 p.

38. *Skov H., Christensen J.H., Goodsite M.E. et al.* Fate of elemental mercury in the Arctic during atmospheric mercury depletion episodes and the load of atmospheric mercury to the Arctic // Environ Sci. Technol. 2004. V. 38. P. 2373–2382.

39. Stability constant data base. IUPAC, 1996.

40. *Swift R.S.* Methods of Soil Analysis // Madison (WI). Soil Sci. Soc. Amer. 1996. Pt. 3. P. 1018–1020.

41. *Tipping E.* Modelling the interactions of Hg(II) and methylmercury with humic substances using WHAM/Model VI // Applied geochemistry. 2007. V. 22. P. 1624–1635.

42. *Tipping E.* WHAM – a chemical equilibrium model and computer code for waters, sediments, and soils incorporating a discrete site/electrostatic model of ion-binding by humic substances // Computer and Geosciences. 1994. V. 20. № 6. P. 973–1023.

43. *Yoon S.-J., Diener L.M., Bloom P.R., Nater E.A., Bleam W.F.* X-ray absorption studies of $CH_3Hg^+$-binding sites in humic substances // Geochim. Cosmochim. Acta. 2005. V. 69. P. 1111–1121.

44. *Zhang J., Dai J., Wang R., Li F., Wang W.* Adsorption and desorption of divalent mercury ($Hg^{2+}$) on humic acids and fulvic acids extracted from typical soils in China // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2009. V. 335. P. 194–201.

*ПОЧВОВЕДЕНИЕ, 2014, № 3, с. 295–303*

## ХИМИЯ ПОЧВ

*УДК 631.417.2*

# ВЛИЯНИЕ РАЗНООБРАЗИЯ БИОТЫ НА СОСТАВ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПОЧВ ЮЖНОЙ ТУНДРЫ*

**© 2014 г. Е. В. Шамрикова, О. С. Кубик, В. В. Пунегов, И. В. Груздев**

*Институт биологии Коми научного центра*
*Уральского отделения РАН, 167982, Сыктывкар, Коммунистическая, 28*

Поступила в редакцию 04.04.2013 г.

Проведен анализ водных вытяжек из органогенных горизонтов суглинистых почв южной тундры (тундровой поверхностно-глеевой, тундровой дерновой поверхностно-глеевой (Haplic Stagnosol (Gelic)) и тундровой торфянисто-глеевой мерзлотной (Histic Cryosol (Reductaquic))) и их очесов. Общая массовая концентрация катионов ($Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $K^+$ и $Na^+$), определенных методом атомной абсорбции, в органогенных горизонтах почв достигает 20, очесов – 40–90 мг/дм$^3$. Преобладающими ионами всех органогенных горизонтов являются $K^+$ и $Ca^{2+}$ (80–90% от общей массы), очесов – ионы калия (около 70%). Массовая концентрация углерода водорастворимых органических соединений органогенных горизонтов составляет 0.04–0.07, очесов – 0.20–0.40 г/дм$^3$. Содержание низкомолекулярных органических соединений (спиртов, углеводов и кислот), идентифицированных методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии, в органогенных горизонтах почв равно 1–30, в очесах – 80–180 мг/дм$^3$, что не превышает 26% от общего органического углерода вытяжек. Показано, что закономерности образования водорастворимых органических соединений вообще и низкомолекулярных в частности определяются различием состава биоты.

*Ключевые слова*: водорастворимые органические соединения почв, газовая хроматография, состав биоты.

**DOI:** 10.7868/S0032180X14030101

## ВВЕДЕНИЕ

Особенностью биогеоценозов Европейского Севера является образование значительных количеств низкомолекулярных водорастворимых органических соединений (**НВОС**). К настоящему времени особенности образования индивидуальных НВОС изучены в условиях таежного почвообразования [2, 19, 29–32, 36], однако для почв тундровых ландшафтов подобные исследования отсутствуют. Важнейшими источниками лабильных органических соединений почв являются компоненты состава и продукты жизнедеятельности растений, почвенных микроорганизмов и представителей почвенной фауны. Взаимодействие этих групп столь тесно, что раздельно оценить роль каждой чрезвычайно сложно [1, 22, 23]. В структуре распределения почвенных животных выделяют три среды обитания: живые части растений (очес), органогенные (опад, подстилка, торф) и минеральные горизонты почв. Закономерности расселения организмов по указанным местообитаниям отражают адаптацию сообществ к условиям среды [12, 16, 28].

В растительном мире среди органических соединений наиболее широко распространены углеводы, поскольку оболочка клеток состоит преимущественно из полисахарида – целлюлозы, кроме того, в клубнях, корнях и семенах эти соединения откладываются в виде запаса. В тканях растений Крайнего Севера отмечено повышенное содержание углеводов, и в первую очередь растворимых – полимеров различных сахаров, пентоз и гексоз. Этот факт связан с адаптацией растений к экстремальным условиям за счет относительно большой интенсивности фотосинтеза при пониженных температурах и невысокой освещенности [5, 13, 26]. В животных организмах содержание углеводов существенно меньше – около 2% массы тела. Различные моносахариды, дисахариды (такие как, сахароза, лактоза, трегалаза) содержатся в выделениях и кишечнике почвенных животных [16].

Многоатомные спирты также широко распространены в природе: глюцитол и ксилитол входят в состав растений и грибов; глицерин, являясь одним из продуктов распада жиров, накапливается

* Работа выполнена при финансовой поддержке программы Уральского отделения РАН “Биогеохимические основы кислотности почв криолитозоны: анализ научного наследия 1950–2010 гг., применение современных инструментальных методов”, № 12-У-4-1013; РФФИ, проект № 13-04-01693.

в тканях живых организмов. И углеводы, и спирты не проявляют кислотных свойств, но способны активно участвовать в окислительно-восстановительных реакциях:

многоатомные спирты (глюцитол) $\xleftarrow{\text{восстановление (2)}}$ моносахариды (глюкоза) $\xrightarrow{\text{окисление (2)}}$ кислоты. (глюконовая)

Исключительный интерес в изучении низкомолекулярных органических соединений представляют кислоты, как агенты, наиболее активно разрушающие минеральную часть почвы. Ярко выраженной способностью к кислотообразованию отличаются микроскопические грибы, особенно представители родов *Penicilium*, в меньшей степени *Trichoderma*, обнаруженные в тундровых почвах [27]. К числу наиболее часто образуемых кислот относят щавелевую, лимонную, глюконовую; выделение лимонной кислоты и ее изомеров – наиболее распространенный у грибов биохимический процесс [1]. Бактерии и другие организмы также продуцируют низкомолекулярные органические кислоты. В частности, *Clostridium pasteurianum*, также обнаруженная в почвах тундры, образует масляную, молочную и уксусную кислоты [11]. Слизи, состоящие из внеклеточных полисахаридов, способны иметь в том числе и кислую реакцию среды [1, 21]. Представители микро- и мезофауны влияют на кислотно-осно́вные равновесия субстратов через регулирование численности и видового состава микрофлоры, а соответственно – через соотношение процессов минерализации и гумификации. Так, присутствие даже одного вида коллембол может увеличивать скорость разложения остатков, при этом реакция среды смещается в нейтральную область [16]. Существует мнение, что микроартроподы противодействуют отрицательному влиянию “кислотных дождей”, оказывая буферное действие против подкисления (Wolters, цит. по [16]). Кислоты образуются в почве также в процессе функционирования растений за счет преимущественного поглощения катионов по сравнению с анионами [21], в значительном количестве содержатся в клетках животных и особенно растений, образуются в процессе минерализации опада [36]. В химическом составе лишайников особое место занимают “лишайниковые кислоты” – в основном моно- и полиядерные ароматические оксикислоты, способные легко взаимопревращаться в процессе окислительно-восстановительных реакций [1, 20, 33]. Подобные кислоты входят и в химический состав сфагновых мхов, клеточные стенки которых содержат сфагнол (гликозид с фенольной основой, химическая формула которого до сих пор точно не известна). Данное вещество мхи выделяют в почвенный раствор наряду с различными органическими кислотами (например, яблочной, лимонной, уксусной, муравьиной) [24]. Лимонная кислота и ее изомеры участвуют в цикле Кребса – системе биохимических реакций в митохондриях, в результате которых высвобождается энергия.

Главный метод определения водорастворимых органических соединений – высокоэффективная жидкостная хроматография, позволяющая идентифицировать углеводы, спирты, а также алифатические и, как правило, незамещенные кислоты. В результате за пределами исследований остались широко представленные в природе оксикислоты – более сильные соединения по сравнению с карбоновыми кислотами, соединения с высокой реакционной способностью, анионы которых – это 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**).

Цель работы – выявить особенности образования низкомолекулярных водорастворимых органических соединений в живых частях растений (очес) и в органогенных горизонтах (растительном материале разных стадий разложения) целинных и освоенных тундровых почв в связи с составом и функционированием биоты.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Исследования проводили в Большеземельской тундре в Воркутинском р-не Республики Коми. Территория представляет полого-увалистую равнину, покрытую чехлом покровных пылеватых суглинков мощностью около 10 м. Объекты исследований: немерзлотные тундровая поверхностно-глеевая (**Тпг**) и тундровая дерновая поверхностно-глеевая освоенная почвы сеяного мятликово-лисохвостного луга (**ТДпг**) (Haplic Stagnosols (Gelic)), а также тундровая торфянисто-глеевая мерзлотная почва (**Ттг**) (Histic Cryosol (Reductaquic)) [8].

Целинные тундровая поверхностно-глеевая и тундровая торфянисто-глеевая мерзлотная почвы существенно различаются по гидротермическому режиму в связи с разной мощностью органогенного горизонта (табл. 1), разным местоположением (вершина и склон увала соответственно) и наличием многолетнемерзлотной толщи в почвенном профиле – в первой почве уровень залегания мерзлоты составляет 140–150, во второй – 40–60 см. Таким образом, в мерзлотной почве все факторы препятствуют ее прогреванию в летнее время и способствуют сильному выхолаживанию зимой [15, 17]. Указанные обстоятельства определяют

**Таблица 1.** Характеристика водных вытяжек исследуемых образцов

| Горизонт, см | ρ(С общ), г/дм$^3$ | pH водной вытяжки | ρ, мг/дм$^3$ | | | | | | | ω(С НВОС), % | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $Ca^{2+}$ | $Mg^{2+}$ | $Na^+$ | $K^+$ | кислоты | спирты | углеводы | кислоты | спирты | углеводы | сумма |
| Тундровая поверхностно-глеевая почва | | | | | | | | | | | | | |
| Очес | 0.182 | 5.6 | 7.3 | 1.4 | 1.2 | 26.9 | 25.7 | 16.4 | 39.3 | 5.6 | 3.6 | 7.5 | 16.7 |
| О1, 0–6 | 0.068 | 5.8 | 3.9 | 0.7 | 0.5 | 8.6 | 7.7 | 12.7 | 11.0 | 4.7 | 7.4 | 5.2 | 17.3 |
| О2, 6–8 | 0.063 | 5.9 | 5.1 | 0.8 | 0.5 | 2.9 | 1.8 | 0.6 | 3.6 | 1.3 | 0.4 | 2.0 | 3.7 |
| Тундровая дерновая поверхностно-глеевая почва | | | | | | | | | | | | | |
| Очес | 0.256 | 5.9 | 18.0 | 4.4 | 2.0 | 67.8 | 42.5 | 33.8 | 89.7 | 6.7 | 5.2 | 13.9 | 25.8 |
| А дер, 0–5 | 0.061 | 5.8 | 6.6 | 1.7 | 1.8 | 5.3 | 2.4 | 1.6 | 5.3 | 1.7 | 1.0 | 1.2 | 3.9 |
| Тундровая торфянисто-глеевая мерзлотная почва | | | | | | | | | | | | | |
| Очес | 0.397 | 5.9 | 14.8 | 2.0 | 2.0 | 38.2 | 39.0 | 10.3 | 72.1 | 3.8 | 1.0 | 7.2 | 12.0 |
| О1, 0–5(7) | 0.063 | 6.6 | 11.5 | 1.3 | 0.9 | 6.4 | 0.5 | 0.2 | 1.2 | 0.3 | 0.1 | 0.8 | 1.2 |
| О2, 5(7)–10(11) | 0.039 | 6.7 | 9.8 | 0.8 | 0.4 | 1.2 | 0.2 | 0.1 | 0.8 | 0.2 | 0.1 | 0.9 | 1.2 |

Примечание: ρ(С общ) – общая массовая концентрация углерода водорастворимых органических соединений объектов исследований, ρ – массовая концентрация компонентов вытяжек, ω(С НВОС) – массовая доля углерода низкомолекулярных водорастворимых органических соединений.

особенности распределения биоты. Тундровая поверхностно-глеевая почва развивается в ивняково-ерниковой мелкобугристой тундре. В напочвенном покрове преобладают гипновые мхи с примесью политриховых, брусника, встречаются осоки. Подгоризонт О1 представляет собой слабо- и среднеразложившуюся подстилку – влажную, рыхлую с большим количеством корней кустарников и кустарничков; подгоризонт О2 – это бурая, влажная хорошо разложившаяся часть подстилки, содержащая много корней.

Тундровая торфянисто-глеевая мерзлотная почва сформирована под ерниковой лишайниково-моховой тундрой, в покрове присутствуют зеленые, политриховые и сфагновые мхи, лишайники, водяника, багульник, по бугоркам – морошка и голубика. Существенно различаются также качественный и количественный состав почвенной микробиоты (бактерии и грибы), микро- (коллемболы, орибатиды) и мезофауны (крупные беспозвоночные животные). Более того, различие гидротермических условий определяет и своеобразие вертикальных структур почвенных микроорганизмов и животных при переходе от очеса к подгоризонтам О1 и О2. Количество разных групп организмов и их разнообразие в тундровой торфянисто-глеевой мерзлотной почве от слоя живых растений к органопрофилю уменьшается резко, в немерзлотной тундровой поверхностно-глеевой почве плотность населения организмов уменьшается постепенно [3, 4, 22, 27]. Морфологическое описание органогенных подгоризонтов: О1 – слаборазложившаяся части подстилки, О2 – темно-бурая слабо- и среднеразложившаяся части подстилки. Вся органогенная толща влажная, включает много корней кустарников и кустарничков.

Разрез тундровой дерновой поверхностно-глеевой почвы заложен в 50 м от целинной на многолетнем сеянном мятликово-лисохвостном 53-летнем лугу. Состав травостоя относительно постоянен в последние 38–40 лет и включает около 40 видов высших растений с доминированием высеянных мятлика лугового и лисохвоста лугового [27]. В процессе освоения целинных тундровых поверхностно-глеевых почв развился дерновый процесс, изменился температурный режим, улучшились водно-воздушные характеристики. Если целинные поверхностно-глеевые почвы характеризуются почти постоянным избыточным увлажнением, то освоенные почвы сеяного луга в вегетационный период имеют довольно благоприятный режим влаги и воздуха [5]. В значительной степени утратились зональные черты почвенной микобиоты [27]. Органогенный горизонт данной почвы (А дер) представляет собой слаборазложившийся растительный материал, дернина бурая, уплотнена, переплетена корнями трав.

В каждой почве для исследований брали очес и органогенные горизонты почв (табл. 1). Подробное морфологическое описание и агрохимическая характеристика почв приводились ранее [4].

Водные суспензии готовили при массовом отношении субстрата к воде 1 : 25, встряхивали 15 мин на электромеханической мешалке, фильтровали через бумажный фильтр “синяя лента” (диаметр пор 2 мкм). Общую массовую концентрацию углерода водорастворимых органических соединений объектов ρ(С общ) определяли фотометрическим методом по методике дихроматной окисляемости проб различных вод с применением анализатора жидко-

сти "Флюорат-02". Относительная погрешность метода δ составляет 15% ($P = 0.95$) [6]. Значения pH водной вытяжки измеряли потенциометрически, погрешность методики 0.1 ед. pH ($P = 0.95$) [9]. Исследование содержания $Ca^{2+}$, $K^+$, $Mg^{2+}$ и $Na^+$ в водных вытяжках проводили методом атомной адсорбции. Относительная погрешность измерения содержания первых двух катионов равна 16, вторых – 15%.

Качественный анализ низкомолекулярных водорастворимых органических соединений выполняли методом хромато-масс-спектрометрии на спектрометре "TRACE DSQ" корпорации "Thermo Electron" по двум методикам – определяли НВОС, не меняя их химического состава, а также переводили их в триметилсилированные производные [31]. В основе технологии пробоподготовки принята схема Мюллера с соавт. [34] с небольшими изменениями. Отличительная особенность используемой нами пробоподготовки от указанной схемы состоит в том, что вместо метилирования кислоты подвергали силированию с получением термостабильных и пригодных для газохроматографического анализа триметилсилированных производных. Данный способ пробоподготовки повышает на порядок чувствительность определения соединений по сравнению с детектированием их в виде эфиров. Количественный анализ осуществляли на хроматографе "Кристалл 2000М" только в отношении соединений, переведенных в триметилсилированные производные. Повторяли ГХ-анализ одной и той же аналитической пробы два раза. Относительная погрешность измерения массовой концентрации НВОС (ρ) составляет $\pm\delta \le 3\%$ [29, 30, 32]. Химический анализ объектов проводили в аккредитованной лаборатории "Экоаналит", отделах "Почвоведения" и "Ботанический сад" Института биологии Коми НЦ УрО РАН.

Аналитические данные обрабатывали методами математической статистики [10] с использованием пакетов программ EXCEL 5.0 и STATISTICA 6.0. Дендрограммы сходства объектов исследований строили методом взвешенного среднего, в качестве меры различия применяли евклидово расстояние. Рассматриваемые признаки – содержание низкомолекулярных водорастворимых углеводов, кислот и спиртов.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Качественный состав низкомолекулярных водорастворимых органических соединений, определенных по двум методикам, дал результаты, дополняющие друг друга, так как идентифицированные органические соединения практически не дублируются (табл. 2). Аналогичный вывод был получен ранее при изучении таежных почв [29–32]. Связано это с различной диэлектрической проницаемостью экстрагентов. Бутилацетат, используемый при непосредственном детектировании НВОС, имеет диэлектрическую проницаемость $\varepsilon_1 \approx 6$; этиловый спирт, применяемый при определении соединений в виде их триметилсилильных производных – $\varepsilon_2 \approx 25$. Разница ε определяет перечень НВОС и степень их перехода (эффективность экстракции) из водной фазы в органическую, которая затем анализируется методами хромато-масс-спектроскопии и газовой хроматографии. Идентифицированные соединения относятся к трем классам – углеводы, спирты и кислоты. Среди объединенного массива кислот, как и для почв тайги [29–32], выделены два класса – алифатические и ароматические. Каждый класс дополнительно разбит на незамещенные (одно- и двухосновные кислоты) и замещенные – в основном оксикислоты (одно-, двух- и трехосновные кислоты, содержащие в составе одну или несколько –ОН-групп).

Массовые концентрации органических кислот определены лишь для той части кислот, которая детектирована в виде триметилсилированных производных, поэтому содержание части кислот не учтено при проведении количественного анализа в виду ограничения возможностей данной методики. Определение содержания органических соединений без изменения исходного состава, проведено не было. И хотя в тундровых почвах таких соединений существенно меньше по сравнению с почвами тайги [30, 32], следует учитывать, что выводы, полученные по закономерностям содержания кислот в почвах, существенно зависят от способа пробоподготовки объектов исследования, так как идентифицируются узкие группы соединений со специфическими свойствами.

При анализе результатов выявлен ряд закономерностей, общих для трех изученных тундровых почв. Водные вытяжки всех органогенных горизонтов характеризуются как слабокислые, слабоминерализованные, с низкой концентрацией углерода органических соединений (табл. 1), что согласуется с данными по лизиметрическим водам тундровых почв [5]. Во всех биоценозах очес, как субстрат, содержащий живые растения, а также наибольшее разнообразие и количество почвенных организмов [7, 22], характеризуется максимальной массовой концентрацией общего углерода водорастворимых органических соединений и каждого класса идентифицированных нами веществ – углеводов, кислот и спиртов, а соответственно и их суммы. В водных вытяжках из очесов всех почв преобладают ионы калия (70–80% от суммы $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $K^+$ и $Na^+$). При переходе к органопрофилю уменьшение его содержания наиболее динамично. В подгоризонтах О2 обеих целинных и А дер освоенной почвы максимальная массовая концентрация свойственна ионам $Ca^{2+}$ (50–80%). Сказанное свидетельствует о более выраженной нисходящей миграции вглубь профиля ионов калия по сравнению с другими ионами. Это, вероятно, связано с тем, что ионы калия в растениях на-

**Таблица 2.** Водорастворимые низкомолекулярные органические соединения, идентифицированные методом хромато-масс-спектроскопии по двум методикам: в виде дериватов (выделено курсивом) и без изменения химического состава

| Классы соединений | | | Тундровая поверхностно-глеевая почва | Тундровая торфянисто-глеевая мерзлотная почва | Тундровая дерновая поверхностно-глеевая почва |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | Соединения | | |
| Карбоновые кислоты | Алифатические | Незамещенные | *Пропандиовая (малоновая)* | Нет | 2-этилбутановая (2-этил-масляная), гептановая (энантовая), 2-этилгексановая, октановая, нонановая (пеларгоновая), 2-ноненовая, декановая, додекановая, октадекановая, 9-октадекеновая |
| | | | | *2,4-гексадионовая (сорбиновая)* | |
| | | | *Гексадекановая (пальмитиновая),* тетрадекановая (миристиновая) | | |
| | | | *Пентановая (валериановая)*, *бутандионовая (янтарная)*, *глюконовая (сахарная)* | | |
| | | Замещенные | *2,3,4,5,6-пентоксигексановая (галактоновая)* | | – |
| | | | *2-оксипропановая (молочная)*, *2-оксиэтановая (2-оксиуксусная, гликолевая)*, *2,3-диоксипропановая (глицериновая)*, *1-оксипропан-1,2,3-трикарбоновая (изолимонная), оксибутандиовая (яблочная), 3-оксибутановая (3-оксимасляная)* | | |
| | Ароматические | Замещенные | Нет | *2-окси-4-метокси-6-метилбензойная (2-окси-6-метиланисовая)*, 2-оксигексановая (2-оксикапроновая), 4-окси-3-метаоксибензойная (ванилиновая) | 3,5-диметил 4-оксибензопропановая |
| | | | *3,4-диоксибензойная (протокатехиновая)* | | |
| Спирты | | | – | *Рибитол* | |
| | | | *1,2,3-пропантриол (глицерин), пентит (ксилитол), глюцитол (сорбитол)* | | |
| Углеводы | | | Нет | | *D-ксилопираноза* |
| | | | *Галактопираноза, D-фруктоза, D-глюкоза, D-тураноза, фукоза, сахароза, арабиноза (D-рибоза)* | | |

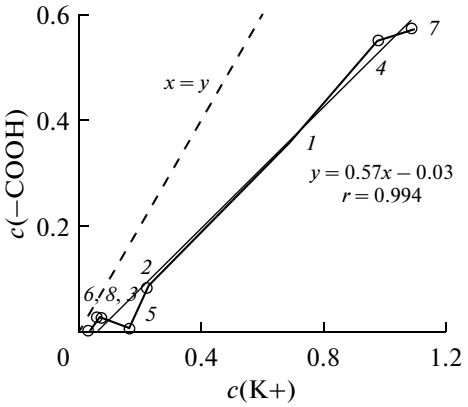



**Рис. 1.** Взаимосвязь молярных концентраций (ммоль/дм$^3$) карбоксильных групп органических кислот и ионов $K^+$ в водных вытяжках образцов тундровой поверхностно-глеевой почвы: *1* – очеса, *2* – О1, *3* – О3; тундровой торфянисто-глеевой мерзлотной почвы: *4* – очеса, *5* – О1, *6* – О2; освоенной почвы: *7* – очеса, *8* – А дер.

ходятся преимущественно (до 8%) в клеточном соке в виде солей с органическими кислотами, а потому легко переходят в водную вытяжку из растительных остатков [25].

Зная массовые концентрации идентифицированных органических кислот и их основность, рассчитали концентрации карбоксильных групп данных кислот. Взаимосвязь молярных концентраций −COOH с ионами калия – линейна ($r$ = = 0.994, $P$ = 0.95). Вместе с тем, количество карбоксильных групп водных вытяжек меньше содержания в них ионов калия (рис. 1), а тем более суммы $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $K^+$ и $Na^+$. Данный факт свидетельствует о том, что идентифицирована лишь часть соединений кислой природы. Рассмотрим особенности компонентного состава водных вытяжек субстратов различных почв.

Тундровая поверхностно-глеевая почва. Массовая концентрация общего углерода водорастворимых органических соединений очеса составляет 0.182 г/дм$^3$, суммы углеводов, кислот и спиртов – 80 мг/дм$^3$ (рис. 2), что соответствует 16.7% в пересчете на общий углерод водорастворимых органических соединений (табл. 1). В подгоризонте О1 по сравнению с очесом содержание общего углерода и суммы идентифицированных нами веществ уменьшается примерно в 2.5 раза, что меньше, чем в таежных почвах Республики Коми [6, 29, 30, 32]. Далее от подгоризонта О1 к О2, то есть с увеличением степени разложенности органического субстрата, суммарное содержание НВОС уменьшается в 5 раз в связи либо с разложением веществ, либо их трансформацией в специфические гумусовые соединения [14]. На долю углеводов в очесе приходится около половины общей массы идентифицированных органических соединений, в составе которых существенная доля принадлежит глюкозе и сахарозе. При переходе к подгоризонту О1, затем О2 содержание углеводов последовательно уменьшается в 3 раза. Спирты обнаруживаются только в очесе и подгоризонте О1. Если в первом объекте 10%

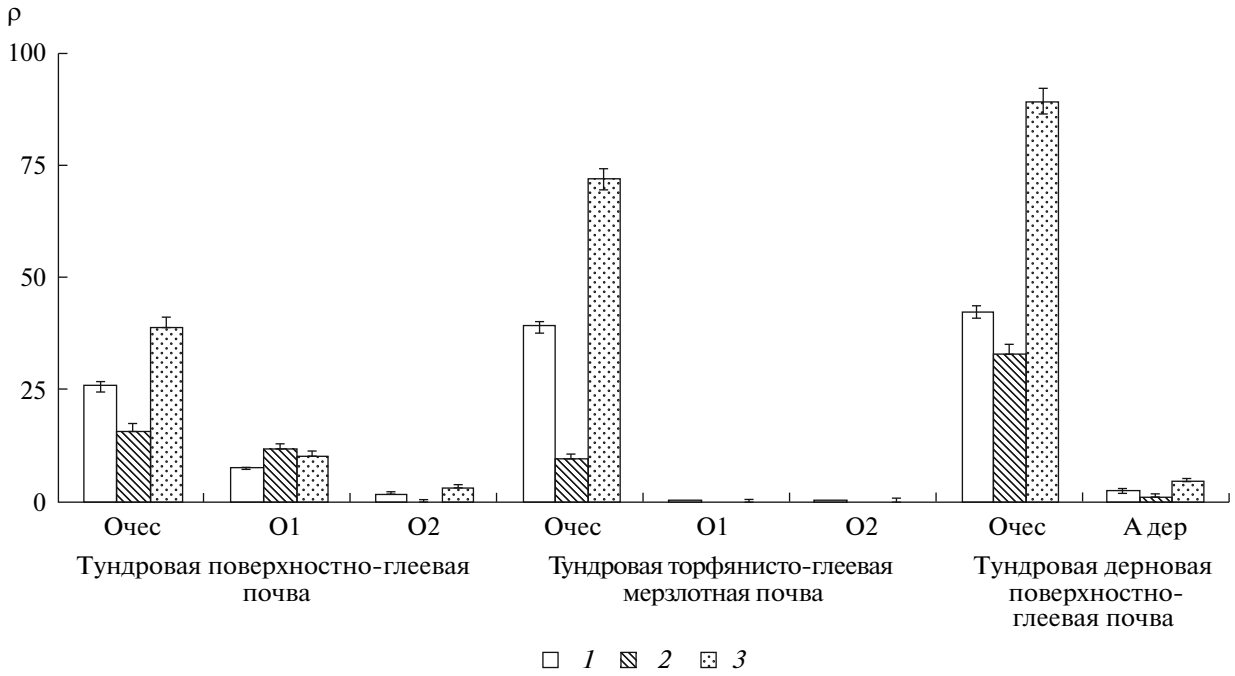



**Рис. 2.** Массовые концентрации (мг/дм$^3$) низкомолекулярных водорастворимых органических соединений почв: *1* – кислоты, *2* – спирты, *3* – углеводы.

приходится на глицерин и 85% на глюцитол, то во втором – спирты представлены практически исключительно глюцитолом.

В данном биоценозе идентифицировано 13 карбоновых кислот, в том числе 7 оксикислот – алифатических и ароматических. Значения $pK_a$ карбоксильных групп алифатических оксикислот (либо $pK_{a1}$ двух- и трехосновных оксикислот) в основном соответствуют диапазону 3.2–4.0, то есть среди всего спектра детектированных нами кислот это наиболее сильные кислоты (самая сильная двухосновная незамещенная органическая кислота – щавелевая с $pK_{a1} = 1.27$ в данных почвах не обнаружена). Кислотность –COOH-групп ароматических оксикислот существенно варьирует в зависимости от природы заместителя и его положения в кольце, $pK_a$ колеблется от 3.0 до 4.6 [18]. Эти кислоты содержат в своем составе –OH-группу с $pK_a \approx 10$. Предполагаем, что установлен состав лишь части ароматических кислот, так как однократная обработка почвы дистиллированной водой позволяет экстрагировать из твердой фазы не более 70–80% водорастворимых органических соединений, причем в большей степени влажным остатком почв удерживаются как раз соединения с $pK_a$ 9.6–9.8 [35]. Общая массовая концентрация кислот очеса составляет 26 мг/дм$^3$, более 20% приходится на изолимонную кислоту, по 10% – на молочную, яблочную и протокатехиновую. В органогенных горизонтах изолимонная кислота отсутствует. В подгоризонте О1 содержание всех кислот уменьшается в 3 раза, среди доминирующих остаются яблочная, протокатехиновая и молочная (по 20–25%), в гор. О2 преобладает молочная кислота (50%).

Общая массовая концентрация $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $K^+$ и $Na^+$ в водных вытяжках очеса равна 37, органогенных горизонтов – 9–14 мг/дм$^3$. Содержание ионов калия при переходе от очеса к органопрофилю, как и водорастворимых кислот, последовательно уменьшается в 3 раза и при переходе к гор. О1 и затем к О2.

Тундровая торфянисто-глеевая мерзлотная почва. Качественный состав органических соединений в водных вытяжках объектов данного биоценоза близок к вышеописанному. Особенностью является бóльшее разнообразие ароматических оксикислот, что согласуется с данными полученными для гидроморфных рядов таежных почв [29, 30]. Очес данной почвы по сравнению с органогенными горизонтами также характеризуется большими значениями общего углерода водорастворимых органических соединений (0.397 г/дм$^3$), в подгоризонте О1 этот показатель уменьшается в 6, далее в О2 – 1.5 раза. Общая массовая концентрация водорастворимых индивидуальных органических соединений очеса равна 121 мг/дм$^3$ (12.0% в пересчете на общий углерод водорастворимых органических соединений). В органопрофиле она снижается до 1–2 мг/дм$^3$, при этом при переходе от очеса к подгоризоту О1 содержание углеводов уменьшается в 60, кислот – в 80, спиртов – в 50 раз и столь низкó, что не заслуживает отдельного обсуждения. В подгоризонте О2 содержание органических соединений еще несколько меньше, чем в подгоризонте О1. В очесе среди идентифицированных соединений преобладают углеводы 72.1 мг/дм$^3$ (60% от общей массы), в их составе доминируют глюкоза (50%) и ксилопираноза (40%). Содержание кислот составляет 39 мг/дм$^3$, среди них – яблочная (45% от общей массы), изолимонная (34%), молочная и протокатехиновая (каждая менее 10%). Спирты, содержанием 12.7 мг/дм$^3$, в равных количествах в основном представлены глицерином и глюцитолом.

Общая массовая концентрация $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $K^+$ и $Na^+$ в водных вытяжках очеса равна 57, в органопрофиле – 12–20 мг/дм$^3$. Содержание ионов калия от очеса к подгоризонту О2 уменьшается более чем в 30 раз.

Тундровая дерновая поверхностно-глеевая освоенная почва. Массовая концентрация общего углерода водорастворимых органических соединений составляет 0.256 г/дм$^3$; этот показатель в органогеном горизонте меньше в 4 раза. Общее содержание водорастворимых углеводов, кислот и спиртов очеса равно 166 мг/дм$^3$ (25.8% в пересчете на общий углерод водорастворимых органических соединений), в органопрофиле оно уменьшается примерно в 20 раз. Углеводы составляют половину от общей массы найденных водорастворимых органических соединений (89.7 мг/дм$^3$), в их составе преобладают глюкоза (35%) и ксилопираноза (53%). Особенностью данной почвы является широкое разнообразие алифатических незамещенных предельных и непредельных кислот, которые определены только качественно (табл. 2). Диапазон значений $pK_a$ данной группы кислот равен 4.5–6.0. Вероятно, это связано с наличием травянистой растительности, изменением состава микробиоты, антропогенной деятельностью, а также улучшением водно-воздушных свойств почвы. Эти факторы в той или иной степени, как было показано ранее, могут способствовать течению химических реакций (окисление, дегидратация) и соответственно образованию этой группы кислот [32]. Содержание кислот составляет 42.5 мг/дм$^3$, изолимонная составляет 50, яблочная – 20, протокатехиновая – 10%. В гор. А дер содержание кислот уменьшается в 17 раз, среди доминирующих – молочная, яблочная и протокатехиновая (по 30% каждая). Содержание спиртов составляет 33.8 мг/дм$^3$ в основном за счет глюцитола (70–80%). Общая массовая концентрация катионов в водной вытяжке очеса равна 91.2 мг/дм$^3$, в органогенном горизонте она уменьшается в 5 раз. Содержание ионов $K^+$ от очеса к гор. А дер уменьшается более чем на порядок.

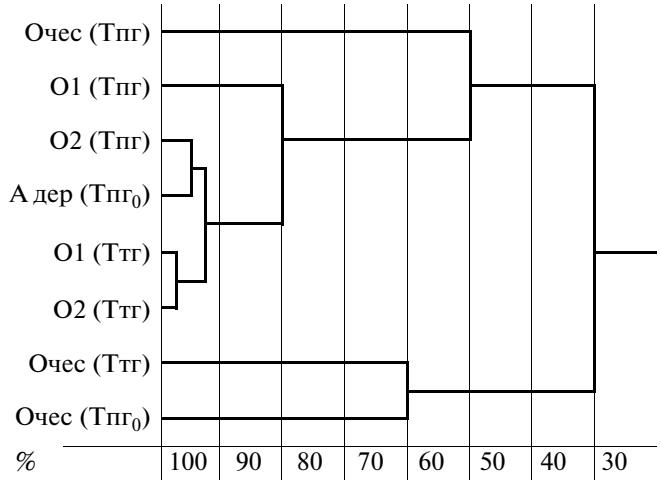



**Рис. 3.** Дендрограмма сходства объектов исследований.

Сопоставление закономерностей накопления тех или иных компонентов водных вытяжек изучаемых объектов выявило следующие различия. Особенность немерзлотной тундровой поверхностно-глеевой целинной почвы заключается в том, что массовые концентрации общего углерода водорасторимых органических соединений, кислот, спиртов и углеводов и ионов $K^+$ от очеса к подгоризанту О1 уменьшаются незначительно – в 1–3 раза. В тундровой торфянисто-глеевой мерзлотной почве содержание индивидуальных соединений всех классов в живых растениях в 50–80, общего углерода органических соединений и ионов $K^+$ – в 6 раз меньше по сравнению с верхним органогенным подгоризонтом; в освоенной почве эти показатели уменьшаются соответственно в 4 и 20 раз.

Полагаем, что все отмеченные закономерности являются действием ряда факторов. Во-первых, различием химического состава субстратов почв типичной мохово-лишайниковой, кустарниковой и освоенной тундры. Повышенное содержание и большее разнообразие ароматических оксикислот в мерзлотной почве может быть вызвано наличием в напочвенном покрове лишайников и сфагновых мхов, алифатических незамещенных кислот в освоенной почве – присутствием травянистой растительности. Вторая причина – это особенности вертикального распределения почвенной биоты, о которых говорилось выше.

Указанные различия отчетливо демонстрирует и дендрограмма сходства объектов (рис. 3). Близость органогенных подгоризонтов всех почв составляет более 90%, за исключением подгоризонта О1 тундровой поверхностно-глеевой почвы лишь незначительно отличающегося от них. Таким образом, органогенные подгоризонты всех почв, представляющие собой растительные и животные остатки различной степени разложенности и гумификации, исходно существенно различающиеся по химическому составу, оказываются наиболее схожими между собой объектами по содержанию индивидуальных водорастворимых органических соединений.

Высоким сходством отличаются очесы мертундровой торфянисто-глеевой мерзлотной и тундровой дерновой поверхностно-глеевой освоенной почв (60%), которые существенно отличаются от всех прочих объектов исследований, включая очес немерзлотной тундровой поверхностно-глеевой почвы. Нельзя не повторить, что построение диаграммы осуществляли по содержанию индивидуальных соединений углерода, идентифицированных в виде триметилсилированных производных, в результате чего в освоенной почве большое количество алифатических кислот, определенных без изменения химического состава, учтено не было, поэтому следует полагать, что уровень близости очесов указанных почв завышена. Однако следует подчеркнуть, что именно в этих двух почвах содержание всех классов идентифицированных соединений в очесах существенно больше по сравнению с органогенными горизонтами. Следовательно, для одной и той же почвы живые растения и разлагающиеся остатки в отношении образования водорастворимых органических соединений предстают как существенно разные субстраты.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Общая массовая концентрация углерода водорастворимых органических соединений органогенных горизонтов тундровой поверхностно-глеевой, тундровой торфянисто-глеевой мерзлотной и тундровой дерновой поверхностно-глеевой освоенной почвы сеяного мятликово-лисохвостного луга составляет 0.04–0.07, очесов этих почв – 0.20–0.40, г/дм$^3$. Суммарное содержание идентифицированных низкомолекулярных спиртов, углеводов и кислот равно соответственно 1–30 и 80–180 мг/дм$^3$ и не превышает 26% от общего органического углерода вытяжек. На примере почв южной тундры показано, что закономерности образования водорастворимых органических соединений вообще и низкомолекулярных, в частности, определяются различием состава растительности, микробиоты, представителей микро- и мезофауны, что в свою очередь определяется особенностями гидротермических условий формирования почв.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Аристовская Т.В.* Микробиология подзолистых почв. М.–Л.: Наука, 1965. 186 с.
2. *Артемкина Н.А., Горбачева Т.Т., Лукина Н.В.* Низкомолекулярные органические кислоты в почвенных водах лесов Кольского полуострова в условиях воздушного промышленного загрязнения // Почвоведение. 2011. № 4. С. 21–29.

3. Атлас почв Республики Коми / Под ред. Г.В. Добровольского, А.И. Таскаева, И.В. Забоевой. Сыктывкар: Изд-во КРТ, 2010. 356 с.
4. *Безносиков В.А., Лодыгин Е.Д.* Фракционно-групповой состав гумуса криогенных поверхностно-глеевых и гидроморфных почв Большеземельской тундры // Вестник СПбГУ. 2012. Сер. 3. Вып. 1. С. 107–120.
5. Биогеоценологические исследования на сеяных лугах в восточноевропейской тундре. Л.: Наука, 1979. 192 с.
6. *Ванчикова В.А., Шамрикова Е.В., Сытарь Т.С., Казаков В.Г.* О новой методике определения содержания углерода водорастворимых органических соединений в почвах // Почвоведение. 2006. № 10. С. 1200–1204.
7. *Виноградова Ю.А., Лаптева Е.М., Хабибуллина Ф.М.* Структура микробных сообществ почв южной части Большеземельской тундры // Тез. докл. XXIV Российской конференции по электронной микроскопии (РКЭМ-2012). Черноголовка, 2012. С. 397–398.
8. Государственная почвенная карта России (М 1 : : 1000000). Лист Q-41 (Воркута) / Сост. И.В. Забоева, В.Г. Казаков, М.Д. Рубцов, Г.М. Втюрин, Е.Н. Руднева. Р.П. Михайлова, О.М. Терешкова. М.: ПКО “Картография”.
9. ГОСТ 26423-85 – ГОСТ 26428-85. Почвы. Методы определения удельной электрической проводимости, pH и плотного остатка водной вытяжки. М.: Изд-во стандартов, 1985. 40 с.
10. *Дмитриев Е.А.* Математическая статистика в почвоведении. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1995. 319 с.
11. *Емцев В.Г.* Некоторые вопросы морфологии и физиологии азотфиксирующих *Clostridium*. М.: Колос, 1966. 60 с.
12. *Звягинцев Д.Г., Зенова Г.М.* Экология. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2005. 445 с.
13. *Зеленский О.В.* Эколого-физиологические аспекты изучения фотосинтеза. Л.: Наука, 1977. С. 25–60.
14. *Кауричев И.С., Ноздрунова Е.М.* О миграции и качественном составе воднорастворимого органического вещества в почвах лесолуговой зоны // Изв. ТСХА. Почвоведение и агрохимия. 1962. № 5. С. 106–115.
15. *Кононенко А.В.* Гидротермический режим таежных и тундровых почв Европейского северо-востока. Л.: Наука, 1986. 144 с.
16. *Кузнецова Н.А.* Организация сообществ почвообитающих коллембол. М.: ГНО “Прометей” МПГУ, 2005. 244 с.
17. *Мажитова Г.Г.* Температурные режимы почв в зоне несплошной мерзлоты европейского северо-востока России // Почвоведение. 2008. № 1. С. 54–67.
18. *Моррисон Р., Бойд Р.* Органическая химия. М.: Мир, 1974. 1131 с.
19. *Мотузова Г.В., Зорина А.В., Степанов А.А.* Водорастроимые органические вещества подстилок Al-Fe-гумусовых подзолов Кольского полуострова // Почвоведение. 2005. № 1. С. 65–73.
20. Определитель лишайников СССР. Вып. 2 / Под ред. Окснер А.Н. Морфология, систематика и географическое распространение. Л.: Наука, 1974. С. 209–223.
21. *Соколова Т.А.* Роль почвенной биоты в процессах выветривания минералов (обзор литературы) // Почвоведение. 2011. № 1. С. 64–81.
22. Состояние биотического комплекса тундровых почв окрестностей Воркуты // Полярная криосфера и воды суши / Под ред. В.М. Котлякова М.–СПб., 2011. С. 205–214.
23. *Стенина Т.А.* Микробиологическая характеристика некоторый почв Коми АССР // Известия Коми филиала Всесоюзного географического общества. Коми книжное издательство, 1964. С. 38–48.
24. *Соколова Т.А., Толпешта И.И., Трофимов С.Я.* Почвенная кислотность. Кислотно-основная буферность почв. Соединения алюминия в твердой фазе почвы и почвенном растворе. М.: Гриф и К, 2007. 96 с.
25. Физиология и биохимия сельскохозяйственных растений / Под ред. Н.Н. Третьякова. М.: Колос, 2000. С. 284.
26. Флора споровых растений СССР. Т. I. Листостебельные мхи (1). М.–Л.: Изд-во Академии наук СССР, 1952. 252 с.
27. *Хабибуллина Ф.М., Панюков А.Н.* Трансформация микобиоты под влиянием сельскохозяйственного освоения почв в тундровой зоне // Теоретическая и прикладная экология. 2010. № 3. С. 52–58.
28. *Чернов И.Ю., Добровольская Т.Г., Лысак Л.В.* Почва и микробное разнообразие // Роль почвы в формировании и сохранении биологического разнообразия. М.: Товарищество научных изданий КМК, 2001. С. 22–65.
29. *Шамрикова Е.В., Груздев И.В., Пунегов В.В., Александрова Н.Б.* Низкомолекулярные органические кислоты почв северной и крайнесеверной тайги Республики Коми // Вода: химия и экология. 2012. № 11. С. 102–107.
30. *Шамрикова Е.В., Груздев И.В., Пунегов В.В., Ванчикова Е.В., Ветошкина А.А.* Исследование водных вытяжек из подзолистых почв Республики Коми на содержание индивидуальных органических соединений // Почвоведение. 2012. № 10. С. 1068–1076.
31. *Шамрикова Е.В., Груздев И.В., Пунегов В.В., Ванчикова Е.В., Ветошкина А.А.* Качественный анализ водных вытяжек из подзолистых почв Республики Коми на содержание органических соединений хромато-масс-спектроскопическим методом // Вода: химия и экология. 2011. № 11. С. 58–63.
32. *Шамрикова Е.В., Груздев И.В., Пунегов В.В, Хабибуллина Ф.М., Кубик О.А.* Особенности образования водорастворимых низкомолекулярных органических кислот в автоморфных почвах тундры и тайги // Почвоведение. 2013. № 6. С. 1–7.
33. Lichen biology / Ed. by H. Thomas Nash III. Cambridge University Press, 1996. P. 154–161.
34. *Müller A., Düchting P., Weiler E.W.* A multiplex GC-MS/MS technique for the sensitive and quantitative single-run analysis of acidic phytohormones and related compounds, and its application to Arabidopsis thaliana // Planta. 2002. V. 216. P. 44–56.
35. *Shamrikova E.V., Ryazanov M.A., Vanchikova E.V.* Acid-base properties of water-soluble organic matter of forest soils, studed by the pK-spectroscopy method // Chemosphere. 2006. V. 65. P. 1426–1431.
36. *Strobel B.W.* Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution – a review // Geoderma. 2001. V. 99. P. 169–198.

*ПОЧВОВЕДЕНИЕ, 2014, № 3, с. 304–316*

## БИОЛОГИЯ ПОЧВ

*УДК 631.46-576.8*

# АНАЛИЗ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ, ОГРАНИЧИВАЮЩИХ ДЕСТРУКЦИЮ ВЕРХОВОГО ТОРФА*

**© 2014 г. Т. Г. Добровольская, А. В. Головченко, Д. Г. Звягинцев**

*Факультет почвоведения МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы*

*e-mail: dobrtata@mail.ru, golovchenko.alla@gmail.com*

Поступила в редакцию 28.03.2013 г.

В обзоре представлен анализ многочисленных литературных данных и результатов собственных исследований авторов, касающихся выяснения причин, тормозящих деструкцию верхового торфа. Рассматриваются каждый из экологических факторов, который ограничивает разложение торфа применительно к разным группам микроорганизмов. Установлено, что кислая реакция среды, низкие температуры и недостаток питательных элементов не являются главными факторами, тормозящими деструкцию торфа. Ограниченное содержание кислорода в толще торфяников ведет к резкому уменьшению количества мицелиальных микроорганизмов и сокращению активности гидролитических и окислительных ферментов. Главным фактором, сдерживающим деструкцию сфагнума, является его механико-химическая устойчивость, заключающаяся как в отсутствии почвенных животных, измельчающих сфагнум, так и в особом составе полисахаридов сфагнума, который с трудом поддается разрушению даже грибами. Токсичность фенольных соединений, проявляемая в анаэробных условиях торфяной толщи, ингибирует деятельность всех гидролитических ферментов и является основной причиной как медленной деструкции сфагнового торфа, так и длительного сохранения остатков тел и пищи, обнаруженных в верховых торфяниках.

*Ключевые слова:* верховой торфяник, деструкция верхового торфа, экологические факторы, модельные опыты, структура и функции микробных сообществ.

**DOI:** 10.7868/S0032180X14030046

## ВВЕДЕНИЕ

Верховые болота на территории нашей страны по площади и запасам торфа преобладают над всеми другими типами болот. Верховые торфяники, обладая высокими запасами жизнеспособной микробной биомассы, характеризуются низкими темпами минерализации торфа. В качестве факторов, тормозящих деструкцию верхового торфа, большинство исследователей называют низкую концентрацию кислорода, кислую реакцию среды, недостаток питательных элементов, низкие температуры, особый состав полисахаридов сфагнума и токсичность фенолов [5, 7, 22, 45, 76, 88]. Однако, несмотря на многочисленные исследования, в этой области остается еще много загадок. Возможно, это связано с тем, что мало комплексных работ, в которых проводилось бы одновременное изучение торфяных почв почвоведами, геохимиками, микробиологами, зоологами. В исследованиях по деструкции торфа следует выделить два направления:

– анализ факторов, влияющих на скорость разложения торфа, без учета микробной составляющей, осуществляющей процессы деструкции торфа;

– определение численности и таксономического состава разных групп микроорганизмов в торфяных почвах без выявления роли этих микроорганизмов в деструкции торфа.

Попытаемся проанализировать имеющиеся литературные и собственные данные, рассматривая последовательно влияние каждого из экологических факторов на численность, микробную биомассу и функционирование разных групп микроорганизмов, обитающих в верховых торфяниках и определяющих деструкцию торфа.

## НИЗКАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ КИСЛОРОДА

В результате оценки содержания кислорода в верховых торфяниках было установлено, что его запасы в метровой толще весьма значительны и варьируют от 65–80 до 100–150 г/м$^3$ (или 5–11% от объема). Этот кислород играет важную экологическую роль в формировании метанотрофного

* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-04-00536.

фильтра и уменьшении эмиссии метана болотными экосистемами, что подтверждается анализом динамики изотопного состава $CH_4$ [57, 58].

Болотная вода может быть источником поступления кислорода из верхних слоев в нижнюю толщу верховых торфяников. При изотопном изучении стратиграфии болотных вод было показано, что в верховых торфяниках горизонтальный сток и сезонное замещение влаги наблюдается лишь до глубины 1 м (период условного водообмена меньше одного года). В нижних слоях вертикальная стратификация влаги хотя и была выявлена, но период условного водообмена в слое 1–1.5 м составлял уже менее 20 лет, а в толще глубже 1.5 м – 100 лет [43]. Таким образом, нижние слои торфяной толщи (глубже 1 м) имеют существенные ограничения по содержанию кислорода.

В верховых торфяниках люминесцентно-микроскопическим методом выявляются как активный компонент грибного комплекса – мицелий, так и неактивный компонент – споры. Если споры грибов обнаруживаются по всему профилю торфяников, то мицелий грибов, как правило, – в пределах верхней метровой толщи, и только в отдельные периоды грибные гифы проникают в более глубокие слои залежи [11–13, 16]. Приуроченность грибного мицелия к верхним слоям торфяников понятна, так как грибы – преимущественно аэробные организмы, и только немногие виды могут развиваться в анаэробных условиях, существующих на больших глубинах.

Данных о влиянии дефицита кислорода на численность, состав и метаболическую активность грибов в торфяниках мало, и поэтому исследования в этой области в последние годы приобретают повышенную ценность. Анализ работ по этой тематике [32, 33, 46, 55, 56, 92] позволил сделать следующие выводы:

– Количество грибов, способных развиваться в анаэробных условиях, мало и составляет 0.5–2% от общей численности (данные по методу посева).

– При длительном восстановительном режиме торфяников происходит уменьшение жизнеспособного пула грибной биомассы.

– Ограничение по содержанию кислорода ведет к резкому уменьшению разнообразия грибов и падению активности гидролитических и окислительных ферментов.

– При сопоставлении таксономического состава грибов, выявляемых в верховых торфяниках, со списками факультативно-анаэробных видов было показано, что многие грибы, широко распространенные в этих местообитаниях, способны развиваться в анаэробных и микроаэрофильных условиях.

Дрожжевые грибы в природных местообитаниях в основном относятся к аэробным организмам, хотя среди дрожжей есть представители, способные к активному брожению при наличии большого количества свободных сахаров – в первую очередь это дрожжевые грибы из комплекса “Saccharomyces” [50]. В торфяниках доминируют виды не способных к брожению дрожжевых грибов, а значит и к росту в анаэробных условиях; доля же бродящих дрожжевых грибов редко превышает 5% от относительного обилия [17, 39]. На основании этих данных были сделаны выводы, что в основном дрожжи в толще торфяников находятся в жизнеспособном, но неактивном состоянии [3, 39].

На основании анализа как литературных данных, так и проведенных нами исследований по изучению состава бактериальных сообществ торфяников, мы считаем, что та концентрация кислорода, которая характерна для этих почв, вполне достаточна для размножения и функционирования аэробных и факультативно-анаэробных бактерий.

В мощных верховых торфяниках Васюганского болота (Западная Сибирь) численность и разнообразие сапротрофных бактерий были больше на глубине, чем в верхней метровой толще [17]. В результате длительного мониторинга микробных сообществ торфяников Тверской, Тульской и Томской областей были выявлены общие закономерности профильного распределения бактерий разных групп. Так, распределение бактерий по профилю носило равномерный характер в торфяниках, сформированных морфологически однородными торфами. Разница между плотностью бактериальных группировок в верхних и нижних слоях составляла не более порядка. В торфяниках, в которых происходит чередование верховых, переходных и низинных торфов, обилие бактерий нарастало с глубиной в соответствии с увеличением степени разложения торфа, а не усилением анаэробиозиса. Следует обратить внимание на большое таксономическое разнообразие бактерий, представители которых выделены в аэробных условиях с разных глубин торфяников [14]. Таким образом, недостаток кислорода в болотах не является для бактерий фактором, ограничивающим их рост и функционирование в торфяных почвах.

Несмотря на то, что многие бактерии обладают способностью к росту в анаэробных условиях, у мицелиальных бактерий эта способность практически отсутствует. Большинство известных почвенных актиномицетов является аэробными микроорганизмами с окислительным типом обмена и развитыми системами переноса электронов на кислород, поэтому недостаток кислорода угнетает их рост и активность в почве [23, 27]. Установлено, что только десятая часть актиномицетов торфяных почв может развиваться в микроаэроб-

ных условиях. Что касается обычных аэробных форм актиномицетов, то их численность в верховых торфяниках, определенная люминесцентно-микроскопическим методом, довольно низкая и составляет десятки и сотни метров на грамм.

Условия аэрации определяют и активность большинства ферментов. При высокой обводненности, свойственной верховым торфяникам, резко снижается полифенолоксидазная активность, так как окисление фенолов может происходить только в присутствии кислорода [26, 41]. Высказывается точка зрения [56], согласно которой именно фенолоксидазы играют регуляторную роль в деструкции торфов, так как конденсированные формы фенольных соединений, накапливающихся в анаэробных условиях, являются ингибиторами различных энзимов. Экспериментально доказано, что при усилении аэрации фенолоксидазная активность увеличивается в 7 раз. При этом отмечается усиление гидролазной активности: глюкозидаз (26%), фосфотаз (18%), ксилозидаз (16%), хитиназ (22%). Таким образом, авторы делают вывод о том, что длительное сохранение различных остатков, обнаруживаемых при археологических раскопках, обусловлено, прежде всего, недостатком кислорода в торфах, тормозящим деятельность фенолоксидаз, и, следовательно, ингибирующим активность гидролаз [46, 56]. Подтверждением вышесказанного являются исследования по изучению гидрологического эффекта на разнообразие бактерий, использующих фенолы [55]. В этих работах было показано, что во время летних засух, сопровождающихся снижением уровня болотных вод, наблюдается увеличение численности и разнообразия фенолдеградирующих бактерий. При этом отмечено усиление целлюлазной и глюкозидазной активности, приводящей к повышенной минерализации органических соединений. И, наоборот, увеличение количества осадков, в результате которых происходило повышение уровня болотных вод, сопровождалось ингибированием фенолоксидазной активности.

Анализ всех приведенных выше данных, касающихся влияния аэрации на активность микроорганизмов разных групп, позволяет сделать вывод, что концентрация кислорода в верхних слоях верховых торфяников не является главным фактором, ограничивающим деструкцию торфа. Доказательством тому является высокая численность как эукариотных, так и прокариотных микроорганизмов в тканях сфагновых мхов, растущих на кочках, где, несмотря на аэробные условия, торф не разлагается. Таким образом выводы, полученные в результате многих исследований об аэрации, как одном из главных факторов, ограничивающих деструкцию торфа микробами, представляются сомнительными. Однако большая часть работ по изучению деструкции торфов в модельных опытах была проведена в пределах верхней полуметровой толщи торфяников. Особого изучения заслуживает анализ торфа в более глубоких слоях, где создаются, по-видимому, действительно анаэробные условия, и скорость разложения сфагнума так замедляется, что составляет от 0.1 до 0.001% в год [90].

## НИЗКИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

Торфяные почвы – огромные запасы влаги, они характеризуются низкой теплопроводностью и относятся к холодным почвам. Вследствие особенностей своих тепловых свойств эти почвы медленно и неглубоко промерзают, медленно и постепенно оттаивают [20]. Наиболее низка теплопроводность у моховых торфов слабой степени разложения. На верховых болотах мощно развитый моховой покров изолирует нижележащие слои торфа от прогревания. Все это приводит к тому, что температура корнеобитаемого слоя всегда понижена (она на 2–4°С ниже, чем на соответствующей глубине в минеральных почвах).

В олиготрофной залежи Васюганского болота в течение пяти лет с мая по сентябрь измеряли температуру на разных глубинах. Было установлено, что в верхнем полуметровом слое температура варьировала от 0 до 20°С, в то время как в толще 50–265 см – от 3 до 8°С. Амплитуда колебаний уменьшалась к концу вегетационного периода [44].

В модельном опыте [15] было проанализировано влияние температуры на численность грибов (прямой метод) и таксономический состав микромицетного комплекса (метод посева) в монолитах верхового торфяника, состоящих из слоев Т0 (6–10 см), Т1 (10–14 см) и Т2 (14–30 см). Один из монолитов в течение года инкубировался при комнатной температуре – 20–24°С, другой хранился в холодильнике при температуре 4–6°С. Было показано, что низкая температура не оказала существенного влияния на показатели обилия и морфологическую структуру грибных комплексов. Численность грибов при исследуемых температурных режимах характеризовалась близкими значениями. На всех этапах годовой сукцессии, независимо от температурного режима, в слоях монолитов доминировал мицелий. При снижении температуры возрастало абсолютное и относительное обилие темноокрашенного мицелия. На аналогичную закономерность указывают и микологи, изучавшие грибы в вечномерзлых отложениях Арктики и Антарктики [30]. По данным этих авторов около 70% изолированных из мерзлоты штаммов микромицетов с меланиновым пигментом были выделены при 4°С, что свидетельствует об адаптации грибов к экстремальным температурам. Следовательно, грибы, обитающие в верховых торфяниках, адаптированы к низким температурам, которые характерны для этих местообитаний.

Низкие температуры в толще верховых торфяников являются одним из благоприятных факторов для развития подавляющего большинства видов дрожжевых грибов. Низкотемпературное культивирование посевов (при 5–10°С) – один из широко применяемых методов изучения природного разнообразия дрожжевых грибов [1, 37]. Кроме того, низкая температура в толще верхового торфяника способствует развитию дополнительной психрофильной эпифитной группировки дрожжей в сфагновой дернине [28].

Известно, что большинство бактерий из северных почв, в том числе и торфяных, являются психротолерантными. Они способны расти в широком диапазоне температур от 3 до 30°С [31, 34, 71, 80]. Проверка нитрогеназной активности основных представителей грамотрицательных бактерий, а также разных видов бацилл, выделенных из торфяных почв северных регионов, показала их относительно высокую активность. При этом азотфиксация в этих культурах была выше при низкой температуре культивирования [34]. С другой стороны, небольшая активность азотфиксации при измерении ее в верховых торфяниках свидетельствует о наличии факторов, ограничивающих функционирование диазотрофных бактерий в этих биотопах [16].

Экспозиция монолита торфяника в течение года при температуре 4–6°С не привела к уменьшению численности бактерий сапротрофного блока. На всех этапах сукцессии доминировали спорообразующие бактерии, которые в пределах исследуемого гидролитического комплекса бактерий верховых торфяников, оказались наиболее приспособленными к условиям низких температур. Бациллы находились преимущественно в виде вегетативных клеток, то есть в активном состоянии. Их доля варьировала от 65 до 90%. Представители основных видов бацилл, среди которых преобладали факультативно-анаэробные формы, гидролизовали крахмал, пектин и карбоксиметилцеллюлозу. Гидролиз пектина осуществляли в основном бациллы группы *Bac. firmus-lentus*, на среде с карбоксиметилцеллюлозой доминировали бациллы вида *Paenibacillus polymyxa* [35, 36]. Эти данные согласуются с опубликованными ранее результатами зарубежных работ, в которых изучали бактериальный состав верховых торфяников [73, 93]. Этими авторами было показано, что 2/3 клеток бацилл находятся в виде вегетативных клеток, то есть в активном состоянии. В работе микробиологов из Нидерландов [54] таксономический состав бактерий в торфяных почвах определялся путем выделения РНК с целью выявления активной части микробного сообщества. Было показано, что специфические пробы на Firmicutes с низким процентным содержанием (ГЦ) (куда входят бациллы) составили около 50% от всей бактериальной РНК, то есть активной части сообщества. Кроме того, в числе обнаруженных в торфяниках видов бацилл были названы виды *Paenibacillus polymyxa* и *Bac. lentus* – то есть те же виды, которые были определены методом посева [35].

Таким образом, именно спорообразующие бактерии могут активно участвовать в процессах разложения растительных полисахаридов в верховых торфяниках, характеризующихся низкими температурами большую часть года.

При использовании молекулярного метода гибридизации *in situ* (метод FISH) было показано, что метаболически активные психротолерантные представители филогенетической группы Actinobacteria составляют до 30% от общего числа бактерий в прокариотных микробных сообществах верхового торфяника. Из этого биотопа были выделены психротолерантные актиномицеты, обладающие гидролитической активностью при температурах 5 и 20°С. Один из штаммов вида *Streptomyces calenulae*, выделенный из верхового торфяника, активнее разлагал пектин и крахмал при 5°С, чем при 20°С [24]. Однако при сравнении скорости деструкции целлюлозы стрептомицетами из верхового болота при разных значениях pH и температуры, было установлено, что при температуре 5°С и pH 4.5 целлюлолитическая активность была сильно подавлена [38].

Считается общепринятым, что повышение температуры должно активизировать работу ферментов и способствовать, тем самым, процессу деструкции органического вещества. Но существуют факты, свидетельствующие о большей активности ферментов при низких температурах устойчивых к холоду бактерий, среди которых есть представители родов *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Arthrobacter* и др. [53, 67, 82, 84].

Большинство бактерий, выделенных из разных экосистем Финляндии (330 штаммов) оказались психротолерантными и проявляли протеазную и липазную активность при температуре 5°С [71]. При определении хитиназной активности в торфяных почвах было установлено, что ферментативная активность была в 3 раза выше при 24°С, чем при 2°С. Однако в диапазоне температур от 2 до 10°С показатели N-ацетилглюкозоаминазной активности были примерно одинаковыми [65].

Появились сообщения о биодеградации полифенолов, осуществляемой холодостойкими бактериями при низких температурах. Было показано, что бактерии родов *Pseudomonas, Stenotrophomonas* и *Arthrobacter* способны расщеплять полифенолы при температуре 10–14°С [72, 86].

Было установлено, что оптимум температуры для продукции $CH_4$ метаногенными сообществами микроорганизмов в торфяных почвах Скандинавии соответствует 25°С. Однако метаногенные микроорганизмы оказались достаточно активными даже при 4°С [75].

В сильнодренированных торфяниках Англии выделение $CO_2$ незначительно отличалось при 10°С и при 22°С, но было выше при 30°С. В сильно обводненных торфяниках дыхание оказалось более интенсивным при 10°С, чем при более высоких температурах. Это свидетельствует о приспособленности микроорганизмов к холодным и влажным условиям, складывающимся в торфяных болотах [66].

В модельных опытах по разложению сфагнума при разных температурах было показано, что деструкция сфагнового торфа из бореальных торфяников Канады, осуществляемая как грибами, так и бактериями, происходила более активно при температуре 14°С, чем при 20°С [88].

Необходимы дальнейшие исследования, касающиеся сравнения скорости деструкции торфа, осуществляемые грибами и бактериями при разных температурах.

## КИСЛАЯ РЕАКЦИЯ СРЕДЫ

В верховых торфяниках pH колеблется от 3.5 до 5. Кислая реакция среды может служить одним из факторов, ограничивающих деструкцию растительных остатков бактериями, предпочитающими, как правило, нейтральные значения pH. Так ли это? В результате выделения из верховых торфяников бактерий сапротрофного комплекса на глюкозо-пептонно-дрожжевую среду с нейтральной реакцией среды создана коллекция, в которой были обнаружены представители разных родов как грамположительных, так и грамотрицательных бактерий. Они были представлены спириллами, миксобактериями, бациллами, актинобактериями. Оптимум роста всех этих бактерий находится в пределах pH 6–7. Однако большинство представителей этих бактерий оказалось способным к росту в широком диапазоне значений pH – от 4 до 7 [12].

С другой стороны, существуют специфические для кислых верховых болот группы бактерий. Описаны новые роды и виды ацидофильных метилотрофных бактерий, планктомицетов, сфингобактерий, которые характерны для верховых болот [51, 52, 70, 81]. Бактерии этой группы способны разлагать полисахариды и галактуроновую кислоту, являющуюся продуктом разложения сфагновых мхов и других растений [80].

Представители рода *Clostridium* предпочитают почвы с нейтральной реакцией среды. Однако недавно были обнаружены и описаны ацидофильные формы клостридий, выделенные из кислых лесных почв и подстилок [69]. Это новые виды: *Clostridium akagii sp. nov.* и *Clostridium acidisoli sp. nov.* Было установлено, что эти бактерии, близкие к виду *Clostridium pasteurianum* активно фиксируют азот, способны расти в диапазоне pH от 3.6 до 7.1 и разлагать целлюлозу, ксилозу и множество разных сахаров. Другой вид ацидотолерантных ацетогенных клостридий – *Clostridium drakei* был выделен из торфа с pH 4.2 [59]. Бактерии этого вида были способны к росту при тех же значениях pH, что и описанные выше виды. Все свои многочисленные функции, заключающиеся в использовании широкого спектра разных субстратов (в том числе и фенолов), они могли осуществлять в диапазоне температур от 5 до 40°С.

Из кислых сфагновых болот также постоянно выделяют метанотрофные бактерии, представители которых растут при pH 4.2–7.2 и температуре 10–30°С. Описаны новые роды и виды ацидофильных метанотрофных бактерий – *Methylocapsa acidiphila* и *Methylocella palustris* [51, 52], а также новый вид олиготрофных психротолерантных простекобактерий *Asticaccaulis benevestitus sp. nov.*, выделенных из торфяников тундры [91]. Таким образом, многие представители самых разных групп бактерий способны расти при низких температурах и кислой реакции среды, то есть в тех условиях, которые характерны для верховых торфяников.

Несмотря на большое разнообразие перечисленных выше ацидо- и психротолерантных бактерий, обитающих в этих биотопах, следует отметить узкий спектр бактерий гидролитического комплекса верховых торфяников. Если и обнаруживаются бактерии, способные разлагать пектин, крахмал и ксилан, то практически отсутствуют целлюлолитические прокариоты, характерные для низинных торфяников или лесных подстилок – это цитофаги, миксобактерии, целлюломонады. Лишь некоторые виды бацилл и клостридий, выделяемые из сфагновых торфов, способны к деструкции целлюлозы. Предстоит выяснить, какие экологические факторы ограничивают развитие многих представителей бактерий-целлюлозолитиков.

Для грибов, в отличие от прокариотных микроорганизмов, кислая реакция среды не является ограничивающим фактором. Они доминируют в микробной биомассе верховых торфяников, в которых значения pH составляют 3.5–5 [12]. Для развития дрожжевых грибов оптимум кислотности среды находится в пределах 4–5.5 [3, 50], поэтому верховой торф – потенциально благоприятная среда для обитания дрожжевых грибов.

## НЕДОСТАТОК ПИТАТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Анализируя разные факторы, лимитирующие скорость разложения растительных остатков в болотных экосистемах, Аэртс с соавт. [45] высказывают точку зрения, согласно которой недостаток питательных элементов в сфагновых болотах не является определяющим. Большее значение име-

ют, по их мнению, наличие различных фенольных токсических соединений в сфагнуме и низкие значения pH.

Бамбалов, анализируя роль разных биологических факторов в разложении органического вещества в болотах, высказывает точку зрения, согласно которой существует слабая зависимость степени разложения торфа от условий минерального питания деструкторов торфа [4]. В качестве обоснования этого положения автор указывает на тот факт, что малоразложившийся сфагновый торф и высокоразложившийся сосновый или пушицевый торфа часто сосуществуют рядом. При этом водорастворимые элементы минерального питания для растений и микроорганизмов имеют возможность равномерно распределяться в толще торфяника из-за высокой обводненности. В качестве обоснования выдвинутого постулата, автор ссылается на исследования польских и немецких ученых, которые показали, что даже через 100 и 250 лет сельскохозяйственного использования осушенной торфяной почвы (с внесением удобрений) степень разложения мохового торфа оставалась низкой и не превышала 20%. Известкование кислой торфяной почвы, при котором значения pH изменились от 3.1 до 5.9, активизировало деятельность микроорганизмов. Это проявилось в увеличении темпов минерализации и измельчении волокнистой части торфа, но не привело к увеличению степени его разложения [4].

Рассуждая о доступности и лимите питательных элементов в верховых сфагновых болотах, представляется необходимым обратить внимание на труды сибирского специалиста в области биогеохимии болотного почвообразования – Бахнова [8, 9]. Основная идея этого автора заключается в том, что ведущим источником зольных элементов для растительности болот являются ни атмосферные осадки, ни грунтовые воды, как это было принято ранее, а “предболотная почва”, выполняющая роль почвообразующей породы по отношению к формирующемуся на ней органогенному профилю. Было установлено, что в органогенный профиль предболотной почвы вовлечено больше биогенных элементов. Передвижение этих элементов снизу вверх по мере нарастания торфяной залежи осуществляется биологическим путем – за счет постоянных спутников сфагновых мхов (кустарнички, морошка, пушица, вахта и др.). Эти растения поглощают элементы минерального питания за счет деятельных окончаний корневых систем, которые транспортируют их в надземную часть. “Однако активный рост органогенного субстрата в высоту на стадии мохового болота продолжается не бесконечно. В жизни болота наступает период, когда запас элементов питания, накопленный на ранней стадии развития, оказывается исчерпанным. Поступление их воздушным путем не способно удовлетворить в элементах питания даже сфагновые мхи. Прекращается торфонакопление. В угнетенный моховой покров внедряются неприхотливые к условиям существования печеночники, лишайники, водоросли, способствующие деградации моховой дернины. Усиливается обводненность поверхности болота. Все это свидетельствует о наступлении завершающей стадии саморазвития болота – дистрофной” [9].

Таким образом, пока существует связь с предболотной почвой, и растения и микроорганизмы верховых болот получают элементы минерального питания. В результате недостаток питательных элементов, называемый в качестве фактора, ограничивающего деструкцию верхового торфа, не является определяющим. Подтверждением этому выводу служат многочисленные данные о высокой численности и разнообразии микроорганизмов разных таксономических групп, обнаруженных в сфагновых торфах. В модельных опытах по изучению деструкции сфагновых мхов [60] было показано, что потеря в весе сфагновой подстилки в течение первых пяти месяцев обусловлена использованием микроорганизмами легкометаболизируемых органических соединений. Установлено, что для зеленых субапикальных сегментов сфагнума характерно высокое содержание азота и фосфора [61]. Таким образом, при наличии питательных элементов и создании оптимальных условий влажности, температуры, снятию ограничений доступа микробов к субстрату (за счет перемешивания торфа) происходит активизация деятельности микроорганизмов, что констатируется увеличением эмиссии $CO_2$.

## ХИМИЧЕСКАЯ И МЕХАНИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СФАГНУМА

До последнего времени почти не обсуждался в качестве лимитирующего фактора особый состав полисахаридов сфагнума (сфагнанов), которые могут играть важную роль в устойчивости мха к деструкции. Как выясняется из современных работ микробиологов [60, 87, 89], этот фактор заслуживает особого изучения и обсуждения. Уже более 20 лет тому назад [49] было установлено, что мхи, растущие в биотопах с дефицитом питательных элементов, формируют очень прочные (“скелетные”) ткани, состоящие из особых структурных углеводов, обеспечивающих замедленный круговорот веществ внутри растения и тормозящих деструкцию подстилки. Таким способом мхи, растущие на кочках, обеспечивают сохранение пористости особого размера, что позволяет им удерживать воду [64].

Прочные структурные углеводы клеточных стенок сфагнума, представляющие собой пектиноподобные полимеры, были названы сфагнанами [79]. В живых мхах сфагнан нерастворим, так

как он ковалентно (гликозидными связями) соединен с целлюлозой и гемицеллюлозой. Чтобы определить химический состав полисахаридов сфагнума, был использован мягкий кислотный гидролиз, позволяющий извлечь полисахариды из листьев сфагнума [47]. Было установлено, что большинство полисахаридов представляют собой рамногалактуронаны, соединенные с ксилозоглюкоманнанами и целлюлозой. Специальное исследование, посвященное анализу устойчивости сфагновых мхов к деструкции, было проведено учеными [62], которые на основании многочисленных биохимических экспериментов доказали высокую значимость химического состава полисахаридов (сфагнанов) в ингибировании минерализации сфагнума. Для этого использовались различные химические методы гидролиза, выделения и отделения сфагнанов от фенольных веществ с последующим добавлением выделенных веществ в сфагновую дернину и наблюдением за ее деструкцией. В результате было доказано, что именно полисахариды, а не фенолы, имеют первостепенное значение в создании устойчивости сфагновых мхов к разложению. Сфагнан содержит галактуроновую кислоту (38 мол. %), рамнозу (22 мол. %), глюкозу (15 мол. %), галактозу (10 мол. %) и ксилозу (9 мол. %). Манноза и глюкуроновая кислота содержатся в качестве минорных компонентов [47]. Особая роль карбонильных групп в создании прочности связей в полисахаридах, в том числе и сфагнанах, рассматривается в докторской диссертации Kare Andre Kristiansen [68].

Детальный анализ изменений в соотношении между полисахаридными и полифенольными фракциями при механической и химической обработке сфагнума был проведен химиками-торфоведами из Томска [25, 63]. Ими показано, что содержание водорастворимой полисахаридной фракции возрастает от 18 до 39% в результате простой механической обработки сфагнума и увеличивается до 41–50% при дальнейшей обработке со щелочью (NaOH) и комплексом гидролитических ферментов (целловиридин). После механической обработки сфагнума увеличилось почти в 2 раза содержание карбоксильных групп, в то время как количество ароматических и гидроксиароматических группировок уменьшилось.

Таким образом, механическое разрушение сфагнового мха приводит к разрушению гликозидных связей в полисахаридах, которые характерны для ненарушенного мха, и снижает его антиоксидантные свойства. Тем самым, сфагнум становится более доступным для его деструкции микроорганизмами гидролитического блока.

Хотелось бы обратить внимание и на механическую устойчивость стеблей сфагнума. Те виды мхов, которые растут на кочках, остаются практически полностью интактными на глубине 25 см. “Скелетные ткани” сфагнума, которые удерживают поры и сохраняют тем самым воду в них, не разрушаются микроорганизмами не только в связи с особым химическим составом. Их сохранению благоприятствует низкая численность и разнообразие почвенных животных в верховых торфяниках, которые должны измельчать растительные ткани [29, 40].

Таким образом, сфагновые мхи обладают химическим и механохимическим иммунитетом, что позволяет им сохраняться в залежах тысячелетиями. Опыты по механической и химической обработке сфагновых мхов, приводящие к разрушению сфагнанов, доказывают этот факт.

## АНТИМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ СФАГНУМА

*Сфагнаны*, являющиеся основными компонентами клеточных стенок сфагнума, которые с трудом поддаются деструкции микроорганизмами, могут активно влиять на этот процесс путем ингибирования бактериальных сообществ за счет снижения pH [87]. Было показано, что сфагнаны представляют собой высокомолекулярную кислоту, которая подавляет рост бактерий, чувствительных к кислоте. Большое количество уроновых кислот в тканях сфагнума (10–30% от сухого веса) в сочетании с их низкой буферной способностью обеспечивает поддержание кислой среды. Известно множество ацидотолерантных видов бактерий, которые обитают в сфагновых болотах. С другой стороны, бактерии, выделенные из других биотопов – обитатели пищевых продуктов, вызывающие их порчу – не были способны к росту при добавлении сфагнана в среду в количестве 3 мг/мл. Ингибирующий эффект был связан с низкой забуференностью среды, которая соответствовала pH 4.3. Было проверено большое количество разных представителей грамположительных и грамотрицательных бактерий, включающих бациллы, стафилококки, энтеробактерии. Все эти бактерии при росте на хорошо забуференных средах с pH 6.5–6.8 не реагировали на внесение сфагнана. Таким образом, ингибирующий эффект сфагнанов проявляется только по отношению к бактериям, не способным расти в кислой среде. Микробоцидное действие сфагнана не является специфичным. Добавление в питательную среду рамногалактуронанов, соляной и уксусной кислот оказывает такой же ингибирующий эффект, как и добавление сфагнана [87].

Одной из причин медленного разложения верхового торфа называют токсичность фенольных соединений, накапливающихся в больших количествах в сфагновом торфе. Об антимикробных свойствах сфагнума свидетельствует сохранение в сфагновых болотах тел людей и животных, остатков пищи, которые не подверглись разложению микроорганизмами, хотя пролежали там более

2 тысяч лет. Таких археологических находок, называемых “eat-bog bodies”, обнаружено много: 10 – в Норвегии, 45 – в Финляндии, 55 – в Швеции, 57 – в Англии, 60 – в Ирландии, 418 – в Дании, 602 – в Германии [78]. Существуют также сказания о викингах, которые, совершая морские походы, брали с собой именно болотную воду, как наиболее стерильную. Недаром сфагнум использовался в медицине в качестве антисептического средства при лечении ран, начиная с 1880 г. Чешский исследователь Чапек в 1899 г. выделил из листьев сфагнума специфическое фенолоподобное антисептическое вещество, названное впоследствии сфагнолом. Сфагнол хорошо растворим в воде, спиртовых и щелочных растворах. *Сфагнол* – это смесь ароматических кислот, среди которых доминирует сфагновая кислота. В настоящее время установлена формула сфагновой кислоты – это гидрокси-карбоксиметил-коричная кислота – $C_{11}H_{10}O_5$. Она обнаружена у 30 видов сфагнума. Изучен ее метаболизм в клеточных стенках бриофитов [85]. Было показано, что все производные коричной кислоты находятся в сфагнуме в растворимой форме. Кроме сфагновой кислоты были выделены этиловый эфир коричной кислоты, р-гидроксибензойная кислота, р-кумаровая кислота [83]. В другой работе [77] в качестве характерных метаболитов сфагновых мхов называют галловую кислоту, хлорогенную, сфагновую (коричную), катехин, рутин-гликозиды и флаваноиды.

Биологическая активность водно-этанольных экстрактов сфагнума проверялась как на бактериях, так и на грибах. Сфагновые экстракты проявили бактерицидные свойства по отношению к стафилококкам, стрептококкам, дифтероидам. Впоследствии была обнаружена антигрибная активность водных экстрактов у 14 видов сфагнума. При этом было установлено, что наибольшей антифунгальной активностью обладает вид *S. fuscum* [2]. В результате изучения антибактериального действия этих экстрактов по отношению к *Staphylococcus aureus* и другим бактериям, вызывающим интоксикацию продуктов, было показано, что минимальная ингибирующая концентрация четырех типов экстрактов составляет более 2.5 мг/мл, а сфагновой (коричной) кислоты – более 5 мг/мл. Эти концентрации значительно выше тех, которые обнаружены в листьях сфагнума [74]. Авторы делают вывод, что фенолы из сфагнума в их естественных концентрациях не оказывают ингибирующего влияния на бактерии. С другой стороны, возможно практическое применение сфагновых экстрактов в высоких концентрациях в качестве веществ, ингибирующих патогенные бактерии.

Антибактериальной активностью обладали и флавоноиды, выделеннные из мхов. Они оказывали бактерицидное действие на культуры *Enterobacter cloaceae, E. aerogenes* и *Pseudomonas aeruginosa*. Минимальная бактериостатическая концентрация составила 4 мкг/мл. Антибактериальный спектр определялся грамотрицательными бактериями, вызывающими оппортунистические инфекции [74]. Недаром бриофиты лишены паразитических микроорганизмов.

Таким образом, анализ разных фракций экстрактов из сфагнума позволил выявить, что наибольшим бактерицидным и фунгицидным эффектом обладают фенольные соединения, представленные различными ароматическими кислотами, спиртами, флавоноидами. Естественно, что все эти исследования связаны с поиском практического использования сфагнума и его экстрактов в медицине и пищевой промышленности.

Однако не менее важным представляется вопрос об экологической значимости антимикробных свойств сфагнума в плане решения глобальных вопросов – почему так медленно разлагается сфагновый мох, и как повлияет изменение климата на этот процесс. В связи с этим следует переключиться на изучение совсем другого спектра микроорганизмов по сравнению с тем, который был выбран в медицинских исследованиях. Необходимо выявить и сравнить чувствительность и устойчивость к воздействию сфагновых экстрактов микроорганизмов, с одной стороны – типичных для сфагновых болот, с другой стороны – выделенных из других природных биотопов и практически не выделяющихся из сфагнового торфа.

В ходе работ по изучению дрожжевого населения сфагновой дернины, на одном из верховых болот в Средней полосе России, было выделено более 35 видов дрожжевых грибов [28]. Проведенный эксперимент (*in vitro*) по изучению роста доминирующих видов на водной вытяжке из сфагнума, по сравнению с питательной средой, показал, что представители этих видов характеризуются такой же скоростью роста на вытяжке, как и на питательной среде (*Cryptococcus magnus, Cr. victoriae, Cr. wieringae, Pezizomycotina sp.*). Таким образом, эксперимент позволяет сделать следующее заключение: виды, часто выделяемые из сфагновых мхов, не являются случайными, они не просто “лежат” в анабиотическом состоянии, а способны к росту в толще моховой дернины [28].

В водно-спиртовых вытяжках сфагнума было проведено количественное определение фенольных соединений. Оказалось, что в 1 мл содержится 16 мг фенольных соединений, в очесе сфагнума – 15 мг. Анализ вытяжек сфагнума в смеси метанола с хлороформом на спектрофотометре показал, что в них содержатся в большом количестве фенолкарбоновые кислоты и флаванолы. В результате изучения воздействия водно-спиртовых экстрактов сфагнума на рост бактерий 18 таксонов (35 штаммов) выявлены спектры бактерий чувствительных и устойчивых к сфагнолам.

Чувствительными к воздействию сфагнолов оказались, прежде всего, те бактерии, которые не выделялись из верховых торфяных почв. Это – *Arthrobacter, Flavobacterium*, факультативно-анаэробные бактерии родов *Vibrio*, *Enterobacter*, *Klebsiella*. Все эти бактерии были обнаружены и, большей частью в доминантах, в бактериальных сообществах низинных торфяников, в которых отсутствует мох, и где создаются благоприятные условия для роста бактерий – нейтральная реакция среды, наличие различных физиологически активных веществ, выделяемых листьями древесных пород (ольха) и травами.

С другой стороны, устойчивыми к действию сфагнолов оказались бактерии, доминирующие в верховых торфяниках, состоящих в основном из остатков сфагнового мха с низкой степенью разложения. Это – бактерии родов *Aquaspirillum, Rhodococcus*, *Caulobacter*, *Methylobacterium*.

Требуются дальнейшие исследования по изучению химического состава веществ, определяющих бактерицидность сфагнума. Однако уже сейчас можно предположить, что в верховых торфяных почвах таксономический состав бактерий определяется во многом фенольными веществами, оказывающими селективное бактерицидное воздействие. Отсюда следует, что те различия в таксономическом составе бактериальных комплексов, которые мы наблюдали при сравнении низинных и верховых торфяных почв, во многом обусловлены бактерицидным эффектом сфагновых мхов [19].

Для проверки действия сфагновых экстрактов на рост бактерий был использован кинетический метод определения роста бактерий [35]. Динамика роста бактерий на сфагновых экстрактах анализировалась по оптической плотности суспензий, измеренной на планшетном фотометре Tecan Sunrise. Для этого были приготовлены водные и спиртовые вытяжки из сфагновых мхов (50 г влажного мха : 100 мл жидкости). Результаты выявили следующую тенденцию: бактерии, доминирующие в верховых торфяниках (например, *Pseudomonas* и *Aquaspirillum*), не подвергались ингибирующему действию сфагновых веществ. В то же время бактерии, выделенные из других биотопов и не характерные для верховых торфяников (например, *Cytophaga, Cellulomonas*), испытывали негативное влияние. Спиртовая вытяжка значительно замедляла или полностью ингибировала их рост. Следует отметить, что и цитофаги, и целлюломонады относятся к гидролитическим бактериям. Таким образом, возможно, что одной из причин низкого разнообразия бактерий гидролитического комплекса в верховых торфяниках, может быть токсичность сфагнолов по отношению к этим бактериям.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного анализа влияния разных факторов на разложение верхового торфа представляется возможным сделать следующие выводы:

– Кислая реакция среды, низкие температуры и недостаток питательных элементов не являются главными факторами, ограничивающими деструкцию торфа.

– Что касается концентрации кислорода, то для одноклеточных прокариот, способных развиваться в микролокусах, распределение кислорода в толще верхового торфяника вполне достаточно для размножения бактерий по всему профилю. Однако мицелиальные микроорганизмы (актиномицеты и грибы), требующие для распространения мицелия достаточно большого пространства с постоянной концентрацией кислорода, способны существовать в виде мицелия лишь в верхних горизонтах торфяников. Кроме того, ограничение по содержанию кислорода ведет к резкому уменьшению разнообразия грибов и падению активности гидролитических и окислительных ферментов, что затрудняет деструкцию торфа.

– Ингибирующее влияние фенольных соединений, содержащихся в экстрактах сфагнума, не проявляется по отношению к микроорганизмам, обитающим в верховых торфяниках. Однако небольшое разнообразие и низкая доля бактерий гидролитического блока в этих почвах связаны, возможно, с ингибирующим действием сфагнолов на те бактерии, которые характерны для низинных торфяников и других биотопов.

– Главным фактором, ограничивающим деструкцию сфагнума, является его механико-химическая устойчивость.

Следует также выделить несколько сукцессионных этапов в разложении сфагновых мхов. На первом, начальном этапе деструкции сфагнума основным ограничивающим фактором является особый состав полисахаридов сфагнума, который с трудом поддается разрушению микроорганизмами. В результате в верхнем слое (акротельме), несмотря на аэробные условия, сфагновая подстилка разрушается очень медленно – потеря массы составляет 10–20% в год. По мере постепенного отмирания нижних частей мхов (в катотельме) сфагнан постепенно освобождается и переходит в растворимую форму. Это нестабильное вещество, которое в кислой среде в результате взаимодействия диссоциированных карбоксильных групп с аминогруппами внеклеточных ферментов медленно превращается в сложный полимер коричневого цвета, напоминающий водный гумус (Maillard реакция) [78]. Анализ состава водного гумуса показал, что 46% составляют глюкуроногликаны и 54% – темно-коричневый хромофор. Это коллоидальное вещество способно подавлять

активность гидролитического сообщества за счет электростатической иммобилизации внеклеточных энзимов [48, 60]. Происходит также накопление новых фенольных соединений в процессе дегидратации протогуминов. Особо следует подчеркнуть, что водорастворимые фульвокислоты тормозят деятельность микробов, так как они представляют собой фенолсодержащие дубители и антиокислители.

Таким образом, токсичность фенольных соединений, проявляемая в анаэробных условиях торфяной толщи, ингибирует деятельность всех гидролитических ферментов, и является основной причиной, как медленной деструкции сфагнового торфа, так и длительного сохранения остатков тел и пищи, обнаруженных в верховых торфяниках.

Если говорить о прогнозах ускорения деструкции верхового торфа при потеплении климата и, следовательно, увеличении аэрации в результате снижения уровня грунтовых вод, то из всех имеющихся экспериментальных данных следует, что такого резкого ускорения разложения торфа не произойдет. Основанием для такого заключения служат как модельные опыты, продемонстрировавшие, что усиление аэрации не привело к увеличению степени разложения верхового торфа [10, 35], так и тот факт, что виды сфагнума, растущие на кочках (где больше кислорода), разлагаются медленнее, чем виды сфагнума из понижений, заполненных водой. Следует отметить, что выводы многих авторов, сообщающих об усилении деструкции верхового торфа в модельных условиях при усилении аэрации, основаны на измерении количества $CO_2$. Однако при этом может происходить разложение легкодоступных для микроорганизмов веществ, а не сложных сфагнанов, составляющих основу сфагнового торфа. Поэтому следует доказать, что произошла именно минерализация торфа. Что касается увеличения скорости разложения торфа при повышении температуры, то имеющиеся данные весьма противоречивы. Высказано предположение, что даже при потеплении климата и более сухих условиях среды, сфагновые мхи не будут разрушаться быстрее [89].

Однако другие последствия возможно ожидать при искусственном осушении болот, когда происходит постоянное понижение уровня болотных вод, что сопровождается ускорением минерализации органического углерода и выбросом в атмосферу значительных количеств $CO_2$. На практике это подтверждается данными о значительных потерях углерода в осушенных торфяниках уже в первые годы после проведения мелиорации [6]. Интенсивное осушение болот южно-таежной подзоны Западной Сибири (УГВ > 70 см) следует признать нецелесообразным даже при лесохозяйственном освоении. Приемлемый, щадящий режим природопользования на лесных болотах складывается при уровне грунтовых вод 20–25 см в период вегетации [21].

При изучении влияния осушительных мероприятий на болотные ландшафты Васюганского болота [42] было установлено, что понижение уровня грунтовых вод вызвало полное исчезновение сфагновых мхов на грядах и частичное – в мочажинах. На мочажинах сфагновые мхи стали вытесняться осоковыми кочками и лишайниками.

Таким образом, несмотря на то, что верховые болота, благодаря свойствам верхового неразложившегося торфа и сфагновых мхов, оказались более устойчивыми к осушительным мероприятиям, чем низинные, в них со временем происходят очень серьезные изменения, сопровождаемые полной заменой фитоценозов. Следует также учитывать, что после осушения торфяной залежи возникает опасность самовозгорания торфа и торфяных пожаров.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Азиева Е.Е.* Психрофильные дрожжи в почвах. Дис. ... канд. биол. н. М., 1982. 184 с.
2. *Бабешина Л.Г.* Сфагновые мхи Томской области и перспективы их применения в медицине. Автореф. дис. ... канд. биол. н. Томск, 2002. 19 с.
3. *Бабьева И.П., Чернов И.Ю.* Биология дрожжей. М.: Товарищество научных изданий КМК, 2004. 221 с.
4. *Бамбалов Н.Н.* Анализ биологических факторов разложения органического вещества в болотной среде // Мат-лы пятой научной школы “Болота и биосфера”. Томск: Изд-во ЦНТИ, 2006. С. 18–27.
5. *Бамбалов Н.Н.* Анализ гидротермической гипотезы разложения органического вещества // Мат-лы четвертой научной школы “Болота и биосфера” Томск: Изд-во ЦНТИ, 2005. С. 61–68.
6. *Бамбалов Н.Н.* Баланс органического вещества торфяных почв и методы его изучения. Минск: Наука и техника, 1984. 175 с.
7. *Бамбалов Н.Н.* Содержание лигнина в целинных и окультуренных торфяных почвах Белорусского полесья // Почвоведение. 2007. № 11. С. 1316–1322.
8. *Бахнов В.К.* Биогеохимические аспекты болотообразовательного процесса. Новосибирск: Наука, 1986. 192 с.
9. *Бахнов В.К.* Биогеохимия болотного почвообразования // Сб. мат-лов пятой научной школы “Болота и биосфера”. Томск: ЦНТИ, 2006. С. 8–18.
10. *Головченко А.В., Богданова О.Ю., Степанов А.Л., Полянская Л.М., Звягинцев Д.Г.* Функционирование микробных комплексов при аэрации слоев верхового торфяника // Почвоведение. 2010. № 9. С. 1100–1108.
11. *Головченко А.В., Добровольская Н.Г., Инишева Л.И.* Структура и запасы микробной биомассы в олиготрофных торфяниках южно-таежной подзоны Западной Сибири // Почвоведение. 2002. № 12. С. 1468–1473.

12. *Головченко А.В., Добровольская Т.Г., Звягинцев Д.Г.* Микробиологические основы оценки торфяника как профильного почвенного тела // Вестник Томского гос. педагогического ун-та. 2008. Вып. 4 (78). Сер. биологические науки. С. 46–53.

13. *Головченко А.В., Кураков А.В., Семенова Т.А., Звягинцев Д.Г.* Обилие, разнообразие, жизнеспособность и факторная экология грибов в торфяниках // Почвоведение. 2013. № 1. С. 80–97.

14. *Головченко А.В., Панкратов Т.А., Добровольская Т.Г., Кухаренко О.С.* Торфяные почвы как банк бактериального разнообразия // Тр. Ин-та экологического почвоведения МГУ им. М.В. Ломоносова "Роль почв в биосфере". 2010. Вып. 10. С. 181–209.

15. *Головченко А.В., Семенова Т.А., Добровольская Т.Г., Богданова О.Ю., Кухаренко О.С.* Влияние температуры на структуру микробных сообществ верхового торфяника (модельные опыты) // Вестник ТГПУ. 2010. Вып. 3 (93). С. 92–99.

16. *Головченко А.В., Тихонова Е.Ю., Звягинцев Д.Г.* Численность, биомасса, структура и активность микробных комплексов низинных и верховых торфяников // Микробиология. 2007. Т. 76. № 5. С. 711–719.

17. *Головченко А.В., Чернов И.Ю., Семенова Т.А.* Сапротрофный микробный комплекс олиготрофных торфяников Западной Сибири // Тр. Ин-та почвоведения МГУ-РАН "Почвы и биоразнообразие". Тула: Гриф и К, 2004. Вып. 4. С. 144–159.

18. *Гродницкая И.Д., Трусова М.Ю.* Микробные сообщества и трансформация соединений углерода в болотных почвах таежной зоны (Томская область) // Почвоведение. 2009. № 9. С. 1099–1107.

19. *Добровольская Т.Г., Кухаренко О.С., Головченко А.В.* Особенности таксономического состава бактериальных комплексов торфяников разного генезиса // Мат-лы четвертой научной школы "Болота и биосфера" Томск: ЦНТИ, 2005. С. 169–174.

20. *Ефимов В.Н.* Торфяные почвы и их плодородие. Л.: Агропромиздат Ленинградское отделение, 1986. 269 с.

21. *Ефремова Т.Т., Овчинникова Т.М., Ефремов С.П.* Окислительно-восстановительное состояние лесных торфяных почв осушенных болот Западной Сибири // Вестник экологии, лесоведения и ландшафтоведения. 2008. № 8. С. 149–158.

22. *Заварзин Г.А.* Лекции по природоведческой микробиологии. М.: Наука, 2003. С. 234–243.

23. *Звягинцев Д.Г., Зенова Г.М.* Экология актиномицетов. М.: ГЕОС, 2001. 257 с.

24. *Зенова Г.М., Лысенко А.М., Манучарова Н.А., Курапова А.И., Дуброва М.С.* Таксономическая и функциональная структура психротолерантных и термотолерантных комплексов почвенных актиномицетов // Теоретическая и прикладная экология. 2008. № 3. С. 66–72.

25. *Иванов А.А., Юдина Н.В., Ломовский О.И.* Механохимическая обработка верхового торфа // Химия растительного сырья. 2004. № 2. С. 55–60.

26. *Иванова Е.С.* Трансформация органического вещества торфов разного ботанического состава // Мат-лы пятой научной школы "Болота и биосфера". Томск: ЦНТИ, 2006. С. 191–197.

27. *Калакуцкий Л.В., Зенова Г.М.* Экология актиномицетов // Успехи микробиологии. 1984. Т. 19. С. 203–222.

28. *Качалкин А.В.* Дрожжевые сообщества сфагновых мхов: Автореф. дис. ... канд. биол. н. М., 2010. 24 с.

29. *Козловская Л.С.* Роль беспозвоночных животных в транспорте органического вещества болотных почв. Л.: Наука, 1976. 210 с.

30. *Кочкина Г.А., Иванушкина Н.Е., Карасев С.Г., Гавриш Е.Ю., Гурина Л.В., Евтушенко Л.И., Спирина Е.В., Воробьева Е.А., Гиличинский Д.А., Озерская С.М.* Микромицеты и актинобактерии в условиях многолетней естественной криоконсервации // Микробиология. 2001. Т. 70. № 3. С. 412–420.

31. *Куличевская И.С., Панкратов Т.А., Дедыш С.Н.* Выявление представителей Planctomycetes в сфагновых болотах с использованием молекулярных и культуральных подходов // Микробиология. 2006. Т. 75. № 3. С. 389–396.

32. *Кураков А.В., Лаврентьев Р.Б., Нечитайло Т.Ю., Голышин П.Н., Звягинцев Д.Г.* Разнообразие факультативно-анаэробных мицелиальных микроскопических грибов в почвах // Микробиология. 2008. Т. 77. № 1. С. 103–112.

33. *Кураков А.В., Хидиров К.С., Садыкова В.С., Звягинцев Д.Г.* Способность к анаэробному росту и активность спиртового брожения у микроскопических грибов // Прикладная биохимия и микробиология. 2011. Т. 47. № 2. С.187–192.

34. *Кухаренко О.С., Добровольская Т.Г., Головченко А.В., Степанов А.Л., Матышак Г.В.* Структура гетеротрофного блока бактерий в тундровых почвах полуострова Ямал // Почвоведение. 2009. № 4. С. 463–468.

35. *Кухаренко О.С., Павлова Н.С., Добровольская Т.Г., Головченко А.В., Початкова Т.Н., Зенова Г.М., Звягинцев Д.Г.* Влияние аэрации и температуры на структуру бактериальных комплексов верхового торфяника // Почвоведение. 2010. № 5. С. 614–620.

36. *Кухаренко О.С., Якушев А.В., Добровольская Т.Г., Головченко А.В.* Влияние аномальной жары на численность, структуру и физиологическое состояние бактериальных комплексов торфяников // Мат-лы Третьего международного полевого симп. "Западно-Сибирские торфяники и цикл углерода: прошлое и настоящее". Ханты-Мансийск: Новосибирск, 2011. С. 34–35.

37. *Максимова И.А., Чернов И.Ю.* Руководство к практическим занятиям по биологии дрожжей. Тула: Гриф и К, 2006. 96 с.

38. *Панкратов Т.А., Дедыш С.Н.* Целлюлозолитические стрептомицеты из сфагновых болот и факторы, определяющие их активность // Микробиология. 2009. Т. 78. № 2. С. 261–267.

39. *Полякова А.В.* Дрожжи в торфяно-болотных почвах. Дис. ... канд. биол. н. М., 2002. 118 с.

40. *Рахлеева А.А., Седова Т.С.* Почвенные беспозвоночные (мезофауна) заболоченных ельников южной тайги (Центрально-Лесной заповедник, Твер-

ская обл.) // Russian Entomol. J. 2002. V. 11 (1). P. 93–100.

41. *Савичева О.Г., Инишева Л.И.* Биологическая активность торфов разного ботанического состава // Химия растительного сырья. 2003. № 3. С. 41–50.
42. *Седнев И.С.* Экологическое состояние ландшафтов участка Бакчарского болотного массива // Международный электронный журнал "Науки о Земле". 2009. С. 176–179.
43. *Сирин А.А.* Водообмен и сруктурно-функциональные особенности лесных болот. Автореф. дис. ... докт. биол. наук. М., 1999. 44 с.
44. *Харанжевская Ю.А.* Водно-физические свойства и гидротермический режим олиготрофного болота // Мат-лы пятой научной школы "Болота и биосфера" Томск: Изд-во ЦНТИ, 2006. С. 271–277.
45. *Aerts R., Verhoeven J.T.A., Whigham D.F.* Plant-mediated controls on nutrient cycling in temperate fens and bogs // Ecology. 1999. V. 80 (7). P. 2170–2181.
46. *Appel H.M.* Phenolics in ecological interactions: the importance of oxidation // J. Chemical Ecology. 1993. V. 19. P. 1521–1552.
47. *Ballance S., Borsheim K.Y., Inngjerdingen K., Paulsen Bs., Christensen B.E.* Partial characterization and reexamination of polysaccharides released by mild acid hydrolysis from the chlorite-treated leaves of Sphagnum papillosum // Carbohyd. Polym. 2007. V. 67. P. 104–115.
48. *Ballance S., Kristiansen K.A., Holt J., Christensen B.E.* Interactions of polysaccharides extracted by mild acid hydrolysis from the leaves of Sphagnum papillosum with either phenylhydrazine, 0-phenylenediamine and its oxidation products or collagen // Carbohydrate Polymers. 2008. V. 71. P. 550–558.
49. *Coley P.D., Bryant J.P., Chapin F.S.* Resource availability and plant anti-herbivore defense // Science. 1985. V. 230. P. 895–899.
50. *Deak T.* Environmental Factors Influencing Yeasts // Biodiversity and Ecophysiology of Yeasts. The Yeast Handbook / Eds.: C.A. Rosa, G. Peter. Springer-Verlag, 2006. P. 263–303.
51. *Dedysh S.N., Derakshani M., Liesack W.* Detection and enumeration of methanotrophs in acidic *Sphagnum* peat by 16S rRNA fluorescence in situ hybridisation, including the use of newly developed oligonucleotide probes for *Methylocella palustris* // Appl. Environ. Microbiol. 2001. V. 67. P. 4850–4857.
52. *Dedysh S.N., Khmelenina V.N., Suzina N.E., Trotzenko Y.A., Semrau J.D., Liesack W. and Tiedjie J.M. Methylocapsa acidiphila* gen. nov., sp. nov., a novel methane-oxidizing and dinitrogen-fixing acidofilic bacterium from *Sphagnum* bog // Int. J. Syst. Evol. Microbiol. 2002. V. 52. P. 251–261.
53. *Feller G., Narinx E., Arpigny J.L., Zekhnini Z., Swings J., Gerday C.* Temperature dependence of growth, enzyme secretion and activity of psychrophilic Antarctic bacteria // Applied Microbiology and Biotechnology. 1994. V. 41. P. 477–479.
54. *Felske A., Wolterink A., van Lis R., Akkermans A.D.L.* Phylogeny of the main bacterial 16S rRNA sequences in Drentse Grassland Soils (The Netherlands) // Appl. Environ. Microbiol. 1998. V. 64. № 3. P. 871–879.
55. *Fennera N., Freeman C., Reynoldsb B.* Hydrological effects on the diversity of phenolic degrading bacteria in a peatland: implications for carbon cycling // Soil Biol. Biochem. 2005. V. 37. P. 1277–1287.
56. *Freeman C., Ostle N.J., Fenner N., Kang H.* A regulator role for phenol oxidase during decomposition in peatlands // Soil Biol. Biochem. 2004. V. 36 (10). P. 1663–1667.
57. *Glagolev M., Uchiyama H., Lebedev V., Utsumi M., Smagin A., Glagoleva O., Erohin V., Olenev P., Nozhevnikova A.* Oxidation and Plant-Mediated Transport of Methane in West Siberian Bog. // Proc. of the 8th Symposium on the Joint Siberian Permafrost Studies between Japan and Russia in 1999. Tsukuba: Isebu, 2000. P. 143–149.
58. *Glagolev M.V., Smagin A.V., Lebedev V.S., Shnyrev N.A., Nozhevnikova A.N.* Generarion, mass-transfer and transformation of methane in peatland (on example of Bacharskoe wetland) // WSPCC, 2001, International Field Symposium West Siberian Peatlands and Carbon Cycle: past and present. Noyabrsk, Russia. P. 79–81.
59. *Gobner A.S., Picardal F., Tanner R.S., Drake H.L.* Carbon metabolism of the moderately acid-tolerant acetogen Clostridium drakei isolated from peat // FEMS Microbiol. Lett. 2008. V. 287. P. 236–242.
60. *Hajek T.* Habitat and species control on Sphagnum production and decomposition in a mountain raised bog // Boreal Env. Res. 2009. V. 14. P. 947–958.
61. *Hajek T., Adamec L.* Mineral nutrient economy in competing species of Sphagnum mosses // Ecological Research. 2009. V. 24. P. 291–302.
62. *Hajek T., Ballance S., Limpens J., Zijlstra M., Verhoeven J.T.A.* Cell-wall polysaccharides play an important role in decay resistance of Sphagnum and actively depressed decomposition in vitro // Biogeochemistry. 2011. V. 103. P. 45–57.
63. *Ivanov A.A., Yudina N.V., Korotkova E.L., Lomovsky O.I.* Antioxidants in the water-soluble carbohydrate fractions of the moss Sphagnum fuscum and sphagnum peat // Solid Fuel Chemistry. 2008. V. 42 (2). P. 68–73.
64. *Johnson L.C., Damman A.W.H., Malmer N.* Sphagnum macrostructure as an indicator of decay and compaction in peat cores from an ombrotrophic south Swedish peat-bog // J. Ecology. 1990. V. 78. P. 633–647.
65. *Kang H., Freeman C., Park S.S., Chun J.* N-Acetylglucosaminidase activities in wetlands: a global survey // Hydrobiologia. 2005. V. 532. P. 103–110.
66. *Kechavarzi C., Dawson Q., Bartlett M., Leeds-Harrison P.B.* The role of soil moisture, temperature and nutrient amendment on $CO_2$ efflux from agricultural peat soil microcosms // Geoderma. 2010. V. 154. P. 203–210.
67. *Klein W., Weber M.H.W., Marahiel M.A.* Cold shock response of Bacillus subtilis: Isoleucine-dependent switch in the fatty acid branching pattern for membrane adaptation to low temperatures // J. of Bacteriology. 1999. V. 181 (17). P. 5341–5349.
68. *Kristiansen K.A.* Detection and significance of nonterminal carbonyl groups in water soluble polycaccharides // Thesis for degree of doctor ingenior. Trondheim. 2009. Norwegian University of science and technology. 29 p.
69. *Kuhner C.H., Matthies C., Acker G., Schmittroth M., Gössner A.S., Drake H.L. Clostridium akagii sp. nov.* and

*Clostridium acidisoli sp. nov.*: acid-tolerant, N2-fixing clostridia isolated from acidic forest soil and litter // Int. J. Syst. Evol. Microbiol. 2000. V. 50. P. 873–881.

70. *Kulichevskaya I.S., Ivanova A.O., Belova S.E. et al. Schlesneria palidicola* gen. nov., sp. nov., the first acidophilic member of the order Planctomycetales, from *Sphagnum*-dominated boreal wetlands // Int. J. Syst. Evol. Microbiol. 2007. V. 57. P. 2680–2687.

71. *Mannisto M.K., Haggblom M.M.* Characterization of psychrotolerant heterotrophic bacteria from Finnish Lapland // System. and Appl. Microbiol. 2006. V. 29. P. 229–243.

72. *Margesin R., Schumann P., Sproer C., Gounot A.M.* Arthrobacter psychrophenolicus sp.nov., isolated from an alpine ice cave // Int. J. Syst. Evol. Microbiol. 2004. V. 54 (6). P. 2067–2072.

73. *Martin N.J., Siwasin J., Holding A.J.* The bacterial population of a blanket peat // J. Appl. Bacteriol. 1982. V. 53. P. 35–48.

74. *Mellegard H., Stalheim T., Hormazabal V., Granum P.E., Hardy S.P.* Antiibacterial activity of sphagnum acid and other phenolic compounds found in *Sphagnum papillosum* against food-borne bacteria // Letters in Appl. Microbiol. 2009. V. 49 (1). P. 85–90.

75. *Metje M., Frenzel P.* Effect of temperature on anaerobic ethanol oxidation and methanogenesis in acidic peat from a northern wetland // Applied and Environmental Microbiology. 2005. V. 71(12). P. 8191–8200.

76. *Moore O.* The ecology of peat-forming processes: a review // Int. J. of Coal Geology. 1989. V. 12. P. 89–103.

77. *Opelt K., Chobot V., Hadacek F., Schonmann S., Eberl L., Berg G.* Investigations of the structure and function of bacterial communities associated with Sphagnum mosses // Environ. Microbiol. 2007. V. 9 (11). P. 2795–2809.

78. *Painter T.J.* Preservation in peat (a polysaccharide in sphagnum moss contains residues of an unstable ketouronic acid which could explain know facts) // Chemistry and Industry. 1991. V. 12. P. 421–423.

79. *Painter T.J., Sorensen N.A.* The cation-exchange of Sphagnum mosses: an unusual form of holocellulose // Carbohyd Res. 1978. V. 66. P. 1–3.

80. *Pankratov T.A., Serkebaeva Y.M., Kulichevskaya I.S., Liesack W., Dedysh S.N.* Substrate-induced growth and isolation of Acidobacteria from acidic Sphagnum peat // The ISME J. 2008. V. 2. P. 551–560.

81. *Pankratov T.A., Tindall B.J., Liesack W., Dedysh S.N. Mucilaginibacter paludis gen. nov., sp. nov.* and *Mucilaginibacter gracilis sp. nov.*, pectin-, xylan- and laminarin-degrading members of the family Sphingobacteriaceae from acidic Sphagnum peat bog // Int. J. Syst. Evol. Microbiol. 2007. V. 57. P. 2349–2354.

82. *Prub B.M., Francis K.P., von Stetten F., Scherer S.* Correlation of 16S ribosomal DNA signature sequences with temperature-dependent growth rates of mesophilic and psychrotolerant strains of the Bacillus cereus group // J. of Bacteriology. 1999. V. 181 (8). P. 2624–2630.

83. *Rasmussenb S., Wolffa C., Rudolphb H.* Compartmentalization of phenolic constituents in sphagnum // Phytochemistry. 1995. V. 38. P. 35–39.

84. *Reddy G.S.N., Prakash J.S.S., Matsumoto G.I., Stackebrandt E., Shivaji S. Arthrobacter roseus* sp. nov., a psychrophilic bacterium isolated from an Antarctic cyanobacterial mat sample // International J. of Systematic and Evolutionary Microbiology. 2002. V. 52. P. 1017–1021.

85. *Rudolph H., Samland J.* Occurrence and metabolism of sphagnum acid in the cell walls of bryophytes // Phytochemistry. 1985. V. 24 (4). P. 745–749.

86. *Soares A., Guieysse B., Deglado O., Mattiasson B.* Aerobic biodegradation of nonylphenol by cold-adapted bacteria // Biotechnol Lett. 2003. V. 25 (9). P. 731–738.

87. *Stalheim T., Balance S., Christensen B.E., Granum P.E.* Sphagnan – a pectin-like polymer isolated from Sphagnum moss can inhibit the growth of some typical food spoilage and food poisoning bacteria by lowering the pH // J. Appl. Microbiol. 2009. V. 106 (3). P. 967–976.

88. *Thormann M.N., Bayley S.E., Currah R.S.* Microcosm tests of the effects of temperature and microbial species number on the decomposition of *Carex aquatilis* and *Sphagnum fuscum* litter from southern boreal peatlands // Can. J. Microbiol. 2004. V. 50. P. 793–802.

89. *Turetsky M.R., Crow S.E., Evans R.J., Vitt D.H., Wieder R.K.* Trade-offs in resource allocation among moss species control decomposition in boreal peatlands // J. Ecology. 2008. V. 96. P. 1297–1305.

90. *Van Breemen N.* How Sphagnum bogs down other plants // Trends in Ecology and Evolution. 1995. V. 10. P. 270–275.

91. *Vasilyeva L.V., Omelchenko M.V., Berestovskaya Y.Y., Lysenko A.M., Abraham W.R., Dedysh S.N., Zavarzin G.A. Asticcacaulis benevestitus sp. nov.*, a psychrotolerant, dimorphic, prosthecate bacterium from tundra wetland soil // Int. J. Syst. Evol. Microbiol. 2006. V. 56. P. 2083–2088.

92. *Walsh J.H., Stewart C.S.* Effect of temperature, oxygen and carbon dioxide on cellulolytic activity of some fungi, 1971, Trans. Br. Mycol. Soc., V. 57 (1). P. 75–84.

93. *Wheatley R.E., Greaves M.P., Inkson R.H.E.* The aerobic bacterial flora of a raised bog // Soil Biol. Biochem. 1976. V. 8. P. 453–460.

*ПОЧВОВЕДЕНИЕ, 2014, № 3, с. 317–326*

## БИОЛОГИЯ ПОЧВ

*УДК 630×114.68:630×43:630*221*

# ТРАНСФОРМАЦИЯ МИКРОБОЦЕНОЗОВ ПОЧВ СВЕТЛОХВОЙНЫХ ЛЕСОВ НИЖНЕГО ПРИАНГАРЬЯ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ РУБОК И ПОЖАРОВ*

**© 2014 г. А. В. Богородская, Е. А. Кукавская, Г. А. Иванова**

*Институт леса им. В.Н. Сукачева СО РАН, 660036, Красноярск, Академгородок, 50/28*

*e-mail: anbog@ksc.krasn.ru*

Поступила в редакцию 27.05.2013 г.

Исследовалось влияние низовых пожаров и рубки древостоев на количественные и функциональные параметры микробоценозов почв светлохвойных лесов Нижнего Приангарья. В подстилках дерново-подзолистых почв (Cutanic Albeluvisol (Siltic)) исследованных сосняков содержание микробной биомассы (**С мик**) составляло 4080–4700 мкг С/г, базальное дыхание (**БД**) – 17.00–20.32 мкг С–$CO_2$/г/ч, $qCO_2$ – 4.17–4.33 $CO_2$–С/мг С мик/ч, в гумусово-аккумулятивном горизонте – соответственно 880–1160 мкг С/г, 2.48–4.12 С–$CO_2$/г/ч и 2.83–3.55 $CO_2$–С/мг С мик/ч. Отмечено, что в подстилке однолетней вырубки содержание С мик уменьшается в 2 раза, а на пройденных пожарами участках – на 60–70% от контроля. Интенсивность микробного дыхания изменяется не пропорционально содержанию С мик, что приводит к дисбалансу между процессами минерализации–иммобилизации органического вещества в сторону высвобождения $CO_2$, о чем свидетельствует увеличение величины $qCO_2$ в 2–4 раза. На пятилетней вырубке, находящейся на травянистой стадии восстановления растительного покрова, отмечена тенденция к стабилизации деструкционных микробиологических процессов. В органогенных слоях почвы вырубок наблюдается высокая численность гетеротрофных микроорганизмов, уменьшение олиготрофности почв и активизация процессов микробиологической минерализации органического вещества. Прохождение вырубок и насаждений низовыми пожарами оказывает значимое влияние на структуру и численность эколого-трофических групп микроорганизмов в подстилках, а также затрагивает гумусово-аккумулятивный и верхний минеральный слои почвы. Наибольшие структурно-функциональные нарушения в почвенном микробном блоке происходят на вырубках, пройденных пожарами.

*Ключевые слова:* низовые пожары, вырубки, микробная биомасса, базальное дыхание, численность гетеротрофных микроорганизмов.

**DOI:** 10.7868/S0032180X14030022

## ВВЕДЕНИЕ

Пожары и рубки являются основными факторами, дестабилизирующими лесные экосистемы. Пожары ежегодно охватывают до 30 млн га территории России, при этом на площадь, занятую древесной растительностью, приходится до 55% [40]. В последние десятилетия бореальные леса России подвергаются интенсивной рубке. Во многих лесных районах Сибири происходит быстрое увеличение площадей как законных, так и незаконных рубок [38]. Вырубки являются чрезвычайно пожароопасными в связи с присутствием на них большого запаса горючих материалов и условий для их быстрого высыхания. Нередко пожары начинаются на вырубках, а затем переходят в лесонасаждения. Последствия пожаров на вырубках широко варьируют в зависимости от лесорастительных условий и метеорологических показателей до и во время горения [5].

Основные эксплуатационные леса Красноярского края находятся на территории Нижнего Приангарья, где ежегодно проводятся промышленные рубки леса на площади 35 тыс. га, из которых до 700 га бывают пройдены пожарами. Нижнее Приангарье рассматривается как область критического изменения растительного покрова, вызываемого рубками леса [23]. Кроме того, для данного региона характерны частые засухи и экстремальные пожароопасные сезоны. В регионе ежегодно в среднем 71 тыс. га насаждений охватываются лесными пожарами [14].

Сплошная вырубка древостоев резко изменяет экологическую обстановку и лесорастительные условия, что в значительной мере сказывается на

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-04-31258) и NASA LCLUC.

интенсивности биологического круговорота веществ, плодородии почв и сукцессионной динамике нарушенных лесов [7]. Воздействие сплошной рубки леса на почвы приводит к механическому нарушению растительного покрова, подстилки и верхних горизонтов почв, уплотнению их лесозаготовительной техникой, резкому увеличению запасов и изменению химического состава растительного опада в результате образования порубочных остатков [3, 15, 21, 22], трансформации режимов света, тепла, влаги [9] и связанной с этим активности функционирования почвенных микробных комплексов [17, 35].

Послепожарная трансформация почв отражается в изменении их физических, физико-химических свойств и гидротермического режима [16, 20, 27, 32], что оказывает непосредственное влияние на биологические свойства почв [26, 31, 33, 41]. Прогрев почвы по глубине является основным фактором воздействия огня на свойства почв и микрофлору [29, 33]. Скорость послепожарного восстановления биологических свойств почвы зависит как от силы воздействия пирогенного фактора, так и от степени трансформации эдафических условий лесного биогеоценоза и последующих постпирогенных сукцессий напочвенного покрова [4].

Изучение микробного компонента почвы – неотъемлемая часть экологического исследования, поскольку он является важной функциональной частью почвенного органического углерода, а также источником и регулятором содержания всех парниковых газов, поступающих из почвы в атмосферу [28]. Кроме того, микробное сообщество почв в силу своей высокой чувствительности, реактивности и набору специализированных экологических групп позволяет быстро регистрировать изменения и характеристику среды в результате антропогенных влияний, что дает возможность использовать их в качестве эффективных биоиндикаторов происходящих в почве процессов [1, 17].

Цель работы состояла в исследовании трансформации количественных и функциональных параметров микробоценозов почв после воздействия рубок и пожаров в светлохвойных лесах Нижнего Приангарья.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Территория Нижнего Приангарья расположена на юге Средней Сибири. По физико-географическому районированию она включает юго-западную часть Средне-Сибирского плоскогорья и приенисейскую полосу Западно-Сибирской равнины. Рельеф района исследований представляет собой сочетание равнин, возвышенностей и плоских водоразделов [18]. Климат резко континентальный. Годовое количество осадков составляет 350–450 мм. Начало лета засушливое, в этот период наблюдается максимум лесных пожаров. В июле–августе выпадает в 2–3 раза больше осадков, чем за весь холодный период [18].

Для сравнительной оценки воздействия рубок и пожаров на микробоценозы почв были заложены две пробные площади, на которых выделены четыре категории участков (площадью не менее 4 га): насаждение (контроль); насаждение, пройденное пожаром; вырубка; вырубка, пройденная пожаром. Участки располагались в непосредственной близости друг от друга в одном лесном массиве и одинаковых лесорастительных условиях, а древостои изначально имели одинаковые таксационные характеристики. Таксацию насаждений, описание живого напочвенного покрова и оценку биомассы проводили с использованием общепринятых в практике лесоведения, лесной таксации и пирологии методик [2, 10, 19, 39].

На пробной площади 1 (ПП 1) (58°51′08″ с.ш. 99°34′59″ в.д.) заложены 4 категории участков. Основные характеристики участков представлены в таблице. Насаждение до воздействия пожаров и рубок, рассматриваемое как контроль, представлено сосняком разнотравно-зеленомошным. Состав древостоя 7С1Лц1Е1Б + П, Ос, ед. К, запас 319 м$^3$/га, возраст – 130 лет, класс бонитета – III. Подлесок состоит из *Rosa acicularis*, *Spiraea media*, *Juniperus sibirica*. Часть насаждения была пройдена сильным низовым пожаром в весенний период. Отпад деревьев в насаждении, пройденном огнем, составил 30% от запаса древостоя. Категория “вырубка” представляет собой участок леса, где за год до исследований была проведена сплошная рубка. При этом на участке оставлено не более 5% запаса древостоя. Часть вырубки была пройдена сильным низовым пожаром весной в год проведения исследований.

На пробной площади 2 (ПП 2) (58°43′58″ с.ш. 99°26′33″ в.д.), расположенной на юго-восточном склоне с уклоном 10°, заложены 3 категории участков (табл.). Насаждение представлено сосняком бруснично-разнотравным. Состав древостоя 7С3Лц +Ос, ед. Е, запас 429 м$^3$/га, возраст – 190 лет, класс бонитета – II. Последний пожар слабой силы на участке был зарегистрирован 13 лет назад, который привел к незначительной гибели деревьев (4% от запаса). В подлеске находятся *Rosa acicularis* и *Spiraea media*. Вырубка пятилетней давности с оставлением на корню не более 3% запаса древостоя. Часть вырубки пройдена низовым пожаром средней силы весной в год проведения исследований.

Почвенный покров на пробных площадях представлен дерново-подзолистыми легкосуглинистыми почвами (Cutanic Albeluvisol (Siltic)) [8]. На ПП 1 процесс оподзоливания выражен в боль-

Основные характеристики напочвенного покрова

| Категория участка | Проективное покрытие, % | | Мощность, см | | Глубина прогорания, см | Запас, г/м$^2$ | | Доминирующие виды травяно-кустарничкого яруса (% от запаса) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | травы и кустарнички | мхи | мхи | подстилка | | травы и кустарнички | мхи | |
| Пробная площадка 1 | | | | | | | | |
| Насаждение | 45 | 50 | 3.6 ± 0.4 | 5.8 ± 0.4 | – | 28 ± 5 | 207 ± 46 | *Vaccinium vitis-idae* (45)<br>*Carex macroura* (20)<br>*Linnaea borealis* (9) |
| Насаждение, пройденное пожаром | 20 | 5 | 1.1 ± 0.4 | 5.1 ± 0.2 | 3.2 ± 0.7 | 10 ± 3 | 120 ± 56 | *Carex macroura* (51)<br>*Rubus saxatilis* (11)<br>*Calamagrostis arundinacea* (11) |
| Вырубка | 65 | 40 | 2.7 ± 0.4 | 6.9 ± 0.4 | – | 36 ± 9 | 203 ± 45 | *Calamagrostis arundinacea* (32)<br>*Vaccinium vitis-idae* (29)<br>*Carex macroura* (25) |
| Вырубка, пройденная пожаром | 35 | – | – | 4.8 ± 0.3 | 4.8 ± 0.6 | 32 ± 12 | – | *Carex macroura* (35)<br>*Chamaenerion angustifolium* (28)<br>*Rubus saxatilis* (10) |
| Пробная площадка 2 | | | | | | | | |
| Насаждение | 90 | <1 | 0.3 ± 0.1 | 5.9 ± 0.3 | – | 91 ± 14 | 2 ± 0.6 | *Carex macroura* (43)<br>*Vaccinium vitis-idae* (17)<br>*Calamagrostis arundinacea* (11) |
| Вырубка | 95 | – | – | 6.1 ± 0.3 | – | 143 ± 23 | – | *Carex macroura* (44)<br>*Vaccinium vitis-idae* (20)<br>*Calamagrostis arundinacea* (18) |
| Вырубка, пройденная пожаром | 50 | – | – | 3.6 ± 0.3 | 2.6 ± 0.4 | 55 ± 15 | – | *Carex macroura* (28)<br>*Rubus saxatili* (27)<br>*Lathyrus humilis* (10) |

шей степени, чем на ПП 2. Органо-минеральные горизонты дерново-подзолистых почв Нижнего Приангарья характеризуются слабокислой реакцией среды (pH 4.5–5.6), высокими показателями насыщенности основаниями (60–80%) и содержания гумуса – 4–4.5% [6].

Образцы почв для микробиологических исследований отбирались с соблюдением стерильности послойно из почвенных прикопок 30 × 30 см, глубиной до 50 см [12]. Образцы почвы взяты из органогенного горизонта (О), гумусово-аккумулятивного горизонта AY (0–5 см) и минеральных горизонтов EL (5–10 см) и BEL (10–20 см). Отбор образцов сопровождался определением влажности почвы на момент взятия (термовесовым методом) и температуры почвенных слоев (портативным термометром “Checktemp”).

Изучали общую численность и структуру эколого-трофических групп микроорганизмов (**ЭКТГМ**) методом посева ни диагностические среды [11]. Рассчитывали коэффициенты микробиологической минерализации (**КАА/МПА**) и олиготрофности (**ПА/МПА**) [13].

Для изучения параметров функциональной активности определяли содержание микробной биомассы методом субстрат-индуцированного дыхания (**СИД**) [1, 24]. В стеклянные флаконы (250 мл) помещали 2 г почвы или 1 г подстилки и добавляли 0.2 мл глюкозо-минеральной смеси (**ГМС**, мг/мл: глюкоза – 200; $K_2HPO_4$ – 20; $(NH_4)_2SO_4$ – 20), герметично закрывали резиновыми пробками и инкубировали при температуре 22°C в течение 3–4 ч, что соответствует лаг-периоду роста микробной популяции [1]. С мик определяли путем пересчета скорости СИД по формуле [24]: С мик (мкг С/г почвы) = (мкл $CO_2$/г почвы/час) × 40.04 + 0.37.

Базальное (фоновое) дыхание почвы измеряли по скорости выделения $CO_2$ почвой за 24 ч инкубации при 25°C. Определение $CO_2$ проводили хроматографически, как описано для определения СИД, только вместо внесения раствора ГМС, вносили воду. Скорость базального дыхания выражали в мкг $CO_2$–С/г почвы/ч.

БД и СИД определяли по разности концентраций $CO_2$ в начале и в конце инкубации при помощи газового хроматографа Agilent Technologies 6890N (Центр коллективного пользования Института леса им. В.Н. Сукачева СО РАН, г. Красноярск), снабженного пламенно-ионизационным детектором и метанатором (Hewlet-Packard, США). Во время анализа использовали колонку Supelco 10182004 из нержавеющей стали с внутренним диаметром 3.175 мм и длиной 1828.8 мм. Адсорбент – 80/100 Porapak G. Рабочие параметры хроматографа Agilent 6890N: температура термостата колонки – 80°C, поток газа-носителя (гелия) – 20 мл/мин. Режим работы пламенно-ионизационного детектора: температура детектора – 300°C, температура заднего порта – 375°C, поток водорода – 30 мл/мин, поток воздуха – 400 мл/мин. Объем вводимой газовой пробы 5 мл. Микробный метаболический коэффициент $qCO_2$ (мкг С–$CO_2$/мг С мик/ч) рассчитывали как отношение БД/С мик [25].

Посевы на диагностические среды выполнены в трех повторностях, измерения СИД и БД – в пяти повторностях, данные приведены как средние величины ± стандартное отклонение, расчет выполнен на вес сухой почвы (105°C, 8 ч). Выявляли корреляционную зависимость между микробиологическими и гидротермическими показателями при доверительной вероятности 95%. Достоверность различий микробиологических показателей разных категорий участков проверялась по критерию Стьюдента ($P = 0.05$). При обработке данных использовали статистический пакет программы Microsoft Excel 2003.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

*Изменение параметров функциональных характеристик микробоценозов почв* (С мик, БД, $qCO_2$) *на вырубках и пройденных пожарами участках леса.* Максимальное содержание углерода микробной биомассы и высокая интенсивность дыхания наблюдались в подстилке сосняка бруснично-разнотравного (ПП 2) (4700 мкг С/г и 20.32 мкг С–$CO_2$/г/ч). Несколько меньшие величины аналогичных показателей были зарегистрированы в подстилке сосняка разнотравно-зеленомошного (ПП 1) (4080 мкг С/г и 17.00 мкг С–$CO_2$/г/ч). В гумусово-аккумулятивном горизонте дерново-подзолистых почв содержание С мик и интенсивность БД составили 1160 мкг С/г и 4.12 С–$CO_2$/г/ч на ПП 2 и до 880 мкг С/г и 2.48 С–$CO_2$/г/ч на ПП 1, далее отмечено постепенное уменьшение этих показателей с глубиной почвенного профиля (рис. 1). В целом экофизиологические показатели микробоценозов почв на пробных площадях хорошо сбалансированы и имеют тесную корреляцию с температурой почвенных слоев ($r = 0.83–0.85$) и их влажностью ($r = 0.84–0.95$).

Влияние рубок и пожаров на функциональные характеристики почвенного микробоценоза достаточно отчетливо проявляется в подстилке и нивелируется с глубиной. В подстилке однолетней вырубки на ПП 1 содержание С мик сокращается почти в 2 раза (2162.16 мкг С/г), а интенсивность БД практически не изменяется (рис. 1). В результате подстилка однолетней вырубки при незначительном пуле активной микробной биомассы имеет высокую скорость продуцирования углекислого газа, что связано с увеличением

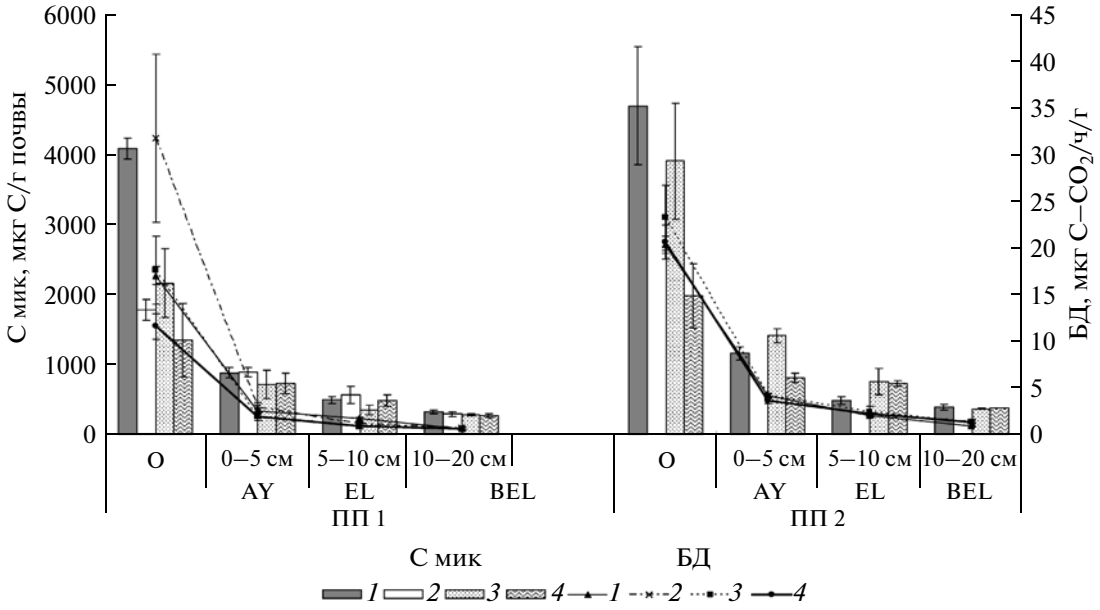



**Рис. 1.** Содержание углерода микробной биомассы (С мик) и интенсивность базального дыхания (БД) в почвах разных категорий участков. Обозначения здесь и на рис. 2: *1* – насаждение; *2* – насаждение, пройденное пожаром; *3* – вырубка; *4* – вырубка, пройденная пожаром; прямоугольники с заливкой – С мик; линии с точками – БД.

энергетических затрат на поддержание пула микробной биомассы. Подобное явление для почв вырубок отмечено и другими авторами [26, 34, 35]. Очевидными причинами функциональных перестроек в почвенном микробном комплексе являются трансформация гидротермических условий приземного слоя воздуха и почвы вследствие удаления древесного яруса [7, 9], наличие большого количества порубочных остатков, смена доминантов растительного покрова и, следовательно, химического состава растительного опада [21, 34, 37].

В подстилке однолетней вырубки, пройденной пожаром, содержание С мик снижено на 70% по сравнению с контролем, а в прогоревшем насаждении – более чем на 50%. Интенсивность БД в подстилке вырубки, пройденной пожаром, на 30% меньше контроля, тогда как в насаждении, пройденном пожаром, увеличивается почти в 2 раза и достигает 31.8 С–$CO_2$/г/ч. Послепожарное усиление микробного дыхания отмечалось в ряде работ и связано с обогащением почвы дополнительным органическим веществом, богатым азотом, при этом активизируется минерализация несгоревшего органического вещества растительного, животного и микробного происхождения в благоприятных гидротермических условиях при тепловой мелиорации [26, 29, 31, 35]. Оставшиеся корни сгоревшей растительности также могут являться питательным субстратом для микрофлоры почв, обуславливая более интенсивное базальное дыхание [42].

В подстилке пятилетней вырубки на ПП 2 отмечено недостоверное уменьшение С мик относительно контроля и увеличение интенсивности БД на 15%. На вырубке, пройденной пожаром, содержание углерода микробной биомассы уменьшается до 1982 мкг С/г, что в 2.4 раза меньше контроля, тогда как интенсивность БД не изменяется.

В гумусово-аккумулятивном горизонте дерново-подзолистой почвы на ПП 1 на всех категориях участков содержание С мик и интенсивность БД находятся на уровне контроля и составляют 894–716 мкг С/г и 2.9–1.9 С–$CO_2$/г/ч, соответственно. В нижележащих минеральных слоях почвы также не отмечено значимого влияния рубок леса и пожаров на рассматриваемые микробиологические показатели.

В гумусово-аккумулятивном горизонте почвы пятилетней вырубки на ПП 2 отмечено возрастание содержания С мик на 20% от контроля, тогда как интенсивность БД достоверно не изменялась. На вырубке, пройденной пожаром, содержание С мик составляет 1411 мкг С/г, что почти в 1.5 раза меньше контроля. В нижележащем минеральном слое почвы 5–10 см на вырубке и вырубке, пройденной пожаром, отмечено увеличение содержания С мик на 50% от контроля (рис. 1). Интенсивность БД достоверно не изменялась.

Измерения влажности и температуры почвы в момент взятия почвенных образцов показали, что на однолетней вырубке температура в подстилке и в гумусово-аккумулятивном слое почвы (0–5 см)

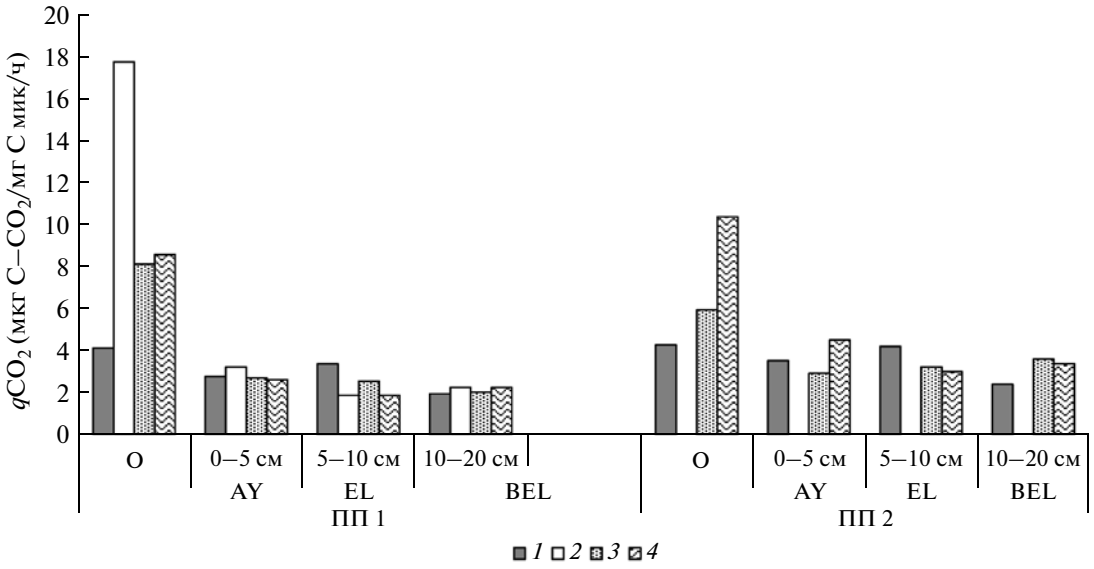



**Рис. 2.** Микробный метаболический коэффициент в почвах разных категорий участков.

увеличилась на 1–1.5°C, а влажность уменьшилась на 4–5% относительно таковой в ненарушенном насаждении. На пятилетней вырубке температура верхних почвенных слоев также выше на 2–4°C, чем в насаждении, тогда как влажность существенно не отличалась. На пройденных пожаром участках температура верхних слоев почвы также существенно больше контроля (на 4–8°C), что связано с уменьшением альбедо темной поверхности подстилки, вследствие чего поглощается значительно больше солнечной энергии и расположенные под подстилкой органоминеральные горизонты почвы лучше прогреваются [20].

Микробиологические показатели С мик и БД достоверно коррелировали с температурой и влажностью почвы в насаждении, пройденном пожаром ($r = 0.87–0.98$), на вырубках ($r = 0.78–0.94$) и вырубках, пройденных пожаром ($r = 0.7–0.83$).

Рассчитанные значения микробного метаболического коэффициента также свидетельствуют об изменении экофизиологического статуса почвенного микробоценоза в подстилках вырубок и пройденных пожаром насаждений (рис. 2). В подстилках на однолетней вырубке и вырубке, пройденной пожаром (ПП 1), значения $qCO_2$ увеличиваются в 2 раза, тогда как в насаждении, пройденном пожаром, достигает наивысшего значения (17.82 мкг C–$CO_2$/мг C мик/ч), что в 4.3 раза больше контроля. На ПП 2 в подстилке пятилетней вырубки значение $qCO_2$ больше контроля на 38%, а на прогоревшей вырубке увеличивается по сравнению с контролем в 2.5 раза.

Отмеченное увеличение значений микробного метаболического коэффициента в подстилках однолетней вырубки и пройденных пожаром насаждений, связанное с усилением дыхательной активности микрофлоры, объясняется преобладанием на начальных этапах сукцессий быстрорастущих *r*-стратегов в микробных популяциях, специализирующихся на утилизации легкоминерализуемых источников углерода. Популяции микроорганизов с *r*-стратегией нуждаются в большом количестве энергии для поддержания своей биомассы. Они очень активны при разложении органического вещества, но малопродуктивны в отношении биомассы [31, 35, 37, 42]. На первых этапах сукцессии после вырубки древостоя ведущее положение занимают медленно растущие K-стратеги и значение $qCO_2$ уменьшается. Дисбаланс между процессами минерализации-иммобилизации органического вещества в сторону высвобождения $CO_2$ в подстилках однолетней вырубки и пройденных пожарами участков свидетельствует о нарушении гомеостатического состояния почвы и о стрессе в почвенном микробном блоке [31, 34, 35]. Отмеченный дисбаланс практически не затрагивает гумусово-аккумулятивный горизонт и минеральные почвенные слои, где не зарегистрировано значительных изменений $qCO_2$ относительно контроля.

В целом, влияние рубки и низовых пожаров на функциональную активность микробоценозов ограничивалось подстилкой, где отмечены значимое уменьшение содержания микробной биомассы (особенно на вырубке, пройденной пожаром) и увеличение интенсивности микробного дыхания; эти изменения практически не затронули гумусово-аккумулятивный и минеральные слои почвы. Отмеченная трансформация параметров функциональной активности на вырубках

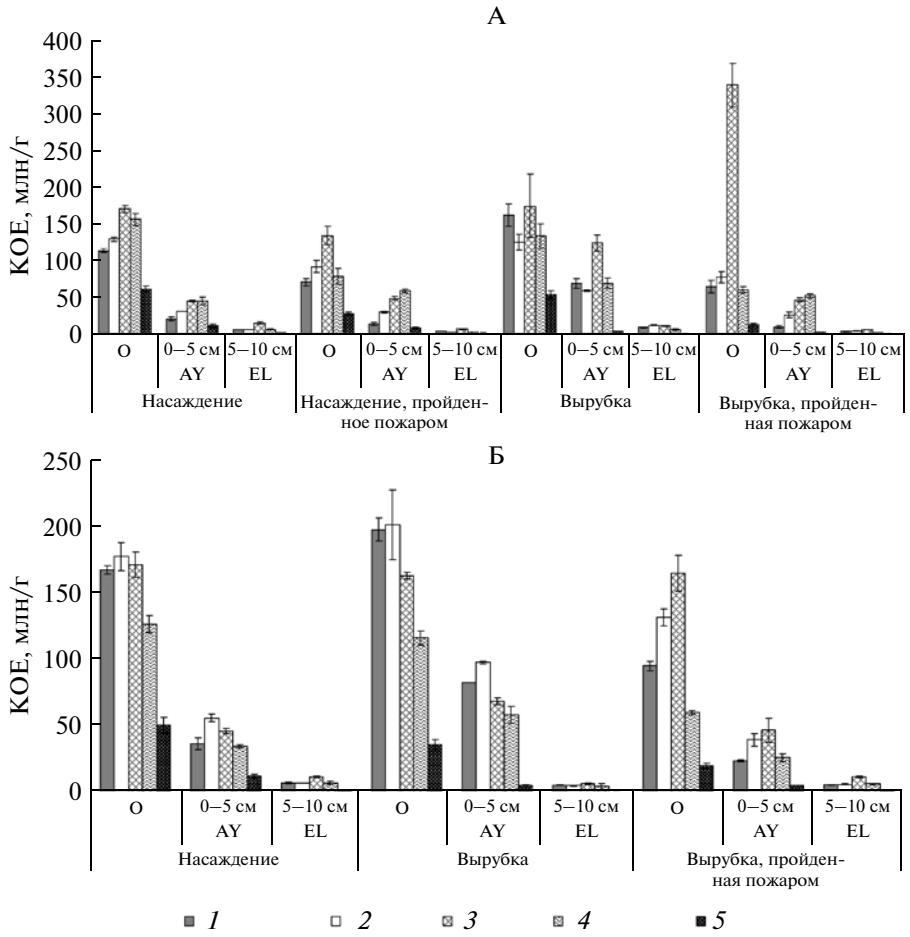



**Рис. 3.** Численность ЭКТГМ в почвах разных категорий участков. Здесь и на рис 4: А – ПП 1; Б – ПП 2; *1* – аммонификаторы, *2* – прототрофы, *3* – олиготрофы, *4* – олигонитрофилы, *5* – грибы.

и участках, пройденных пожарами, сопоставима с аналогичной после средне- и низкоинтенсивных пожаров в лишайниково-зеленомошных сосняках той же лесорастительной зоны [4].

Трансформация структуры и численности ЭКТГМ в почве вырубок и пройденных пожарами участков леса. Подстилка характеризуется максимальной численностью гетеротрофных микроорганизмов, которая значительно уменьшается с глубиной почвенного профиля (рис. 3). Биогенность органогенных горизонтов почвы выше в ненарушенном сосняке бруснично-разнотравном (ПП 2), по сравнению с сосняком разнотравно-зеленомошным (ПП 1). Преобладание микроорганизмов, усваивающих минеральные соединения азота, над утилизаторами его органических форм (КАА/МПА > 1) указывает на высокую интенсивность процессов микробиологической минерализации органических веществ в почвах ненарушенных насаждений (рис. 4). В то же время высокая численность олиготрофов, извлекающих мономерные соединения при низкой их концентрации в среде, и олигонитрофилов, связывающих азот из рассеянного состояния, доказывает повышенную олиготрофность среды по углероду и азоту, особенно в почве сосняка разнотравно-зеленомошного (ПП 1). В составе органотрофного комплекса преобладают микроскопические грибы, играющие большую роль в разложении опада хвойных пород и мхов (рис. 3).

Трансформация структуры и численности ЭКТГМ отмечена в подстилках и гумусово-аккумулятивном слое почвы на однолетней вырубке и пройденных огнем участках (рис. 3). На ПП 1 в подстилках вырубки и насаждениях, пройденных пожаром, в 1.5–2 раза уменьшается количество аммонификаторов, прототрофов, олигонитрофилов и в 2–5 раз – количество грибных зачатков (рис. 3А). Известно, что микромицеты более чувствительны к термическому воздействию, чем бактерии [29, 30, 37, 41]. Количество же олиготрофных бактерий в подстилке вырубки, пройденной пожаром, возрастает в 2 раза. В гумусово-аккумулятивном слое почвы отмечено уменьшение численности аммонификаторов на 35–45% от кон-

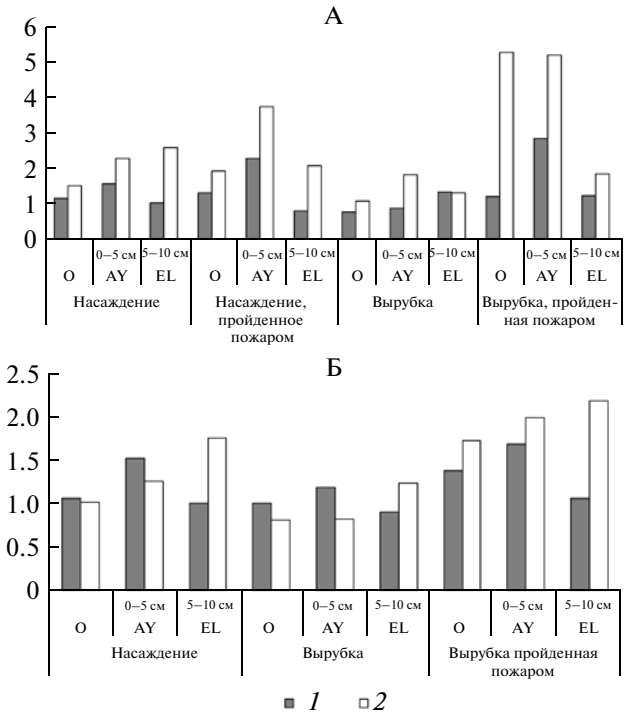



**Рис. 4.** Коэффициенты микробиологической минерализации (*1*) и олиготрофности (*2*) в почвах разных категорий участков: А – ПП 1; Б – ПП 2.

троля на отмеченных категориях участков, численность же других рассматриваемых групп микроорганизмов достоверно не изменялась. На пройденных пожаром участках в нижележащем минеральном слое почвы (5–10 см) также отмечено уменьшение численности всех ЭКТГМ в 1.5–3 раза от контроля. На прогоревших участках отмечался недостаток доступного органического вещества и азота, о чем свидетельствуют возросшие коэффициенты олиготрофности (особенно на прогоревшей вырубке) (рис. 4А). В гумусово-аккумулятивном горизонте отмечено увеличение коэффициентов микробиологической минерализации в 1.5–2 раза, что свидетельствует о недостатке доступного органического вещества (рис. 4А).

На однолетней вырубке ПП 1 в подстилке возрастает количество аммонификаторов – на 45% от контроля, в гумусово-аккумулятивном слое почвы в 1.5–3.5 раза увеличивается численность всех ЭКТГМ. Количество же грибных зачатков уменьшается почти в 3 раза (рис. 3А). В минеральном слое 5–10 см количество аммонификаторов и прототрофов в 1.5–2 раза больше контроля, тогда как количество колониеобразующих единиц (**КОЕ**) микроскопических грибов почти в 2 раза меньше. Отмечено снижение коэффициентов олиготрофности и микробиологической минерализации в 1.5–3 раза (рис. 4А). Трансформация в гетеротрофном микробном блоке однолетней вырубки, вероятно, связана с изменением гидротермических условий почвы, разложением порубочных остатков, сменой фитоценозов и, следовательно, химического состава растительного опада, что оказывает стимулирующее действие на развитие микрофлоры почв [21, 38]. Значительное увеличение численности гетеротрофной микрофлоры в гумусово-аккумулятивном слое может быть связано с частичным перемешиванием верхних горизонтов почвы при проведении рубки.

На ПП 2 в подстилке пятилетней вырубки отмечено недостоверное увеличение численности аммонификаторов и прототрофов и значительное (на 30%) уменьшение количества КОЕ грибных зачатков (рис. 3Б). В гумусово-аккумулятивном горизонте в 1.5–2.3 раза увеличивается численность всех ЭКТГМ, исключая грибы, количество КОЕ которых меньше контроля на 60%. Снижается олиготрофность почвы (ПА/МПА < 1), тогда как коэффициенты микробиологической минерализации изменяются незначительно (рис. 4Б).

Увеличение численности микроорганизмов азотно-углеродного цикла, а также параметров функциональной активности микроорганизмов в почве пятилетней вырубки связано с ее зарастанием травянистыми растениями, запас которых на вырубке превысил контроль почти на 40% (таблица). Разрастание лесного разнотравья улучшает питательный режим и аэрацию верхнего слоя почвы, поскольку травянистый опад богат зольными элементами и азотом, что способствует более быстрому его разложению [22, 38].

В подстилке и гумусово-аккумулятивном слое почвы на вырубке, пройденной пожаром средней силы, уменьшается количество КОЕ аммонификаторов, прототрофов и олигонитрофилов в 1.5–2 раза, а КОЕ грибных зачатков – в 2.5 раза (рис. 3Б). Возрастает олиготрофность и активность процессов микробиологической минерализации органического вещества (рис. 4Б).

В целом, рубка леса не привела к значительной трансформации структуры эколого-трофических групп микроорганизмов, напротив, в органогенных слоях почвы однолетней и пятилетней вырубок отмечена высокая численность гетеротрофной микрофлоры и уменьшение олиготрофности почв в отношении азота и доступного органического вещества. Прохождение насаждений и, особенно, вырубок низовыми пожарами оказывает значимое влияние на структуру и численность ЭКТГМ, которое сопоставимо с аналогичными изменениями после средне- и низкоинтенсивных экспериментальных пожаров в лишайниково-зеленомошных сосняках той же лесорастительной зоны [4].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Влияние рубки и низовых пожаров в светлохвойных насаждениях Нижнего Приангарья на функциональную активность микробоценозов ограничивалось подстилкой, где отмечены достоверное уменьшение содержания микробной биомассы и изменение интенсивности микробного дыхания, причем эти процессы практически не затронули гумусово-аккумулятивный и минеральные горизонты почвы. В подстилках однолетней вырубки и пройденных пожарами участков установлен дисбаланс между процессами минерализации-иммобилизации органического вещества в сторону высвобождения $CO_2$, что свидетельствует о нарушении гомеостатического состояния почвы и о стрессе в почвенном микробном блоке. На пятилетней вырубке, находящейся на травянистой стадии восстановления растительного покрова, наблюдалась тенденция к стабилизации деструкционных микробиологических процессов. В органогенных слоях почвы вырубок отмечена высокая численность гетеротрофных микроорганизмов, уменьшение олиготрофности почв и активизация процессов микробиологической минерализации органического вещества. Прохождение вырубок и насаждений низовыми пожарами оказывает значимое влияние на структуру и численность ЭКТГМ подстилок, а также затрагивает гумусово-аккумулятивный и верхний минеральный слои почвы. Наибольшие структурно-функциональные нарушения в почвенном микробном блоке произошли на пройденных пожарами вырубках.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Ананьева Н.Д.* Микробиологические аспекты самоочищения и устойчивости почв. М.: Наука, 2003. 222 с.
2. *Анучин Н.П.* Лесная таксация. М.: Лесная промышленность, 1982. 552 с.
3. *Бабинцева Р.М., Горбачев В.Н., Сорокин Н.Д.* Экологические аспекты лесовосстановления при современных лесозаготовках // Лесоведение. 1984. № 5. С. 19–25.
4. *Богородская А.В., Сорокин Н.Д.* Микробиологическая диагностика состояния пирогенно-измененных почв сосняков Нижнего Приангарья // Почвоведение. 2006. № 10. С. 1258–1266.
5. *Валендик Э.Н., Верховец С.В., Кисиляхов Е.К., Иванова Г.А., Брюханов А.В., Косов И.В., Голдаммер И.Г.* Технологии контролируемых выжиганий в лесах Сибири. Красноярск: Сибирский федеральный университет, 2011. 160 с.
6. *Горбачев В.Н.* Почвы Нижнего Приангарья и Енисейского кряжа. М.: Наука, 1967. 140 с.
7. *Иванов В.В.* Экологические последствия механизированных лесозаготовок в южной тайге Красноярского края // Лесоведение. 2005. № 2. С. 3–8.
8. Классификация и диагностика почв России. Смоленск: Ойкумена, 2004. 342 с.
9. *Краснощеков Ю.Н.* Изменение водно-физических свойств почв подтаежных лесов Восточного Хэнтэя под влиянием рубок и пожаров // Трансформация лесными экосистемами факторов окружающей среды. Красноярск, 1984. С. 61–75.
10. *Курбатский Н.П.* Исследование количества и свойств лесных горючих материалов. Вопросы лесной пирологии. Красноярск, 1970. С. 5–58.
11. Методы почвенной микробиологии и биохимии / Под ред. Д.Г. Звягинцева. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1991. 304 с.
12. Методы стационарного изучения почв. М.: Наука, 1977. 248 с.
13. *Мишустин Е.Н.* Ассоциации почвенных микроорганизмов М.: Наука, 1975. 243 с.
14. *Москальченко С.А.* Пожарная опасность и возобновление на нарушенных лесных территориях Нижнего Приангарья. Автореф. дис. ... канд. биол. н. Красноярск, 2009. 21 с.
15. *Орфанитский Ю.А., Орфанитская В.Г.* Почвенные условия таежных вырубок. М.: Наука, 1971. 96 с.
16. *Попова Э.П.* Пирогенная трансформация свойств почв Среднего Приангарья // Сибирский экологический журнал. 1997. № 4. С. 413–418.
17. *Сорокин Н.Д.* Микробиологическая диагностика лесорастительного состояния почв Средней Сибири. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009. 222 с.
18. Средняя Сибирь / Под ред. И.П. Герасимова. М.: Наука, 1964. 480 с.
19. *Сукачев В.Н., Зонн С.В., Мотовилов Г.П.* Методические указания к изучению типов леса. М.: Наука, 1957. 60 с.
20. *Тарасов П.А., Иванов В.А., Иванова Г.А.* Особенности температурного режима почв в сосняках средней тайги, пройденных низовыми пожарами // Хвойные бореальной зоны. 2008. № 3–4. С. 300–304.
21. *Титарев Р.П.* Особенности восстановления почвенных свойств и растительности на сплошных вырубках в подзоне южной тайги (на примере Боровинского лесничества Калужской области). Автореф. дис. ... канд. биол. н. М., 2009. 26 с.
22. *Тощева Г.П.* Изменение почвенного покрова на вырубках ельников южной тайги. Автореф. дис. ... канд. биол. н. М., 1988. 24 с.
23. *Achard F., Mollicone D., Stibig H.-J., Aksenov D., Laestadius L., Li Z., Popatov P., Yaroshenko A.* Areas of rapid forest-cover change in boreal Eurasia // Forest ecology and Management. 2006. V. 237. P. 322–334.
24. *Anderson J.P.E., Domsch K.H.* A physiological method for the guantitative measurement of microbial biomass in soils // Soil biol. and biochem. 1978. V. 10. P. 314–322.
25. *Anderson T.H., Domsch K.H.* The metabolic guotient for $CO_2$ ($qCO_2$) as a specific activity parameter to assess the effects of environmental condition, such as, pH, on the microbial biomass of forest soil // Soil biol. and biochem. 1993. V. 25. P. 393–395.
26. *Baath E., Frostegard A., Pennanen T., Fritze H.* Microbial community structure and pH response in relation to soil organic matter guality in wood-ash fertilized,

clear-cut or burned coniferous forest soils // Soil Biol. and Biochem. 1995. V. 25. P. 229–240.

27. *Certini G.* Effects of fire on properties of forest soils: a review // Oecologia. 2005. V. 143. P. 1–10.
28. *Conrad R.* Soil microorganisms as controllers of atmospheric trace gases ($H_2$, CO, $CH_4$, OSC, $N_2O$ and NO) // Microbiological Reviews. 1996. V. 60. P. 609–640.
29. *Diaz-Ravina M., Prieto A., Baath E.* Bacterial activity in a forest soil heating and organic amendments measured by the thymidine and leucine incorporation technigues // Soil biol. and biochem. 1996. V. 28. P. 419–426.
30. *Dunn P.H., Barro S.C., Poth M.* Soil moisture affects survival of microorganisms in heated chaparral soil // Soil biol. and biochem. 1985. V. 17. P. 143–148.
31. *Fritze H., Pietikainen J.* Recovery of soil microbial biomass and activity from prescribed burning // Can. J. Forest Research. 1993. V. 23. P. 1286–1290.
32. *Giovannini G., Lucchesi L.* Modifications induced in soil physico-chemical parameters by experimental fires at different intensities // Soil Science. 1997. V. 162. P. 479–489.
33. *Nearly D.G., Klopatek C.C., DeBano L.F., Ffolliott P.F.* Fire effects on bellowground sustainability: review and synthesis // Forest ecology and management. 1999. V. 122. P. 51–71.
34. *O'Neill K.P., Richer D.D., Kasischke E.S.* Succession-driven changes in soil respiration following fire in black spruce stands of interior Alaska // Biogeochemistry. 2006. V. 80. P. 1–20.
35. *Pietikainen J., Fritze H.* Clear-cutting and prescribed burning in coniferous forest: comparison of effects on soil fungal and total microbial biomass, respiration activity and nitrification // Soil biol. and biochem. 1995. V. 27. P. 101–109.
36. *Rutigliano F.A., De Marco A., D'Ascoli R., Castaldi S., Gentile A., Virzo De Santo A.* Impact of fire on fungal abundance and microbial efficiency in C assimilation and mineralisation in a Mediterranean marguis soil // Biol. fertil. soils. 2007. V. 44. P. 377–381.
37. *Thiffault E., Hannam K.D., Guideau S.A., Pare D., Belanger N., Oh S.-W., Munson A.D.* Chemical composition of forest floor and conseguences for nutrient availability after wildfire and harvesting in the boreal forest // Plant Soil. 2008. V. 308. P. 37–53.
38. *Vandergert P., Newell J.* Illegal logging in the Russian Far East and Siberia // International Forestry Review. 2003. V. 5. P. 303–306.
39. *Van Wagner C.E.* The line intersect method in forest fuel sampling. Forest Science. 1968. V. 1. P. 20–26.
40. *Vivchar A.* Wildfires in Russia in 2000–2008: estimates of burnt areas using the satellite MODIS. MCD45 data. Remote Sensing Letters. 2011. V. 2(1). P. 81–90.
41. *Vazguez F.J., Acea M.J., Carhallas T.* Soil microbial populations after wildfire // Microbiology ecology. 1993. V. 13. P. 93–104.
42. *Wuthrich C., Schaub D., Weber M., Marxer P., Conedera M.* Soil respiration and soil microbial biomass after fire in a sweet chestnut forest in southern Switzerland // Catena. 2002. V. 48. P. 201–215.

ПОЧВОВЕДЕНИЕ, 2014, № 3, с. 327–339

## АГРОХИМИЯ И ПЛОДОРОДИЕ ПОЧВ

УДК 631.452

# ПЛОДОРОДИЕ ПОЧВ БЕРЕЗОВЫХ ЛЕСОВ НА СЕВЕРНОМ ПРЕДЕЛЕ ИХ РАСПРОСТРАНЕНИЯ*

© 2014 г. М. А. Орлова[1], Н. В. Лукина[1], В. Э. Смирнов[2], Л. Г. Исаева[3]

[1]Центр по проблемам экологии и продуктивности лесов РАН, 117997, Москва, ул. Профсоюзная, 84/32
e-mail: dr.m.orlova@gmail.com

[2]Институт математических проблем биологии РАН, 142290, Пущино Московской обл., ул. Институтская, 4

[3] Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН,
184209, Апатиты Мурманской обл., Академгородок, 14а

Поступила в редакцию 05.12.2012 г.

Рассматриваются особенности формирования плодородия почв березовых лесов разных типов, формирующих предел распространения древесной растительности на Кольском полуострове. Объектами исследований послужили почвы, принадлежащие к разным типам и подтипам: глееземы торфянистые, подбуры иллювиально-гумусовые, подзолы иллювиально-гумусовые и иллювиально-железистые. Уровень плодородия почв березовых лесов, формирующих высотные и широтные пределы распространения древесной растительности, обусловлен комбинированным влиянием состава почвообразующих пород и растительности. Показано, что наиболее богатыми элементами питания являются глееземы торфянистые равнинных территорий и подзолы иллювиально-гумусовые (многогумусовые) горных территорий, что обусловлено, главным образом, химическим составом почвообразующих пород. Высокой кислотностью и низким содержанием элементов питания отличались подзолы. На биогеоценотическом уровне обнаруженные различия в свойствах почв объясняются как составом почвообразующих пород, так и влиянием растительности, обусловленным густотой древостоя и размерами деревьев березы, определяющих массу опада березы и интенсивность вымывания элементов питания из почв, химическим составом опада доминирующих растений напочвенного покрова, стадией восстановительной сукцессии. В качестве элементарной единицы лесного покрова рассматривается элементарный биогеоареал (**ЭБГА**). Березовые и ивовые ЭБГА отличались высоким содержанием элементов питания в верхних органогенных горизонтах почв березовых лесов.

*Ключевые слова:* березовые леса, плодородие почв, почвообразующие породы, типы биогеоценозов, элементарные биогеоарелы.

**DOI:** 10.7868/S0032180X14030083

## ВВЕДЕНИЕ

Береза Черепанова (*Betula pubescens* ssp. *czerepanovii* (Orlova) Hämet-Ahti) доминирует в лесах и редколесьях на северном пределе распространения древесных растений. Особенности почвообразования в этих лесах, произрастающих на подзолах, торфяно-подзолах, глееземах, торфяных почвах на Кольском п-ове, исследованы довольно подробно [19, 23, 24, 30]. Известно, что подзолы формируются в условиях свободного внутреннего дренажа на породах легкого гранулометрического состава в автоморфных и на трансэлювиальных позициях ландшафтов, глееземы – на почвообразующих породах более тяжелого гранулометрического состава со значительной долей пылеватых частиц, что затрудняет внутренний дренаж [30]. Почвообразование в Хибинских горах протекает на породах специфического минералогического состава – элюво-делювии нефелиновых сиенитов, для которых характерно высокое содержание щелочей и алюминия. Показано, что леса Хибинских гор формируются на иллювиально-многогумусовых подзолах и подбурах, отличающихся сильной каменистостью и завалуненностью, песчаным и супесчаным гранулометрическим составом мелкозема, среднекислой реакцией и значительной ненасыщенностью поглощающего комплекса [1, 2, 5, 18, 20–22, 24, 28, 31–33, 36].

Цель работы – дать сравнительную характеристику плодородия почв березовых лесов на высотном и широтном пределах распространения дре-

* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для молодых ученых МК-7008.2013.4, РФФИ 13-04-01644А, РФФИ № 12-04-33193-мол_а_вед, Программы Президиума РАН “Биологическое разнообразие”.

весной растительности с учетом влияния почвообразующих пород и мозаичной структуры почвенно-растительного покрова.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объектами исследований являются почвы березовых лесов (криволесий), формирующих широтный и высотный пределы распространения древесной растительности на Кольском п-ове. Объекты на широтном пределе распространения выбраны на приграничных территориях России и Норвегии. Леса представлены березняками кустарничковыми, зеленомошно-кустарничковыми с различным вкладом разнотравья, ерниково-кустарничковыми, лишайниково-зеленомошно-кустарничковыми, сфагново-кустарничковыми. В кустарничково-зеленомошной микрогруппировке доминируют зеленые мхи: *Hylocomium splendens* (Hedw.) Brid. и *Pleurozium schreberi* (Brid.) Mitt. и кустарнички рода *Vaccinium*: черника (*V. myrtillus*), брусника (*V. vitis-idaea*), а также воронika (*Empetrum hermaphroditum*), среди лишайников доминируют *Cladina* sp. и *Cetraria* sp. Травы представлены *Luzula sudetica, Luzula pilosa, Cirsium heterophyllum, Chamaenerion angustifolium, Calamagrostis langsdorffii, Solidago virgaurea, Geranium sylvaticum, Avenella flexuosa.* В некоторых типах березовых лесов встречается полукустарничек – дерен шведский (*Chamaepericlimenum suecicum*). В сфагново-кустарничковых микрогруппировках доминируют *Sphagnum sp., V.myrtillus, V. uliginósum, E. hermaphroditum, Vaccinium vitis-idaea, Ledum palustre.* Березовые леса равнинных территорий формируются на подзолах иллювиально-железистых (O–E–BF–C), иллювиально-гумусовых (O–E–BH–C) и глееземах торфянистых (O–Gfh–G). Объекты исследования на высотном пределе распространения древесной растительности расположены в Хибинских горах и представлены березняками кустарничковыми и ернико-кустарничковыми, формирующимися на подбурах иллювиально-гумусовых (O–BH–C) и подзолах иллювиально-гумусовых (многогумусовых) (O–E–BH–C) на склонах гор Саами, Чильмана и Вудъявчорр.

Для характеристики плодородия почв с учетом мозаичной организации биогеоценозов необходимо идентифицировать элементарную пространственную единицу. Кратко рассмотрим основные базовые концепции мозаичности лесного биогеоценотического покрова и их отдельных компонентов. В растительном покрове Раменский [34] выделял ценобиотические микрогруппировки, которые являются результатом специфического воздействия определенных растений на внешние условия. Йенни [40] предложил понятие “тессеры” как элемента ландшафта. Он рассматривал ее как единицу произвольной площади и формы, которые удобны для тех или иных целей (operational considerations). Карпачевский [7, 8] развивал понятие “тессеры” как почвенного компонента древесной парцеллы, выделяя в ней микрозоны “окна”, середины и края крон. Дылис [4] для лесных биогеоценозов обосновал целесообразность выделения внутрибиогеоценотической единицы – парцеллы. В лесах с вывальномозаичной структурой, которая выражена в настоящее время довольно редко (главным образом, из-за крупномасштабных нарушений, таких как пожары), выделяются древесная парцелла и парцелла “окна”, однако эти структуры не являются однородными образованиями. В почвенных и растительных компонентах древесных парцелл можно выделить элементы, приуроченные к стволам деревьев, серединам и краям крон [6, 14, 17, 20]. Почвенный и растительный компоненты парцеллы “окна” также весьма мозаичны. В лесном почвенном покрове, согласно концепции Фридланда, распространены спорадически-пятнистые элементарные почвенные ареалы (**ЭПА**), обладающие гомогенным почвенным фоном, осложненным пятнами предельных структурных элементов (**ПСЭ**), к которым относятся ветровально-почвенные комплексы, пятна подзолистых почв на месте сгнивших пней, типичных подзолистых почв под кронами елей среди дерново-подзолистых почв межкроновых пространств [35]. При этом ПСЭ не рассматриваются как элементарные почвенно-географические объекты, поскольку они обязаны своим происхождением биоте. Однако эти элементы являются результатом естественных динамических процессов в лесных биогеоценозах, комплекс ПСЭ и “гомогенного фона” представляет собой лесной почвенный покров в сукцессионном развитии [28].

Подводя итог по краткому экскурсу в представления об элементарных единицах лесного покрова, можно заключить: ценобиотическая микрогруппировка Л.Н. Раменского относится только к растительному компоненту; в понятие ЭПА В.М. Фридланда не входят так называемые предельные структурные элементы, характерные для леса; парцелла Н.В. Дылиса включает в себя и растительность, и почву, и почвенную биоту, но не является элементарной единицей биогеоценоза, тессера Х. Йенни включает все элементы биогеоценоза, но имеет произвольные границы, тессера Л.О. Карпачевского относится к почвенному компоненту. Для поиска взаимосвязей почва – биота мы предложили элементарную единицу лесного биогеоценотического покрова – элементарный биогеоареал (**ЭББГА**) [26]. ЭББГА – пространственная структурно-функциональная элементарная единица биогеоценотического покрова, на уровне которой реализуются взаимосвязи почва – растительность – почвенная биота. Форма, площадь и название ЭББГА определяются по растительному компоненту, границы определя-

ются распространением доминирующих растений. В системе иерархических уровней лесного биогеоценотического покрова ЭБГА представляет базовый уровень: ЭБГА – парцелла – биогеоценоз – бассейн малой реки и т.д.

Образцы почв в разных типах березовых лесов отбирались по генетическим горизонтам в доминирующих ЭБГА в трех–пятикратной повторности. Всего проанализировали 350 образцов. Аналитической обработке подвергали мелкозем. pH измеряли потенциометрически в водной вытяжке, используя соотношение почва : раствор для органогенных горизонтов 1 : 25 и для минеральных горизонтов 1 : 2.5. Обменную и гидролитическую кислотность определяли в вытяжках 1 н. KCl и 1 М $CH_3COONH_4$ (pH = 7.0) соответственно. Использовали те же соотношения почвы и вытеснителя, что и при определении pH. Для определения концентрации доступных соединений элементов питания образцы почв обрабатывали 1 М $CH_3COONH_4$ (pH = = 4.65) [39, 41]. Для органогенных горизонтов использовали те же соотношения почвы и вытеснителя, что и при определении pH, для минеральных – 1 : 10. Для определения валового содержания проводили спекание образцов с содой и бурой. Содержание металлов определяли методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии (Analyst 800 spectrometer), содержание углерода – методом Тюрина, азота – методом Кьельдаля, содержание серы и фосфора – колориметрически.

Проводился корреляционный анализ для исследования связи между составом почвообразующих пород, органогенных и иллювиальных горизонтов и листьев березы. Рассчитывали коэффициент корреляции Пирсона и частный коэффициент корреляции, который является мерой линейной зависимости между двумя случайными величинами из некоторой совокупности случайных величин в том случае, когда исключено влияние остальных [9, 10]. Достоверность различий между подтипами почв, биогеоценозами и ЭБГА по характеристикам плодородия почв оценивали с использованием однофакторного дисперсионного анализа [42].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Валовой и гранулометрический состав почв. Почвообразующие породы Хибинских гор отличаются низким содержанием кремния по сравнению с почвами равнинных территорий (табл. 1). Характерными горными породами Хибин являются фойяиты. В составе фойяитов принимают участие калиево-натриевый полевой шпат, нефелин, луявриты обогащенны фемическими элементами (железом и магнием), рисчорриты содержат в своем составе полевые шпаты и эгирин [3]. Этим объясняется высокое содержание в почвообразующих породах Хибинских гор калия, магния, фосфора, алюминия, железа и марганца.

Почвы гор Саами и Чильмана представляют собой типичные почвы Хибинских гор – подбуры иллювиально-гумусовые с характерным набором генетических горизонтов: О–ВН–С. В подбурах гор Саами отмечается элювиальный тип внутрипочвенного распределения элементов (кремния, железа, калия, кальция, магния, фосфора), алюминий демонстрирует незначительный максимум в иллювиальном горизонте. Содержание углерода в иллювиальном горизонте достигает 10% (рис. 1, 2). В почвах горы Чильмана элювиальный тип распределения демонстрируют алюминий, кремний, калий. Для фосфора и марганца отмечается аккумулятивный тип распределения (накопление в органогенных горизонтах), что связано с биогенными процессами. Соединения железа и магния, которыми обогащена почвообразующая порода, демонстрируют выраженный максимум в иллювиальном горизонте. Содержание органического углерода в иллювиальных горизонтах превышает в некоторых случаях 20%.

На горе Вудъявчорр развиваются подзолы иллювиально-гумусовые (многогумусовые). Наблюдается выраженный иллювиальный максимум для органического углерода и алюминия, по кремнию максимум наблюдается в элювиальном гор. Е. Высокое содержание соединений алюминия в почвах Хибинских гор связано с почвообразующими породами, в состав которых входят нефелиновые сиениты. Богатством пород и почв алюминием объясняют повышенное содержание органического вещества в иллювиальных горизонтах почв Хибин. Полагают, что соединения алюминия формируют своеобразный геохимический барьер для миграционноспособных гумусовых соединений, что вызывает интенсивную пропитанность минеральных горизонтов фульватным гумусом [20].

В иллювиально-гумусовых и иллювиально-железистых подзолах равнинных территорий внутрипочвенное распределение кремния чаще всего отличается максимумом в элювиальных горизонтах, алюминия и железа – в иллювиальных. Во многих случаях фосфор характеризуется аккумулятивным типом внутрипочвенного распределения.

Содержание кремния в почвах равнинных березняков значительно выше, а алюминия и марганца ниже, чем в почвах горных лесов.

Гранулометрический состав исследуемых почв существенно различался. Глееземы отличаются самой большой долей тонких частиц (до 70%). Содержание фракции песка в почвах Хибинских гор значительно ниже, чем в равнинных подзолах [30].

Кислотность и плодородие почв различных подтипов. Содержание обменного водорода (табл. 2) в органогенных горизон-

**Таблица 1.** Валовой химический состав почв березовых лесов, % от веса прокаленной почвы

| Тип почв | Горизонт | Al | Fe | Si | K | Mg | Ca | Mn | P | S |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Горные территории | | | | | | | | | | |
| Подбур иллювиально-гумусовый, Саами | O | 3.62 | 1.45 | 7.38 | 2.24 | 0.32 | 0.51 | 0.05 | 0.19 | 0.10 |
| | BH | 9.74 | 3.48 | 19.58 | 4.42 | 0.71 | 1.44 | 1.03 | 0.25 | 0.03 |
| | C | 9.42 | 3.91 | 24.10 | 2.14 | 0.87 | 1.89 | 0.98 | 0.38 | 0.01 |
| Подбур иллювиально-гумусовый, Чильмана | O | 2.28 | 3.63 | 15.83 | 0.70 | 4.08 | 2.34 | 0.13 | 0.14 | 0.07 |
| | BH | 4.47 | 7.00 | 22.98 | 0.50 | 8.91 | 2.78 | 0.08 | 0.05 | 0.05 |
| | C | 6.90 | 5.90 | 22.38 | 1.04 | 5.86 | 2.28 | 0.14 | 0.07 | 0.03 |
| Подзол иллювиально-гумусовый (многогумусовый), Вудъяврчорр | O | 2.20 | 1.50 | 5.50 | 0.30 | 0.20 | 1.50 | 0.04 | 0.60 | 0.05 |
| | E | 6.10 | 3.50 | 28.20 | 4.70 | 0.60 | 1.40 | 1.20 | 0.03 | 0.02 |
| | BH | 11.80 | 2.90 | 17.10 | 3.10 | 0.60 | 1.40 | 0.07 | 0.10 | 0.05 |
| | C | 10.00 | 3.80 | 24.60 | 6.10 | 0.90 | 2.20 | 1.10 | 0.08 | 0.03 |
| Равнинные территории | | | | | | | | | | |
| Глеезем торфянистый | O | 2.97 | 1.88 | 9.03 | 4.53 | 0.41 | 1.27 | 0.02 | 0.19 | 0.01 |
| | Gfh | 6.74 | 3.52 | 31.80 | 2.62 | 1.07 | 1.65 | 0.04 | 0.07 | 0.02 |
| | G | 7.57 | 5.00 | 33.39 | 4.19 | 1.63 | 2.13 | 0.06 | 0.03 | 0.03 |
| Подзол иллювиально-гумусовый | O | 3.35 | 1.76 | 19.27 | 2.31 | 0.54 | 1.17 | 0.05 | 0.11 | 0.02 |
| | E | 6.31 | 1.99 | 43.92 | 1.79 | 0.63 | 1.82 | 0.04 | 0.01 | 0.002 |
| | BH | 8.67 | 4.97 | 37.38 | 0.89 | 1.23 | 2.32 | 0.06 | 0.07 | 0.005 |
| | C | 7.38 | 2.54 | 32.60 | 1.07 | 1.05 | 2.67 | 0.05 | 0.06 | 0.01 |
| Подзол иллювиально-железистый | O | 2.94 | 1.63 | 24.47 | 2.32 | 0.41 | 1.27 | 0.99 | 0.13 | 0.00 |
| | E | 7.39 | 4.34 | 39.87 | 2.22 | 1.50 | 3.46 | 0.09 | 0.02 | 0.02 |
| | BH | 7.36 | 5.14 | 37.59 | 3.29 | 1.60 | 3.20 | 0.07 | 0.04 | 0.001 |
| | C | 7.07 | 2.91 | 32.90 | 1.14 | 0.99 | 2.65 | 0.04 | 0.05 | н/о |

Примечание. Типы почв определены в соответствии с “Классификацией почв России” 2004 г.

тах подзолов иллювиально-гумусовых и иллювиально-железистых достоверно выше ($p$ варьирует от 0.02 до 0.07), чем в других почвах равнинных территорий, тогда как обменная кислотность достигала высоких значений у подбуров иллювиально-гумусовых, что обусловлено обменным алюминием ($p = 0.001–0.06$). Высоким содержанием в органогенных горизонтах общего азота и доступных соединений магния отличались глееземы торфянистые ($p = 0.02–0.05$). В органогенных горизонтах подбуров и подзолов иллювиально-гумусовых (многогумусовых) Хибин содержание доступных соединений магния и калия было самым низким ($p = 0.0004–0.06$). По высокому содержанию доступных соединений кальция выделялись глееземы торфянистые и подзолы иллювиально-гумусовые (многогумусовые) Хибинских гор ($p$ варьирует от 0.0001 до 0.07), фосфора – подзолы иллювиально-гумусовые и иллювиально-железистые ($p = 0.002–0.02$).

pH водной суспензии глеевых (Gfh) горизонтов глееземов торфянистых оказался меньше ($p = 0.02$), чем элювиальных горизонтов подзолов иллювиально-гумусовых. Обменная кислотность глеевых горизонтов глееземов торфянистых достоверно больше, чем обменная кислотность элювиальных горизонтов подзолов ($p = 0.001–0.01$). Глеевые горизонты с высоким содержанием органического вещества значительно богаче всеми элементами питания. Низким содержанием элементов питания в элювиальных горизонтах отличались подзолы равнинных территорий. Относительно большое содержание доступного фосфора обнаруживалось в элювиальных горизонтах подзолов иллювиально-гумусовых (многогумусовых) Хибин ($p < 0.001$).

Сравнение различных подтипов почв показывает, что самой высокой актуальной кислотностью иллювиальных горизонтов, так же как и органогенных, отличались подзолы иллювиально-гумусовые и иллювиально-железистые ($p = 0.0002–0.05$). Обменная кислотность достигала максимума в иллювиальных горизонтах подзолов иллювиально-гумусовых (многогумусовых) Хибин за счет обменного алюминия ($p < 0.001$). Подбуры и подзолы Хибин характеризовались высоким содержанием органического вещества и общего азота в иллювиальных горизонтах ($p =$

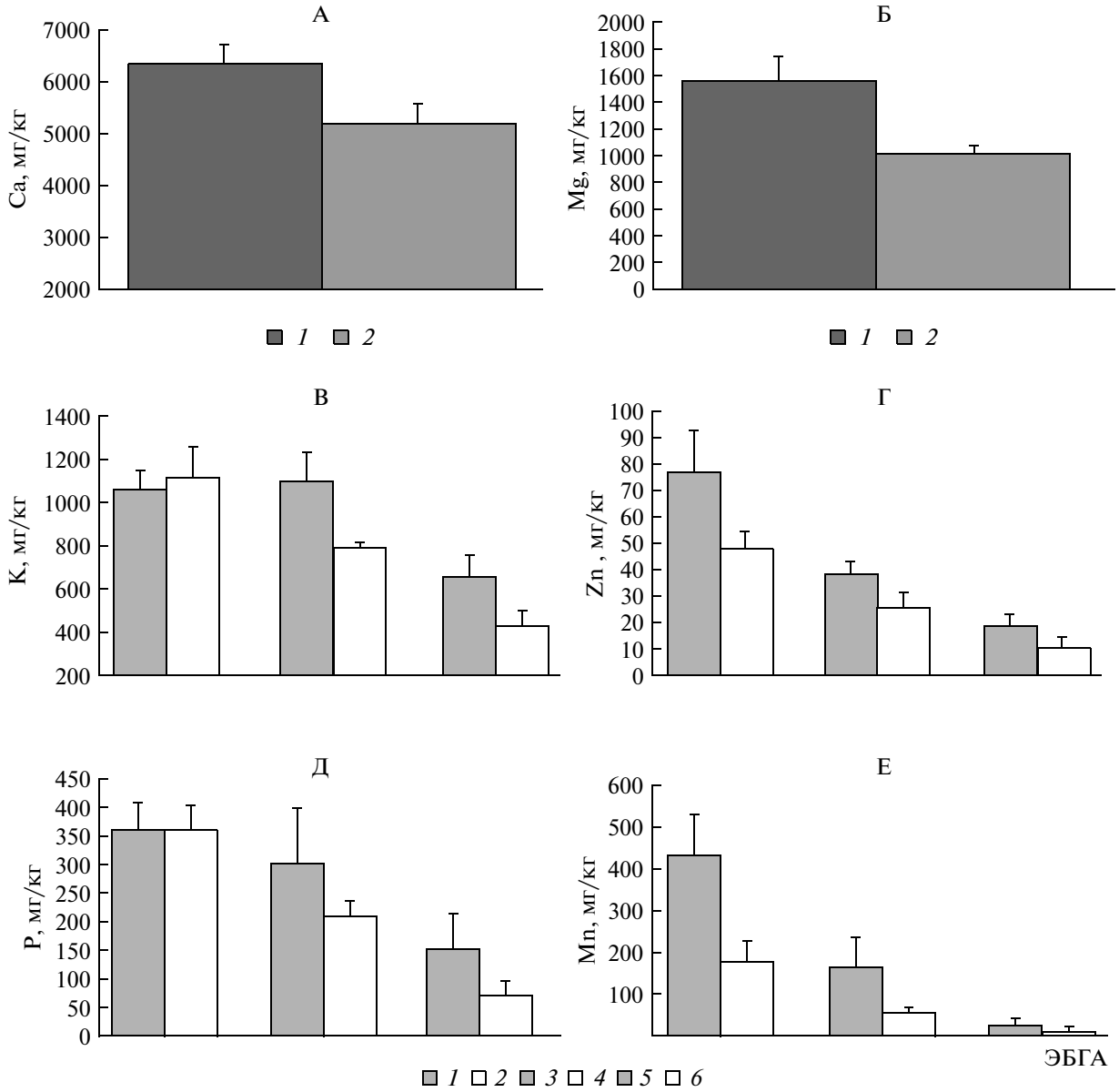



**Рис. 1.** Содержание (мг/кг) в органогенных горизонтах подзола иллювиально-гумусового в долине р. Териберка: Ca (А): значимость различий между ЭБГА: *1–2* $p = 0.08$; Mg (Б): значимость различий между ЭБГА: *1–2* $p = 0.01$; K (В): значимость различий между ЭБГА: *3–4* $p = 0.02$; Zn (Г): значимость различий между ЭБГА *1–2* $p = 0.10$; P (Д): достоверных различий между ЭБГА нет; Mn (Е): значимость различий между ЭБГА: *1–2* $p = 0.04$, *3–4* $p = 0.06$. ЭБГА: подгоризонт L: *1* – березовый, *2* – травяно-кустарничковый; подгоризонт F: *3* – березовый, *4* – травяно-кустарничковый, подгоризонт H: *5* – березовый, *6* – травяно-кустарничковый.

$= 0.001–0.01$). Глеевые (G) горизонты глееземов торфянистых отличались от иллювиальных горизонтов подзолов низкой актуальной кислотностью ($p = 0.01–0.04$), и высоким содержанием доступных соединений кальция ($p = 0.001$ до 0.04), магния ($p = 0.001–0.01$), калия ($p = 0.001–0.006$). Высокое, сопоставимое с глееземами, содержание доступного кальция обнаружено в иллювиальных горизонтах подзолов иллювиально-гумусовых (многогумусновых) Хибин. При этом содержание доступных соединений калия, фосфора, серы и цинка в иллювиальных горизонтах достигало максимальных значений ($p$ для всех элементов варьирует от 0.0002 до 0.03) в подзолах Хибин. Подбуры Хибин также отличались высоким содержанием доступных соединений фосфора, серы, калия, марганца и цинка в иллювиальных горизонтах по сравнению с почвами равнинных территорий ($p$ для всех элементов изменяется от 0.0002 до 0.04).

Таким образом, самыми богатыми элементами питания оказались глееземы торфянистые, ха-

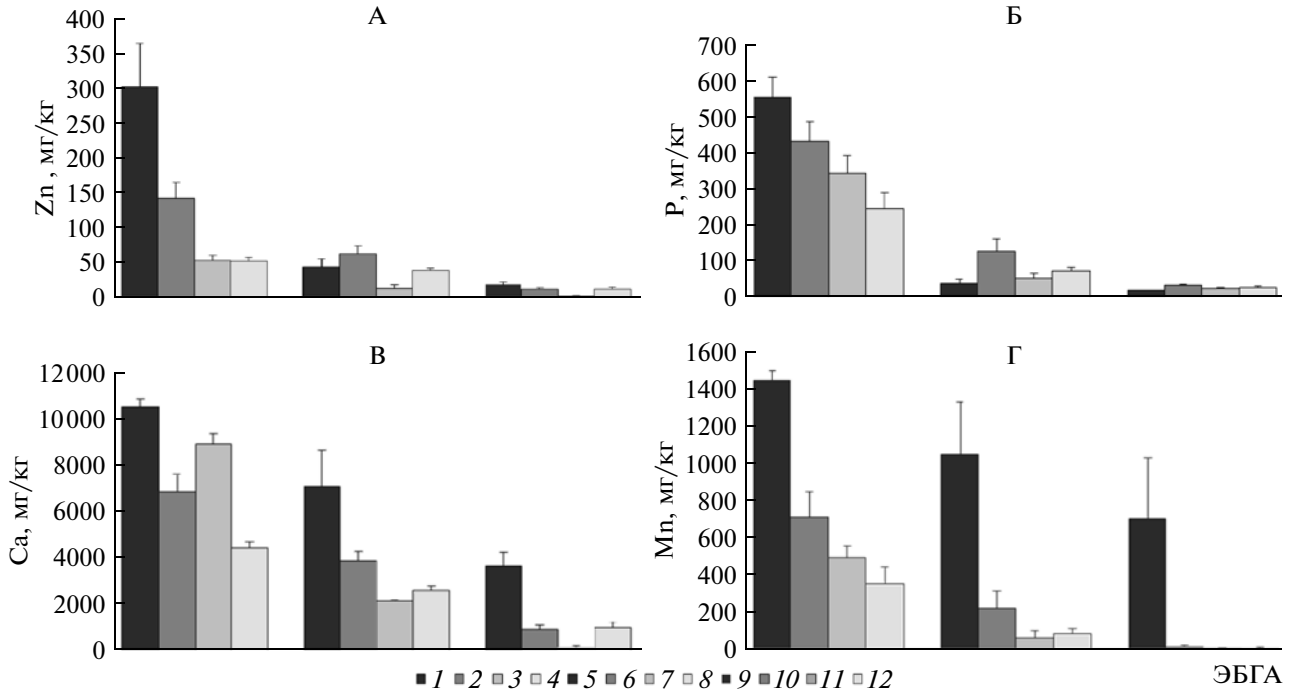



**Рис. 2.** Содержание (мг/кг) в органогенных горизонтах подбура иллювиально-гумусового г. Саами: Zn (А): значимость различий между ЭБГА: *1–2* $p = 0.02$, *2–3* $p = 0.03$, *1–3* $p = 0.02$, *2–4* $p = 0.03$, *1–4* $p = 0.02$, *6–7* $p = 0.03$, *5–7* $p = 0.07$, *6–8* $p = 0.08$, *7–8* $p = 0.007$, *10–11* $p = 0.02$, *9–11* $p = 0.01$, *11–12* $p = 0.08$; P (Б): значимость различий между ЭБГА: *1–3* $p = 0.05$, *2–4* $p = 0.05$, *1–4* $p = 0.01$, *5–8* $p = 0.07$, *5–7* $p = 0.07$, *9–10* $p = 0.07$; Ca (В): значимость различий между ЭБГА: *1–2* $p = 0.01$, *1–3* $p = 0.04$, *1–4* $p = 0.0001$, *2–4* $p = 0.07$, *3–4* $p = 0.001$, *5–6* $p = 0.03$, *6–7* $p = 0.03$, *5–7* $p = 0.04$, *5–8* $p = 0.004$, *6–8* $p = 0.02$, *9–10* $p = 0.0004$, *9–11* $p = 0.005$, *10–11* $p = 0.03$, *9–12* $p = 0.002$, *11–12* $p = 0.05$; Mn (Г): значимость различий между ЭБГА: *1–2* $p = 0.01$, *1–3* $p = 0.0002$, *1–4* $p = 0.0004$, *5–6* $p = 0.005$, *5–7* $p = 0.05$, *5–8* $p = 0.004$, *9–10* $p = 0.01$, *5–8* $p = 0.01$. Для А–Г ЭБГА: подгоризонт L – *1* – ивовый, *2* – березовый, *3* – можжевеловый, *4* – ерниково-кустарничковый; подгоризонт F – *5* – ивовый, *6* – березовый, *7*– можжевеловый, *8* – ерниково-кустарничковый; подгоризонт H – *9* – ивовый, *10* – березовый, *11* – можжевеловый, *12* – ерниково-кустарничковый.

рактеризующиеся также низкой кислотностью. Высокое содержание доступных соединений элементов питания в этих почвах обусловлено богатством почвообразующих пород, а также большой долей тонких фракций по сравнению с другими типами почв.

Высокие содержания марганца и цинка в иллювиальных горизонтах почв Хибин объясняется их также повышенным содержанием в почвообразующих породах.

Значительное содержание доступных соединений фосфора и серы в иллювиальных горизонтах подзолов и подбуров Хибин может быть связано как с богатством почвообразующих пород, так и с миграцией этих элементов в комплексах с органическим веществом.

Высокое содержание доступных соединений калия и железа в иллювиальных горизонтах подзолов иллювиально-гумусовых (многогумусовых) г. Вудъяврчорр можно объяснить составом почвообразующих пород, однако содержание кальция в органогенных горизонтах этих подзолов не связано с породами.

Следовательно, варьирование параметров плодородия минеральных горизонтов почв обусловлено составом почвообразующих пород. Для органогенных горизонтов связь с почвообразующими породами проявлялась не везде. Важнейшим фактором, определяющим динамические свойства почв, является растительность, а именно концентрация элементов питания в растениях и соответственно в их растительных остатках [37, 38].

Мы провели корреляционный анализ данных по содержанию соединений элементов в почвообразующих породах, почвенных горизонтах и листьях березы, формирующих активную фракцию опада в березовых лесах. Обнаружена тесная положительная связь между содержанием доступных для биоты соединений кальция, калия и магния в почвообразующей породе и органогенных горизонтах (0.592, 0.557, 0.501, соответственно) и содержанием соединений кальция, калия, магния и натрия в почвообразующих породах и иллювиальных горизонтах (0.485, 0.615, 0.670, 0.790 соответственно). Выявлена тесная связь между содержанием кальция, калия и магния в листьях березы

**Таблица 2.** Кислотность и содержание элементов питания в почвах березовых лесов Кольского полуострова

| Тип почв | Тип БГЦ | Горизонт | N общ, г/кг | pH | OK | OAl | OH | СУМ | Ca | Mg | K | Na | Mn | Zn | P | S | C общ | CHO |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | смоль(экв)/кг | | | | мг/кг | | | | | | | | % | |
| Горные территории | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Подбур иллювиально-гумусовый | Березняки кустарничковые, Чильмана | O | 12.74* | 4.85 | 13.87 | 12.30 | 1.57 | 12.2 | 1583 | 212 | 909 | 47 | 214 | 54.5 | 66.5 | 118.3 | 40.8 | 46* |
| | | | 1.80** | 0.15 | 2.47 | 2.42 | 0.22 | 3.2 | 491 | 49 | 230 | 13 | 124 | 23.3 | 8.1 | 33.3 | 6.5 | 9** |
| | | BH | 4.92 | 5.50 | 3.33 | 3.09 | 0.24 | 4.7 | 732 | 56 | 150 | 40 | 46 | 8.0 | 31.5 | 86.4 | 12.4 | 38 |
| | | | 1.87 | 0.25 | 0.67 | 0.72 | 0.05 | 3.7 | 613 | 39 | 79 | 26 | 12 | 3.5 | 13.6 | 9.3 | 5.1 | 18 |
| | Березняки ерниково-кустарничковые, Сааами | O | 13.67 | 4.53 | 15.65 | 12.56 | 3.09 | 13.6 | 1976 | 210 | 686 | 44 | 106 | 32.0 | 72.8 | 92.4 | 38.9 | 46 |
| | | | 0.73 | 0.12 | 0.81 | 0.83 | 0.32 | 1.5 | 242 | 26 | 49 | 5 | 39 | 5.5 | 14.5 | 11.7 | 1.0 | 3 |
| | | BH | 3.84 | 5.42 | 2.43 | 2.25 | 0.17 | 0.6 | 86 | 6 | 27 | 13 | 8 | 2.4 | 19.0 | 60.9 | 7.7 | 28 |
| | | | 0.35 | 0.10 | 0.55 | 0.54 | 0.02 | 0.1 | 26 | 1 | 2 | 2 | 2 | 0.2 | 2.6 | 8.4 | 1.0 | 8 |
| Подзол иллювиально-гумусовый (многогумусовый) | Березняки кустарничковые с участием ели, Вудъяврчорр | O | 12.56 | 4.64 | 7.86 | 5.90 | 1.96 | 25.2 | 4170 | 257 | 787 | 40 | 166 | 33.5 | 116.1 | 84.6 | 34.8 | 76 |
| | | | 0.63 | 0.05 | 0.54 | 0.53 | 0.10 | 1.3 | 218 | 18 | 47 | 2 | 37 | 2.5 | 11.2 | 3.0 | 0.5 | 2 |
| | | E | 0.89 | 4.47 | 2.54 | 2.28 | 0.26 | 1.8 | 328 | 13 | 25 | 4 | 1 | 1.2 | 23.3 | 6.4 | 2.1 | 41 |
| | | | 0.07 | 0.05 | 0.18 | 0.19 | 0.01 | 0.3 | 66 | 1 | 2 | 1 | 0.05 | 0.2 | 1.4 | 1.2 | 0.2 | 4 |
| | | BH | 5.51 | 5.36 | 6.64 | 6.37 | 0.27 | 4.7 | 684 | 18 | 409 | 13 | 8 | 7.1 | 111.7 | 81.2 | 13.1 | 41 |
| | | | 0.74 | 0.04 | 0.82 | 0.79 | 0.03 | 0.6 | 96 | 5 | 62 | 1 | 3 | 1.1 | 36.6 | 19.8 | 1.4 | 1 |
| Равнинные территории | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Глеезем торфянистый | Березняки кустарничково-разнотравные | O | 15.10 | 5.47 | 1.84 | 0.98 | 0.86 | 88.1 | 14879 | 1288 | 922 | 134 | 282 | 31.7 | 78.9 | 106.2 | 50.7 | 98 |
| | | | 1.04 | 0.31 | 0.66 | 0.21 | 0.45 | 10.0 | 1586 | 303 | 242 | 49 | 63 | 0.7 | 19.0 | 11.2 | 0.6 | 1 |
| | | Gfh | 15.58 | 5.70 | 0.57 | 0.26 | 0.31 | 56.7 | 9579 | 919 | 276 | 109 | 433 | 13.9 | 11.4 | 104.8 | 28.2 | 99 |
| | | | 1.58 | 0.02 | 0.08 | 0.05 | 0.03 | 14.7 | 2482 | 257 | 14 | 33 | 133 | 3.1 | 4.1 | 0.6 | 3.6 | 0 |
| | | G | 1.36 | 5.63 | 0.55 | 0.41 | 0.14 | 7.2 | 1228 | 107 | 35 | 23 | 5 | 0.6 | 5.0 | 14.7 | 1.9 | 93 |
| | | | 0.84 | 0.01 | 0.18 | 0.19 | 0.02 | 1.7 | 267 | 29 | 29 | 15 | 3 | 0.2 | 2.9 | 10.5 | 1.4 | 1 |
| | Березняки ерниково-зеленомошно-кустарничковые | O | 22.80 | 4.76 | 15.44 | 13.24 | 2.20 | 21.3 | 2427 | 722 | 1058 | 89 | 39 | 16.3 | 44.1 | 87.2 | 69.0 | 58 |
| | | | 3.99 | 0.19 | 0.87 | 1.86 | 0.99 | 2.2 | 239 | 94 | 163 | 9 | 30 | 4.1 | 24.8 | 15.2 | 7.7 | 4 |
| | | Gfh | 3.05 | 4.50 | 6.76 | 6.09 | 0.67 | 3.2 | 371 | 127 | 73 | 24 | 415 | 2.4 | 4.1 | 21.1 | 10.1 | 32 |
| | | | 0.21 | 0.06 | 0.53 | 0.54 | 0.02 | 0.3 | 25 | 15 | 11 | 2 | 80 | 0.4 | 1.8 | 2.2 | 0.3 | 3 |
| | | G | 1.17 | 4.84 | 5.31 | 5.10 | 0.21 | 2.5 | 395 | 47 | 33 | 14 | 1 | 1.3 | 6.9 | 33.1 | 3.1 | 32 |
| | | | 0.12 | 0.03 | 0.41 | 0.40 | 0.02 | 0.1 | 6 | 7 | 3 | 1 | 0.2 | 0.3 | 1.7 | 7.4 | 0.3 | 1 |
| | Березняки кустарничково-разнотравные с участием сфагновых мхов | O | 23.74 | 5.51 | 2.18 | 0.87 | 1.31 | 56.0 | 8670 | 1112 | 1083 | 132 | 745 | 16.7 | 77.1 | 74.1 | 53.8 | 96 |
| | | | 3.73 | 0.30 | 0.63 | 0.18 | 0.45 | 4.5 | 435 | 116 | 501 | 9 | 690 | 9.5 | 50.9 | 19.8 | 10.6 | 1 |
| | | Gfh | 2.95 | 5.17 | 1.68 | 1.41 | 0.27 | 11.2 | 1615 | 320 | 114 | 45 | 159 | 1.7 | 1.9 | 15.9 | 4.3 | 84 |
| | | | 1.50 | 0.01 | 0.42 | 0.50 | 0.08 | 4.7 | 675 | 133 | 58 | 15 | 147 | 0.8 | 0.5 | 4.7 | 1.7 | 9 |
| | | G | 0.27 | 5.95 | 0.64 | 0.54 | 0.10 | 7.8 | 931 | 210 | 41 | 32 | 5 | 0.4 | 9.5 | 15.5 | 0.5 | 92 |
| | | | 0.05 | 0.20 | 0.16 | 0.14 | 0.02 | 1.9 | 5 | 79 | 19 | 7 | 1 | 0.2 | 4.9 | 1.1 | 0.1 | 4 |

**Таблица 2.** Продолжение

| Тип почв | Тип БГЦ | Горизонт | N общ, г/кг | pH | OK | OAl | OH | СУМ | Ca | Mg | K | Na | Mn | Zn | P | S | C общ | CHO |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | смоль(экв)/кг | | | | мг/кг | | | | | | | | % | |
| Глеезем торфянистый | Березняки сфагново-зеленомошно-кустарничковые | O | 14.62* | 4.23 | 11.82 | 5.88 | 5.94 | 23.8 | 2605 | 904 | 1158 | 69 | 118 | 34.9 | 147.4 | 108.2 | 47.8 | 66* |
| | | | 0.89** | 0.07 | 1.04 | 2.05 | 1.35 | 2.2 | 332 | 106 | 264 | 7 | 65 | 7.5 | 48.5 | 21.0 | 0.9 | 4** |
| | | Gfh | 1.22 | 4.46 | 7.67 | 6.98 | 0.70 | 2.3 | 255 | 94 | 77 | 18 | 4 | 2.2 | 8.8 | 30.5 | 4.3 | 23 |
| | | | 0.07 | 0.10 | 0.58 | 0.59 | 0.13 | 0.4 | 48 | 20 | 18 | 2 | 2 | 0.5 | 2.3 | 4.1 | 0.8 | 3 |
| | | G | 0.59 | 5.24 | 3.34 | 3.13 | 0.21 | 4.2 | 549 | 152 | 47 | 19 | 3 | 1.9 | 7.5 | 39.3 | 1.7 | 59 |
| | | | 0.21 | 0.23 | 1.04 | 1.00 | 0.06 | 0.7 | 68 | 46 | 6 | 3 | 1 | 0.5 | 0.9 | 12.1 | 0.7 | 12 |
| Подзол иллювиально-гумусовый | Березняки разнотравно-кустарничковые | O | 17.42 | 4.61 | 8.33 | 4.60 | 3.73 | 27.3 | 3043 | 959 | 1386 | 131 | 329 | 40.4 | 234.6 | 127.5 | 51.0 | 76 |
| | | | 1.58 | 0.18 | 1.41 | 1.50 | 0.63 | 2.5 | 328 | 112 | 65 | 19 | 125 | 8.7 | 35.3 | 15.0 | 4.8 | 4 |
| | | E | 0.97 | 4.79 | 2.86 | 2.44 | 0.42 | 1.1 | 118 | 45 | 31 | 12 | 5 | 0.9 | 7.6 | 18.5 | 2.0 | 27 |
| | | | 0.28 | 0.08 | 0.57 | 0.51 | 0.10 | 0.3 | 34 | 12 | 6 | 2 | 1 | 0.2 | 1.9 | 6.2 | 0.5 | 6 |
| | | BH | 1.11 | 4.97 | 3.45 | 3.11 | 0.34 | 1.1 | 145 | 33 | 34 | 14 | 4 | 1.7 | 7.2 | 41.2 | 2.3 | 26 |
| | | | 0.16 | 0.13 | 0.54 | 0.48 | 0.09 | 0.3 | 50 | 8 | 5 | 2 | 1 | 0.4 | 1.1 | 6.4 | 0.2 | 7 |
| | Березняки разнотравно-кустарничковые, Териберка | O | 16.14 | 4.37 | 10.98 | 6.07 | 4.91 | 24.6 | 2861 | 858 | 1001 | 142 | 124 | 22.8 | 192.3 | 132.1 | 44.9 | 68 |
| | | | 0.61 | 0.13 | 0.94 | 1.27 | 0.53 | 2.4 | 264 | 92 | 195 | 28 | 51 | 4.9 | 46.0 | 20.7 | 1.7 | 4 |
| | | E | 0.60 | 4.34 | 1.53 | 1.31 | 0.23 | 0.4 | 40 | 16 | 18 | 10 | 1 | 0.6 | 2.5 | 8.5 | 1.5 | 22 |
| | | | 0.06 | 0.07 | 0.22 | 0.20 | 0.03 | 0.1 | 7 | 2 | 3 | 1 | 0.2 | 0.1 | 0.5 | 1.3 | 0.3 | 3 |
| | | BH | 1.32 | 4.87 | 2.16 | 2.00 | 0.17 | 0.4 | 41 | 8 | 11 | 18 | 1 | 0.6 | 7.5 | 60.4 | 2.7 | 18 |
| | | | 0.11 | 0.05 | 0.54 | 0.50 | 0.04 | 0.1 | 8 | 2 | 2 | 5 | 0.1 | 0.2 | 1.2 | 8.4 | 0.3 | 2 |
| | Березняки лишайниково-кустарничковые | O | 11.39 | 4.40 | 6.31 | 2.96 | 3.36 | 16.7 | 2163 | 471 | 740 | 23 | 275 | 39.9 | 120.0 | 83.7 | 34.5 | 73 |
| | | | 0.43 | 0.01 | 0.52 | 0.19 | 0.33 | 1.1 | 162 | 24 | 40 | 3 | 53 | 12.5 | 7.8 | 12.7 | 2.8 | 0 |
| | | E | 0.33 | 4.52 | 1.72 | 1.36 | 0.36 | 0.5 | 61 | 15 | 24 | 3 | 3 | 1.0 | 3.5 | 3.1 | 0.6 | 23 |
| | | | 0.08 | 0.02 | 0.18 | 0.16 | 0.01 | 0.1 | 7 | 3 | 4 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 0.2 | 0.6 | 0.2 | 4 |
| | | BH | 1.29 | 5.10 | 1.92 | 1.80 | 0.12 | 0.3 | 37 | 9 | 19 | 3 | 8 | 0.8 | 28.4 | 51.3 | 2.7 | 19 |
| | | | 0.32 | 0.06 | 1.24 | 1.21 | 0.04 | 0.1 | 9 | 1 | 2 | 0.6 | 4 | 0.1 | 4.9 | 7.3 | 0.4 | 8 |
| | Березняки зеленомошно-кустарничковые | O | 15.89 | 4.33 | 9.91 | 4.95 | 4.96 | 20.5 | 2518 | 537 | 1282 | 46 | 203 | 40.0 | 133.8 | 92.9 | 52.7 | 68 |
| | | | 0.67 | 0.05 | 2.64 | 2.85 | 0.61 | 2.3 | 359 | 81 | 92 | 4 | 82 | 12.9 | 27.0 | 19.0 | 4.3 | 8 |
| | | E | 0.41 | 4.30 | 2.60 | 2.10 | 0.50 | 0.7 | 81 | 20 | 34 | 5 | 2 | 1.4 | 4.8 | 11.8 | 0.9 | 22 |
| | | | 0.03 | 0.06 | 0.34 | 0.37 | 0.07 | 0.1 | 9 | 3 | 8 | 1 | 1 | 0.4 | 1.2 | 1.5 | 0.2 | 3 |
| | | BH | 1.45 | 5.08 | 3.34 | 3.11 | 0.24 | 4.0 | 739 | 24 | 21 | 7 | 17 | 2.4 | 11.5 | 60.9 | 3.0 | 56 |
| | | | 0.30 | 0.06 | 0.76 | 0.73 | 0.04 | 0.5 | 88 | 9 | 6 | 1.5 | 16 | 0.7 | 7.0 | 3.3 | 0.6 | 7 |
| Подзол иллювиально-железистый | Березняки деренно-луговиково-кустарничковые с пустошью | O | 13.87 | 4.32 | 10.74 | 6.64 | 4.10 | 17.1 | 1897 | 595 | 960 | 40 | 178 | 36.8 | 121.1 | 110.3 | 38.3 | 61 |
| | | | 0.76 | 0.04 | 1.01 | 1.10 | 0.32 | 1.1 | 145 | 54 | 69 | 3 | 37 | 4.1 | 16.2 | 12.2 | 2.2 | 3 |
| | | E | 0.44 | 4.49 | 2.30 | 1.99 | 0.32 | 0.5 | 51 | 16 | 26 | 3 | 2 | 0.9 | 3.9 | 8.4 | 1.1 | 18 |
| | | | 0.04 | 0.06 | 0.15 | 0.16 | 0.03 | 0.0 | 6 | 2 | 3 | 0.3 | 0 | 0.1 | 0.5 | 1.5 | 0.1 | 2 |
| | | BF | 1.10 | 5.28 | 0.98 | 0.87 | 0.10 | 1.1 | 190 | 6 | 14 | 3 | 3 | 0.9 | 28.1 | 62.9 | 1.9 | 49 |
| | | | 0.09 | 0.05 | 0.15 | 0.15 | 0.01 | 0.2 | 39 | 0 | 2 | 0.2 | 1 | 0.2 | 2.2 | 6.6 | 0.2 | 6 |

**Таблица 2.** Окончание

| Тип почв | Тип БГЦ | Горизонт | N общ, г/кг | pH | OK | OAl | OH | СУМ | Ca | Mg | K | Na | Mn | Zn | P | S | C общ | СНО |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | смоль(экв)/кг | | | | мг/кг | | | | | | | | % | |
| Подзол иллювиально-железистый | Березняки зеленомошно-лишайниково-кустарничковые | O | 15.06* | 4.25 | 8.10 | 2.79 | 5.30 | 22.5 | 2886 | 605 | 1122 | 46 | 419 | 50.5 | 206.9 | 110.4 | 44.7 | 73* |
| | | | 0.62** | 0.09 | 0.90 | 0.81 | 0.66 | 2.7 | 435 | 67 | 80 | 7 | 116 | 12.9 | 22.2 | 5.0 | 1.3 | 3** |
| | | E | 0.35 | 4.35 | 1.89 | 1.47 | 0.42 | 0.6 | 80 | 18 | 29 | 5 | 5 | 1.5 | 6.9 | 9.1 | 0.8 | 26 |
| | | | 0.05 | 0.06 | 0.27 | 0.24 | 0.05 | 0.2 | 20 | 5 | 6 | 0.6 | 2 | 0.6 | 2.5 | 2.1 | 0.2 | 6 |
| | | BF | 0.56 | 5.21 | 1.26 | 1.12 | 0.14 | 0.3 | 48 | 7 | 11 | 3 | 12 | 1.3 | 17.5 | 41.0 | 1.2 | 26 |
| | | | 0.13 | 0.08 | 0.38 | 0.37 | 0.02 | 0.1 | 11 | 2 | 2 | 0.4 | 5 | 0.3 | 3.8 | 7.7 | 0.2 | 5 |
| | Березняки лишайниково-зеленомошно-кустарничковые | O | 14.47 | 4.16 | 9.13 | 2.75 | 6.39 | 24.8 | 3101 | 688 | 1286 | 59 | 255 | 52.4 | 190.0 | 120.0 | 48.9 | 72 |
| | | | 2.65 | 0.13 | 0.58 | 0.48 | 0.15 | 4.9 | 754 | 95 | 163 | 11 | 203 | 11.2 | 54.5 | 19.3 | 2.0 | 4 |
| | | E | 0.37 | 4.46 | 2.52 | 2.19 | 0.33 | 0.6 | 68 | 18 | 20 | 4 | 2 | 1.3 | 4.2 | 13.7 | 0.9 | 18 |
| | | | 0.11 | 0.15 | 0.66 | 0.68 | 0.04 | 0.1 | 20 | 4 | 2 | 0.3 | 2.1 | 0.3 | 1.4 | 3.4 | 0.2 | 0 |
| | | BF | 0.43 | 4.89 | 1.83 | 1.62 | 0.21 | 4.2 | 801 | 19 | 16 | 7 | 2 | 2.7 | 9.0 | 59.7 | 1.3 | 70 |
| | | | 0.07 | 0.22 | 0.40 | 0.43 | 0.06 | 0.2 | 44 | 5 | 3 | 2 | 0.5 | 0.6 | 3.4 | 1.5 | 0.3 | 5 |
| | Березняки ерниково-зеленомошно-кустарничковые с разнотравьем | O | 19.18 | 5.42 | 4.43 | 3.04 | 1.39 | 28.3 | 4032 | 663 | 892 | 82 | 53 | 17.0 | 31.0 | 44.6 | 55.1 | 85 |
| | | | 3.75 | 0.32 | 1.40 | 1.05 | 0.76 | 4.8 | 835 | 100 | 30 | 14 | 27 | 2.4 | 5.7 | 5.0 | 9.1 | 5 |
| | | E | 0.46 | 5.37 | 1.03 | 0.76 | 0.27 | 1.1 | 150 | 29 | 13 | 7 | 9 | 0.6 | 1.5 | 6.6 | 0.8 | 54 |
| | | | 0.04 | 0.26 | 0.35 | 0.26 | 0.15 | 0.1 | 22 | 5 | 1 | 0.4 | 8 | 0.0 | 0.6 | 4.8 | 0.1 | 13 |
| | | BF | 0.58 | 5.33 | 1.14 | 1.04 | 0.10 | 1.5 | 255 | 23 | 12 | 5 | 3 | 0.5 | 1.4 | 16.2 | 0.9 | 54 |
| | | | 0.15 | 0.19 | 0.27 | 0.26 | 0.01 | 0.5 | 91 | 5 | 1 | 1 | 2 | 0.1 | 0.4 | 4.6 | 0.2 | 13 |

Примечание. OK – обменная кислотность, OAl – обменный алюминий, OH – обменный водород, СУМ – сумма обменных оснований, СНО – степень насыщенности основаниями.

* Среднее значение.

** Стандартная ошибка.

и в органогенных горизонтах (0.465, 0.501, 0.595 соответственно). Коэффициенты корреляции между содержанием кальция, магния и калия в листьях березы и иллювиальных горизонтах и гор. Gfh невысокие и, как правило, недостоверные (0.231, 0.218 и 0.314 соответственно). Для других элементов коэффициенты корреляции оказались, хотя часто и довольно высокими, но недостоверными.

Поскольку содержание кальция, магния и калия в органогенных горизонтах связано с их содержанием как в листьях березы, так и в почвообразующих породах, были посчитаны частные коэффициенты корреляции. Они учитывают ковариацию с третьей переменной, поэтому частные коэффициенты меньше обычных. В данном случае корреляция между содержанием оснований в листьях березы и почвообразующей породе наблюдается только потому, что обе эти переменные коррелируют с содержанием оснований в органогенных горизонтах. При вычитании ковариации с содержанием оснований в органогенных горизонтах, связи между содержанием в листьях березы и в почвообразующих породах исчезают. Для самого органогенного горизонта при переходе к частным коэффициентам практически ничего не меняется.

Таким образом, содержание доступных для биоты соединений кальция, магния и калия в органогенных горизонтах связано с их содержанием как в почвообразующих породах, так и в доминирующих древесных растениях. Наши исследования в хвойных лесах показали, что доминирующие виды напочвенного покрова также оказывают воздействие на плодородие почв [16, 25, 27, 29]. Правомерно предположить, что и в березовых лесах различия в показателях плодородия, обусловленные влиянием напочвенного покрова, также могут быть выражены.

Сравнение параметров плодородия почв между биогеоценозами разных типов. Показатели плодородия органогенных горизонтов березняков кустарничковых и березняков ерниково-кустарничковых, формирующихся на подбурах иллювиально-гумусовых Хибинских гор, существенно не различались. Следует заметить, что содержание оснований в минеральных горизонтах почв и почвообразующих породах на горе Чильмана существенно больше, чем на горе Саами (табл. 1). Причиной нивелирования различий в органогенных горизонтах могут быть значительные различия в густоте древостоя: на горе Чильмана количество деревьев на 1 га не превышало 1130, тогда как на Саами достигало 2960. Другой причиной являются также различия в дендрометрических показателях: средний диаметр и высота березы на горе Саами составляют 2.8 см и 2.2. м, а на горе Чильмана 1.5 см и 1.0 м соответственно. Различия в густоте древостоя и размерах деревьев березы обуславливают различия в массе опада березы, а также в степени пропускания осадков кронами и, соответственно, интенсивности вымывания подвижных соединений элементов питания из почвы.

При сравнении березняков, формирующихся на подзолах иллювиально-железистых, обнаруживается, что самой низкой актуальной кислотностью ($p < 0.01$) и высоким содержанием азота ($p < 0.01$) отличались березняки ерниково-зеленомошно-кустарничковые с разнотравьем. При сопоставимом или даже пониженном по сравнению с другими березняками содержании кальция в иллювиальных горизонтах его содержание в органогенных горизонтах этих березняков значительно ($p < 0.05$) больше. Выявленные различия могут объясняться относительно богатым азотом и кальцием опадом, состоящим из остатков трав и карликовой березки.

Несмотря на сопоставимое или даже повышенное по сравнению с другими березняками содержание оснований в минеральных горизонтах почв, березняки деренно-луговиково-кустарничковые с пустошью отличаются низким содержанием доступных соединений кальция ($p < 0.002$), а также общего углерода и азота в органогенных горизонтах. Это может быть обусловлено ранней стадией восстановления после низовых пожаров. На этой стадии зеленомошно-лишайниковый покров находится на начальных стадиях восстановления, уровень накопления элементов питания в органогенных горизонтах еще невысок. Луговик извилистый является известным эксплерентом, который активно занимает территорию после нарушений. Следовательно, важной причиной различий в показателях плодородия почв может быть стадия демутации.

При значительных различиях в содержании оснований ($p < 0.03$) в иллювиальных горизонтах почв, обусловленных почвообразующей породой, в органогенных горизонтах березняков лишайниково-зеленомошно-кустарничковых уровень содержания азота и доступных соединений магния, калия, марганца сопоставим. Это, вероятно, связано со сходным составом остатков мхов, лишайников и бореальных кустарничков, из которых формируется органогенные горизонты.

При сравнении березовых лесов, формирующихся на подзолах иллювиально-гумусовых, обнаруживается, что высоким содержанием азота и доступных соединений кальция и магния отличаются органогенные горизонты почв березняков разнотравно-кустарничковых ($p < 0.01$), что обусловлено богатым опадом. Минимальным уровнем содержания углерода, азота и оснований характеризовались органогенные горизонты почв березняков лишайниково-кустарничковых. В

данном случае бедность, как почвообразующих пород, так и остатков лишайников обуславливают низким содержанием элементов питания в органогенных горизонтах почв. Высоким уровнем плодородия почв отличаются березняки кустарничковые, формирующиеся на подзолах иллювиально-гумусовых (многогумусовых) горы Вудъявчорр, что связано с богатыми почвообразующими породами Хибинских гор.

При сравнении параметров плодородия глееземов обнаруживается, что высокое содержание элементов питания во всех, в том числе органогенных горизонтах связано с богатыми элементами питания почвообразующими породами и растительным опадом. Органогенные горизонты березняков кустарничков-разнотравных с участием сфагновых мхов и без них, формирующихся в этих условиях, значительно ($p < 0.05$) богаче доступными соединениями кальция и магния, чем в березовых лесах других типов. Органогенные горизонты березняков сфагново-зеленомошно-кустарничковых и ерниково-зеленомошно-кустарничковых, формирующихся на бедных породах, по уровню содержания элементов питания не отличаются от березняков на подзолах.

Таким образом, важными факторами, определяющими варьирование параметров плодородия исследуемых почв на уровне биогеоценоза, являются почвообразующие породы и растительность, а именно, густота древостоя и размеры деревьев березы, обусловливающие массу опада и интенсивность вымывания элементов питания из почв, состав опада доминирующих растений напочвенного покрова и стадия восстановительной сукцессии после последних нарушений (пожары).

Сравнение параметров плодородия почв на уровне ЭБГА. Наши исследования, проведенные в сосновых, еловых, елово-пихтовых лесах с кедром показали, что влияние растительности ярко проявляется на уровне элементарных пространственных единиц, по своему содержанию соответствующих ЭБГА [11–13, 15, 16, 25–29]. В данной статье сравнение параметров плодородия почв на уровне ЭБГА демонстрируется для широтного предела распространения древесной растительности на примере березняков, формирующихся на подзолах в долине р. Териберка, а для высотного – на примере березняков, формирующихся на подбурах горы Саами Хибинского горного массива.

В почвах березовых лесов в долине р. Териберка обнаруживаются внутрибиогеоценотические различия в показателях плодородия почв: содержание доступных соединений кальция, магния и цинка в подгоризонте L, а калия в подгоризонте F больше в березовых ЭБГА (рис. 1). В нижних органогенных и минеральных горизонтах для этих элементов, а также для доступных соединений фосфора обнаруживаются сходные тенденции, однако различия оказались недостоверными. Относительно высокое содержание доступных для растений соединений элементов питания в органогенных горизонтах почв березовых ЭБГА могут быть обусловлены высокой концентрацией этих элементов в опаде листьев березы по сравнению с опадом растений напочвенного покрова в кустарничково-зеленомошных ЭБГА межкроновых пространств [16, 43]. Содержание кальция в листьях березы также существенно больше, а алюминия – меньше, чем в доминирующих видах растений кустарничково-зеленомошных ЭБГА [16].

В органогенных горизонтах почв горных березняков кустарничковых с ивой и карликовой березкой на склоне горы Саами отчетливые различия между ивовыми, березовыми, можжевеловыми и межкроновыми кустарничковыми ЭБГА выявляются для цинка, марганца, фосфора и кальция (рис. 2). Самыми богатыми оказались органогенные горизонты ивовых ЭБГА, что связано с высоким содержанием элементов питания в опаде различных видов ив – известных гипераккумуляторов минеральных элементов. Березовые ЭБГА также отличаются довольно значительными концентрациями доступных соединений фосфора и цинка, можжевеловые – высоким содержанием кальция, но только в подгоризонтах L. В иллювиальных горизонтах достоверные различия не обнаружены.

Таким образом, микромозаичная структура растительного покрова определяет различия в показателях плодородия органогенных горизонтов почв – основных источников элементов питания в лесах на северном пределе распространения. Березовые ЭБГА часто отличаются повышенным содержанием кальция, калия, фосфора, цинка в верхних органогенных подгоризонтах по сравнению с межкроновыми кустарничковыми ЭБГА. В горных березовых лесах самыми богатыми элементами питания оказались органогенные горизонты почв ивовых и березовых ЭБГА.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Уровень плодородия почв березовых лесов, формирующих высотные и широтные пределы распространения древесной растительности, обусловлен комбинированным влиянием состава почвообразующих пород и растительности. При сравнении почв, принадлежащих к различным подтипам, обнаруживается, что наиболее богатыми элементами питания являются глееземы торфянистые и подзолы иллювиально-гумусовые (многогумусовые) Хибин, что связано, в основном, с богатыми почвообразующими породами. Высокой кислотностью и низким содержанием элементов питания отличались подзолы иллювиально-гумусовые и иллювиально-железистые.

На биогеоценотическом уровне обнаруженные различия в показателях плодородия почв объясняются как составом почвообразующих пород, так и влиянием растительности, а именно густотой древостоя и размерами деревьев березы, обуславливающих массу опада березы и интенсивность вымывания элементов питания из почв, химическим составом опада доминирующих растений напочвенного покрова, стадией восстановительной сукцессии. При сравнении березняков, формирующихся на одних и тех же типах почв, самым высоким уровнем плодородия характеризовались березовые леса с разнотравьем, а самым низким – березняки лишайниковые и кустарничково-лишайниковые.

На внутрибиогеоценотическом уровне выявлены достоверные различия в показателях плодородия органогенных горизонтов почв, обусловленные составом опада растений. Березовые ЭБГА отличаются повышенным содержанием кальция, калия, фосфора, цинка особенно в верхних (L и F) органогенных подгоризонтах по сравнению с межкроновыми зеленомошно-кустарничковыми ЭБГА. В горных лесах самыми богатыми элементами питания оказались органогенные горизонты почв ивовых и березовых ЭБГА.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Белов Н.П., Барановская А.В.* Почвы Мурманской области. М.: Наука, 1969. 148 с.
2. *Владыченский А.С., Ковалева Н.О., Косарева Ю.М.* Минералогия и валовый состав почв троговых долин Хибинского горного массива // Электронный журнал “Доклады по экологическому почвоведению”. 2007. Вып. 1. № 1. С. 1–19. http://soil-inst.msu.ru
3. *Галахов А.В.* Петрология Хибинского щелочного массива. Л.: Наука, 1975. 256 с.
4. *Дылис Н.В.* Структура лесного биогеоценоза. М.: Наука, 1969. Т. 21. 28 с.
5. *Иванова Е.Н., Копосова Н.А.* Почвы Хибинских тундр. М.: Изд-во АН СССР, 1937. Ч. 2. 77 с.
6. *Ильин В.Б.* Тяжелые металлы в системе почва–растения. Новосибирск: Наука, 1991. 151 с.
7. *Карпачевский Л.О.* Пестрота почвенного покрова в лесном биогеоценозе. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1977. 312 с.
8. *Карпачевский Л.О., Зубкова Т.А., Ташнинова Л.Н., Руденко Р.Н.* Почвенный покров и парцеллярная структура лесного биогеоценоза // Лесоведение. 2007. № 6. С. 107–113.
9. *Кендалл М. Д., Стьюарт А.* Статистические выводы и связи. (Пер. с англ. А.В. Прохорова). М., 1973.
10. *Крамер Г.* Математические методы статистики. (Пер. с англ.). М., 1975.
11. *Лукина Н.В., Горбачева Т.Т., Никонов В.В., Лукина М.А.* Пространственная изменчивость кислотности Al-Fe-гумусовых подзолов // Почвоведение. 2002. № 2. С. 163–176.
12. *Лукина Н.В., Никонов В.В.* Биогеохимические циклы в лесах Севера в условиях аэротехногенного загрязнения. Апатиты: Изд-во Кольского центра РАН, 1996. Ч. 1. 213 с.; Ч. 2. 192 с.
13. *Лукина Н.В., Никонов В.В.* Питательный режим лесов северной тайги: природные и техногенные аспекты. Апатиты: Изд-во Кольского центра РАН, 1998. 316 с.
14. *Лукина Н.В., Орлова М.А.* Питательный режим почв старовозрастных лесов Кольского полуострова // Лесоведение. 2008. № 1. С. 3–13.
15. *Лукина Н.В., Орлова М.А., Исаева Л.Г.* Плодородие лесных почв как основа взаимосвязи почва–растительность // Лесоведение. 2010. № 5. С. 45–56.
16. *Лукина Н.В., Полянская Л.М., Орлова М.А.* Питательный режим почв северотаежных лесов. М.: Наука, 2008. 342 с.
17. *Лукина Н.В., Сухарева Т.А., Исаева Л.Г.* Техногенные дигрессии и восстановительные сукцессии в северотаежных лесах. М.: Наука, 2005. 245 с.
18. *Мазыро М.М.* Почвы Хибинских гор. М.: Изд-во АН СССР, 1936. Ч. 1. 70 с.
19. *Манаков К.Н.* Продуктивность и биологический круговорт в тундровых биогеоценозах Кольского полуострова. Л..: Наука, 1972. 148 с.
20. *Манаков К.Н., Никонов В.В.* Закономерности биологического круговорота минеральных элементов и почвообразование в биогеоценозах трех горно-растительных поясов // Почвообразование в биогеоценозах Хибинских гор. Апатиты: Изд-во Кольского фил. АН СССР, 1979. С. 65–94.
21. *Манаков К.Н., Ушакова Г.И.* Состав органического вещества почв Хибинского горного массива // Органического вещество в почвах Кольского полуострова. Апатиты: Изд-во Кольского фил. АН СССР, 1975. С. 69–75.
22. *Никонов В.В.* Почвообразование на северном пределе сосновых биогеоценозов. Л.: Наука, 1987. 142 с.
23. *Никонов В.В., Лукина Н.В.* Биогеохимические функции лесов на северном пределе распространения. Апатиты: Изд-во Кольского науч. центра РАН, 1994. 315 с.
24. *Никонов В.В., Переверзев В.Н.* Почвообразование в Кольской Субарктике. Л.: Наука, 1989. 168 с.
25. *Орлова М.А.* Сравнительная характеристика кислотности Al-Fe-гумусовых подзолов в двух типах старовозрастных еловых лесов Кольского полуострова // Кольский полуостров на пороге третьего тысячелетия. Проблемы экологии (сборник статей). Апатиты: Изд-во Кольского науч. центра РАН. 2003. С. 125–140.
26. *Орлова М.А.* Формирование плодородия почв – экосистемная функция лесов // Разнообразие и мониторинг лесных экосистем России / Под ред. акад. А.С. Исаева. 2012.
27. *Орлова М.А., Лукина Н.В., Камаев И.О., Смирнов В.Э., Кравченко Т.В.* Мозаичность лесных биогеоценозов и плодородие почв // Лесоведение. 2011. № 6. С. 39–48.
28. *Орлова М.А., Лукина Н.В., Никонов В.В.* Влияние ели на пространственную изменчивость кислотно-

сти подзолов северотаежных лесов // Лесоведение. 2003. № 6. С. 3–11.

29. *Орлова М.А., Лукина Н.В., Смирнов В.Э., Краснов Д.А., Камаев И.О.* Плодородие почв еловых лесов Хибинских гор // Почвоведение. 2012. № 6. С. 682–694.
30. *Переверзев В.Н.* Лесные почвы Кольского полуострова / Отв. ред. В.К. Жиров. М.: Наука, 2004. 232 с.
31. *Переверзев В.Н., Алексеева Н.С., Полях О.И.* О роли механического состава материнских пород в формировании гумусового профиля почв // Почвенные исследования на Кольском полуострове. Апатиты: Изд-во Кольского фил. АН СССР, 1976. С. 60–74.
32. *Пономарева В.В.* Материалы по изучению органического вещества в почвах Хибинского горного массива // Тр. Кольской базы АН СССР. 1940. Вып. 5. С. 5–30.
33. *Пономарева В.В.* Теория подзолообразовательного процесса (биохимические аспекты). М.–Л.: Наука, 1964. 380 с.
34. *Раменский Л.Г.* Введение в комплексное почвенно-геоботаническое исследование земель. М.–Л.: Сельхозгиз, 1938. 620 с.
35. *Фридланд В.М.* Проблемы географии генезиса и классификации почв. М.: Наука, 1986. 243 с.
36. *Чепурко Н.Л.* Биологическая продуктивность и круговорот химических элементов в лесных и тундровых сообществах Хибинских гор. Л.: Наука, 1971. С. 213–219.
37. *Berg B.* Litter decomposition and organic matter turnover in northern forest soil // Forest Ecology and Management. 2000. V. 133. P. 13–22.
38. *Binkley D., Giardina Ch.* Why do trees affect soils? The Warp and Woof of tree-soil interactions // Biogeochemistry. 1998. V. 42. P. 89–106.
39. *Halonen O., Tulkki H., Derome J.* Nutrient analysis methods // Metsantutkimuslaitoksen tiedonantoja. 1983. V. 121. P. 1–28.
40. *Jenny H.* Role of the plant factor in the pedogenic functions // Ecology. 1958. V. 39. № 1. P. 5–16.
41. Methods for integrated monitoring in the Nordic countries. Nordic Council of Ministers, Nord. 1989. V. 68. 280 p.
42. StatSoft, Inc. STATISTICA (data analysis software system), version 9.1, 2010. www.statsoft.com
43. *Steinnes E., Lukina N., Nikonov V. et al.* A gradient study of 34 elements in the vicinity of a copper-nickel smelter in Kola Peninsula // Environ. Moit. and Assess. 2000. V. 60. P. 71–88.

ПОЧВОВЕДЕНИЕ, 2014, № 3, с. 340–350

## АГРОХИМИЯ И ПЛОДОРОДИЕ ПОЧВ

УДК 631.416.848

# СОСТОЯНИЕ СВИНЦА И КАДМИЯ В ЧЕРНОЗЕМЕ ПОСЛЕ ВНЕСЕНИЯ ФОСФОГИПСА*

© 2014 г. А. П. Ендовицкий[1], В. П. Калиниченко[1], Т. М. Минкина[2]

[1]Институт плодородия почв юга России, 346493, Персиановка Октябрьского р-на Ростовской обл., ул. Кривошлыкова, корп. 2

[2]Южный федеральный университет, 344006, Ростов-на-Дону, ул. Б. Садовая, 105

e-mail: kalinitch@mail.ru

Поступила в редакцию 08.12.2011 г.

Рассмотрено термодинамическое состояние свинца и кадмия в черноземе обыкновенном карбонатном южно-европейской фации слабопромерзающем центральной зоны Ростовской обл. и северной зоны Краснодарского края при внесении в них фосфогипса для мелиорации и утилизации. Изучены стандартные и повышенные (10, 20 и 40 т/га) дозы внесения фосфогипса. При внесении максимальной дозы фосфогипса в почве увеличивается валовое содержание свинца (на 4.9%), кадмия (на 19.8%), концентрация водорастворимых форм металлов возрастает на 21.0 и 16.6% соответственно. В результате ассоциации ионов мольные доли не связанных в ассоциаты форм $Pb^{2+}$ и $Cd^{2+}$ в водной вытяжке из исходной почвы составляют в среднем 3.5 ($Pb^{2+}$) и 48.4 ($Cd^{2+}$)% от суммарной водорастворимой формы. Внесение в почву фосфогипса увеличивает количество не связанных в ассоциаты форм $Pb^{2+}$ и $Cd^{2+}$ в водной вытяжке до 7.4 и 57.1%. Установлено, что как при мелиорации почвы фосфогипсом, так и при утилизации фосфогипса в почве, не имеющей отчетливых морфологических и физико-химических признаков потребности в химической мелиорации, свинец и кадмий, вносимые в почву с фосфогипсом, не представляют опасности для почв и экосистем. Рециклинг фосфогипса позволяет утилизировать поллютант, увеличить плодородие почвы, обеспечить экологическую устойчивость ландшафта и рекреационный эффект улучшения качества жизни населения.

*Ключевые слова:* почвенный раствор, ассоциация ионов, тяжелые металлы, утилизация, фосфогипс, мелиорация.

**DOI:** 10.7868/S0032180X14030058

## ВВЕДЕНИЕ

Для решения проблемы загрязнения тяжелыми металлами объектов биосферы необходим поиск путей пассивирования этих химических элементов в почвах, их вывода из трофических цепей.

Среди тяжелых металлов (**ТМ**), загрязняющих почву, наиболее опасными являются свинец и кадмий, относящиеся к первому классу опасности. Обычно в почвах, вовлеченных в агрокультуру, валовое содержание кадмия не превышает 1 мг/кг, в то время как в загрязненных районах его концентрация значительно больше, до 3 мг/кг почвы [13]. Валовое содержание свинца достигает 20 мг/кг почвы при предельно допустимой концентрации 100 мг/кг.

Установлено, что известкование почвы и увеличение pH значительно уменьшает содержание ТМ в растениях. Свинец в карбонатных почвах слабо поступает в растения, несмотря на его повышенное содержание в почвенном растворе [1, 7, 14, 20, 32].

Такая зависимость поступления свинца в растения от содержания карбонатов в почве и величины pH следует, в первую очередь, из уменьшения термодинамической активности свободных ионов свинца, то есть ионов, не связанных в ассоциаты с другими ионами. В щелочных почвенных растворах карбонатных солонцовых почв мольная доля активной концентрации (активности) ионов свинца не превышает 0.13%, в водных вытяжках – 0.24%. У кадмия мольная доля активной концентрации ионов значительно больше и составляет 4.0 и 11.2% соответственно [5].

Одним из загрязнителей биосферы является фосфогипс, который содержит в своем составе более 60 химических элементов [13]. Сложившаяся практика его утилизации приводит к отложенному эффекту сосредоточенного загрязнения территории. Это опасно с точки зрения последующего поступления загрязнений в почвы и воды

* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта ЮФУ № 213.01-24/2013-92.

ландшафта. Терриконы фосфогипса неблагоприятно воздействуют на обширные прилегающие территории благодаря эоловому переносу, резко ухудшают привлекательность территории для проживания и рекреационного использования.

Исходным сырьем в РФ, переработка которого приводит к образованию фосфогипса, является в основном апатит Ковдорского месторождения. В отличие, например, от марокканских апатитов, ковдорский апатит практически не радиоактивен, его ингредиенты разрешены в качестве пищевых добавок в рацион скота. По указанной причине фосфогипс отечественных предприятий радиоактивно безопасен при внесении в почву для целей мелиорации [19, 22, 23, 26]. При мелиорации и, особенно, при утилизации фосфогипса в почве, не имеющей стандартных морфологических и физико-химических признаков потребности в химической мелиорации, фосфогипс является источником дополнительного поступления ТМ в почву. Имеются публикации [14, 32], в которых отмечают потенциальную возможность накопления ТМ в почве в результате внесения в нее фосфогипса. Но авторы констатируют отсутствие существенных изменений в природных уровнях ТМ в случае внесения этого мелиоранта в рекомендуемых дозах как непосредственно после внесения фосфогипса в почву, так и в долгосрочной секвенции биогеосистемы. Экологически безопасные дозы внесения фосфогипса в солонцовые почвы экспериментально определены, имеют теоретическое подтверждение и рекомендованы для широкого использования [6, 23]. В то же время практика внесения повышенных доз фосфогипса в черноземах в порядке решения задачи его утилизации пока не находит широкого применения. В частности, из-за экологических причин загрязнения сельскохозяйственной продукции потенциально-опасными элементами. Повышенные дозы внесения фосфогипса в почвы теоретически не обоснованы [21].

Цель работы – выполнение количественной характеристики термодинамического состояния свинца и кадмия в растворах чернозема обыкновенного до и после внесения в него стандартных и высоких доз фосфогипса Белореченского химкомбината, определение экологически безопасной предельной дозы фосфогипса при его утилизации, установление возможности и степени рециклинга фосфогипса в черноземе.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Термодинамическое состояние основного солевого состава почвенной системы до и после внесения в нее нейтрализованного до pH 5.0–5.3 фосфогипса был изучено в модельном эксперименте. Образцы чернозема взяты в районе станицы Каневской Краснодарского края и в Шолоховском р-не Ростовской обл. по слоям 0–20 и 0–40 см. Повторность опыта трехкратная. Дозы вносимого в почву фосфогипса соответствовали 10, 20 и 40 т/га. Фосфогипс – побочный продукт производства фосфорной кислоты из апатитового сырья Ковдорского месторождения на Белореченском химкомбинате (ГОСТ 25916, ГОСТ 30772) [13]. Валовое содержание свинца в фосфогипсе составляет 55.98, кадмия – 2.76 мг/кг. Содержание водорастворимых форм соответственно 10.48 и 0.33 мг/кг.

На Белореченском химкомбинате применяется известная сернокислотная технология получения фосфорных удобрений из апатита. Особенность технологии состоит в применении цепей из нескольких реакторов. С точки зрения сути технологии, отличия производственного цикла от предыдущих технических решений отсутствуют. Отход – фосфогипс.

Применена типовая технология утилизации отходов по принципу “конца трубы”, водный вариант: удаление фосфогипса водой с нейтрализацией кислотного остатка фосфогипса известковым молоком и подачей пульпы в открытые шламосборники. Они представляют экологическую опасность как источник поверхностного и грунтового стока загрязняющих веществ в ландшафт р. Белая.

Нейтрализация отходов известковым молоком несостоятельна. Непосредственно после обработки фосфогипса его кислотность уменьшается, но в процессе хранения в шламосборнике восстанавливается, отличаясь высокой буферностью. С точки зрения рециклинга фосфогипса в почвах юга России, для улучшения которых применение кислых отходов химического производства полезно, нейтрализация фосфогипса не имеет смысла.

Концентрации основных ионов в водных вытяжках почв (1 : 5) определяли обычными аналитическими методами [24].

Исследования выполнены на базе понятийного аппарата почвоведения, гидрохимии, физической химии [12, 14–16, 18, 24, 25, 28–31, 33]. Использована классификация вод, разработанная и принятая в гидрохимии. Она основана на соотношении между концентрациями главных ионов, присутствующих в почвенном растворе в макроколичествах, выраженных в моль(экв)/м$^3$. Расчет ионных равновесий в растворах солей выполняли в рамках представлений физической химии с использованием концентраций ионов.

Суммарные концентрации ионов $CO_3^{2-}$ и $HCO_3^-$ находили расчетным способом исходя из общей щелочности раствора $Alk_\Sigma$, pH и констан-

ты второй ступени диссоциации угольной кислоты $K^0(HCO_3)$:

$$(CO_3^{2-})_A = 0.94Alk_\Sigma \times 10^{-3}/(2 + aH^+ + y''(K^0(HCO_3)y')^{-1}), \quad (1)$$

$$(HCO_3^-)_A = 0.94Alk_\Sigma \times 10^{-3} - 2(CO_3^{2-})_A, \quad (2)$$

где 0.94 – коэффициент, учитывающий вклад карбонатной щелочности в общую щелочность [15], $y'$ – коэффициент активности однозарядной частицы (свободного иона или его ассоциата), $y''$ – то же для двухзарядной частицы.

Содержание валовой и водорастворимой форм свинца и кадмия в исходных почвах приняли в расчет на основе опубликованных данных [2, 3, 13, 16, 28] с учетом географического местоположения почв и ионного состава почвенного раствора. После внесения фосфогипса в образцах почв находили содержание обеих форм металлов. Для этого суммировали содержание соответствующей формы металла в исходной почве и в дозе фосфогипса [10].

С использованием программы "ION-2" рассчитывали равновесный состав форм существования основных ионов в растворах для температуры 25°C [2, 4]. Алгоритм реализован на основе системы уравнений материального баланса ионов и концентрационных констант нестойкости ассоциатов $CaCO_3^0$, $CaHCO_3^+$, $CaSO_4^0$, $MgCO_3^0$, $MgHCO_3^+$, $MgSO_4^0$, $NaCO_3^-$ и $NaSO_4^-$ [16].

Термодинамические значения констант равновесия приняты по Бьерруму [28]:

$$pK^0(CaCO_3) = 3.2; \quad pK^0(CaHCO_3) = 1.26; \quad pK^0(CaSO_4) = 2.31;$$

$$pK^0(MgCO_3) = 3.4; \quad pK^0(MgHCO_3) = 1.16; \quad pK^0(MgSO_4) = 2.36;$$

$$pK^0(NaCO_3) = 1.27; \quad pK^0(NaSO_4) = 0.72.$$

Термодинамические константы равновесия переводили в концентрационные с использованием коэффициентов активности ($y$) свободных ионов и ассоциатов. Коэффициенты активности определяли по уравнению Дэвиса [29]:

$$-\lg y = Az^2\left(\frac{\sqrt{\mu^*}}{1+\sqrt{\mu^*}} - 0.2\mu^*\right), \quad (3)$$

где коэффициент A в уравнении (3) зависит от температуры, при 25°C $A = 0.5085$; $z$ – заряд частицы (иона или ассоциата); $\mu^*$ – эффективная ионная сила раствора.

Полученные значения равновесных концентраций свободных анионов $[CO_3^{2-}]$, $[HCO_3^-]$, $[SO_4^{2-}]$, $[Cl^-]$ и $[OH^-]$ применяли при расчете содержания форм существования растворимых свинца и кадмия в водных вытяжках по уравнениям материального баланса [5]:

$$\begin{aligned} Pb^{2+} = [Pb^{2+}]\Big\{1 + [CO_3^{2-}](K(PbCO_3))^{-1} + \\ + [CO_3^{2-}]^2(K(Pb(CO_3)_2))^{-1} + \\ + [HCO_3^-](K(PbHCO_3))^{-1} + [SO_4^{2-}](K(PbSO_4))^{-1} + \\ + [Cl^-](K(PbCl))^{-1} + [OH^-](K(PbOH))^{-1} + \\ + [OH^-]^2(K(Pb(OH)_2))^{-1}\Big\}. \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} Cd^{2+} = [Cd^{2+}]\Big\{1 + [CO_3^{2-}](K(CdCO_3))^{-1} + \\ + [HCO_3^-](K(CdHCO_3))^{-1} + \\ + [SO_4^{2-}](K(CdSO_4))^{-1} + [Cl^-](K(CdCl))^{-1} + \\ + [OH^-](K(CdOH))^{-1}\Big\}. \end{aligned} \quad (5)$$

Термодинамические константы нестойкости ассоциатов $PbCO_3^0$, $Pb(CO_3)_2^{2-}$, $PbHCO_3^+$, $CdCO_3^0$ и $CdHCO_3^+$ определены по Спозито [25]: $pK^0(PbCO_3) = 6.49$; $pK^0(Pb(CO_3)_2) = 9.30$; $pK^0(PbHCO_3) = 3.22$, $pK^0(CdCO_3) = 4.23$; $pK^0(CdHCO_3) = 2.261$. Значения остальных констант приняты согласно [12]: $pK^0(PbSO_4) = 2.62$; $pK^0(PbCl) = 1.62$; $pK^0(PbOH) = 7.52$ и $pK^0(Pb(OH)_2) = 10.54$, $pK^0(CdSO_4) = 2.11$; $pK^0(CdCl) = 2.05$ и $pK^0(CdOH) = 6.08$.

Путем преобразования уравнений (4) и (5) получены соотношения для расчета мольных долей свободной и ассоциированных форм свинца и кадмия в исследуемых водных вытяжках из индивидуальных почв. Выполненные преобразования позволяют приблизить модель поведения тяжелых металлов в почве к региональным условиям почвообразования.

Набор ассоциатов в настоящем сообщении определен с учетом только неорганической части состава почвенного раствора по данным водной вытяжки из почвы. Применены значения констант нестойкости химических соединений по [12, 25, 28, 29].

Ассоциаты с высокой нестойкостью в расчет не принимали. В почвенном растворе органическое вещество образует протонные комплексы с катионами солей [17]. Однако процесс образования указанных комплексов имеет значение при большом содержании органического вещества в почве на фоне дополнительных условий формирования его комплексов с катионами солей. В настоящем сообщении рассмотрены почвы, для которых значимость комплексов органического вещества с катионами солей имеет подчиненное значение по отношению к другим явлениям в почвенном растворе. Если в уравнениях (4) и (5)

учесть наличие в почве органических комплексов, то расчетная концентрация свободных от ассоциации и комплексообразования ионов $Pb^{2+}$ и $Cd^{2+}$ будет меньше, чем при использовании предлагаемой нами модели [34, 37]. Из этого следует вывод об обоснованной с точки зрения термодинамики возможности увеличения вносимых в почву доз фосфогипса. Однако цель работы состоит в поиске предельного размера экологически приемлемой дозы внесения фосфогипса. Поэтому комплексы с органическим веществом не приняты во внимание.

Слева в уравнениях (6)–(21) приведено значение общей концентрации свинца и кадмия в исследуемых растворах в моль(экв)/м$^3$. При увеличении доз фосфогипса в уравнениях (7)–(21) изменяются концентрации главных ионов и, соответственно, свинца и кадмия.

С использованием уравнений (4) и (5) получены следующие расчетные соотношения для исследованных объектов.

Чернозем обыкновенный карбонатный южно-европейской фации слабопромерзающий северной зоны Краснодарского края.

Водная вытяжка до внесения фосфогипса:

$$8.648\times10^{-5} = [Pb^{2+}]\left(1 + 10^7[CO_3^{2-}]/4.7292 + 10^{10}[CO_3^{2-}]^2/7.3247 + 10^4[HCO_3^-]/7.2848 + 10^3[SO_4^{2-}]/3.5060 + 10^2[Cl^-]/2.9001 + 10^8[OH^-]/3.6509 + 10^{11}[OH^-]^2/3.8332\right), \quad (6)$$

$$6.192\times10^{-6} = [Cd^{2+}]\left(1 + 10^5[CO_3^{2-}]/8.5567 + 10^3[HCO_3^-]/6.6308 + 10^3[SO_4^{2-}]/11.3436 + 10^3[Cl^-]/10.7749 + 10^7[OH^-]/10.0556\right). \quad (7)$$

После внесения 10 т/га фосфогипса:

$$9.034\times10^{-5} = [Pb^{2+}]\left(1 + 10^7[CO_3^{2-}]/6.7929 + 10^{10}[CO_3^{2-}]^2/10.5211 + 10^4[HCO_3^-]/8.7308 + 10^3[SO_4^{2-}]/5.0359 + 10^2[Cl^-]/3.4758 + 10^8[OH^-]/4.3755 + 10^{11}[OH^-]^2/5.0293\right), \quad (8)$$

$$6.415\times10^{-6} = [Cd^{2+}]\left(1 + 10^5[CO_3^{2-}]/12.2907 + 10^3[HCO_3^-]/7.9470 + 10^3[SO_4^{2-}]/16.2938 + 10^3[Cl^-]/12.9136 + 10^7[OH^-]/12.0516\right). \quad (9)$$

После внесения 20 т/га фосфогипса:

$$9.420\times10^{-5} = [Pb^{2+}]\left(1 + 10^7[CO_3^{2-}]/7.5404 + 10^{10}[CO_3^{2-}]^2/11.678 + 10^4[HCO_3^-]/9.1986 + 10^3[SO_4^{2-}]/5.5900 + 10^2[Cl^-]/3.6620 + 10^8[OH^-]/4.6100 + 10^{11}[OH^-]^2/5.4387\right), \quad (10)$$

$$6.639\times10^{-6} = [Cd^{2+}]\left(1 + 10^5[CO_3^{2-}]/13.6431 + 10^3[HCO_3^-]/8.3728 + 10^3[SO_4^{2-}]/18.0867 + 10^3[Cl^-]/13.6056 + 10^7[OH^-]/12.6973\right). \quad (11)$$

После внесения 40 т/га фосфогипса:

$$10.192\times10^{-5} = [Pb^{2+}]\left(1 + 10^7[CO_3^{2-}]/8.7857 + 10^{10}[CO_3^{2-}]^2/13.6074 + 10^4[HCO_3^-]/9.9291 + 10^3[SO_4^{2-}]/6.5132 + 10^2[Cl^-]/3.9529 + 10^8[OH^-]/4.9761 + 10^{11}[OH^-]^2/6.1003\right), \quad (12)$$

$$7.085\times10^{-6} = [Cd^{2+}]\left(1 + 10^5[CO_3^{2-}]/15.8962 + 10^3[HCO_3^-]/9.0377 + 10^3[SO_4^{2-}]/21.0736 + 10^3[Cl^-]/14.6861 + 10^7[OH^-]/13.7057\right). \quad (13)$$

Чернозем обыкновенный карбонатный южно-европейской фации слабопромерзающий центральной зоны Ростовской области.

Водная вытяжка до внесения фосфогипса:

$$7.298\times10^{-5} = [Pb^{2+}]\left(1 + 10^7[CO_3^{2-}]/5.7315 + 10^{10}[CO_3^{2-}]^2/8.8770 + 10^4[HCO_3^-]/8.0197 + 10^3[SO_4^{2-}]/4.2490 + 10^2[Cl^-]/3.1927 + 10^8[OH^-]/4.0192 + 10^{11}[OH^-]^2/4.4288\right), \quad (14)$$

$$5.872\times10^{-6} = [Cd^{2+}]\left(1 + 10^5[CO_3^{2-}]/10.3702 + 10^3[HCO_3^-]/7.2997 + 10^3[SO_4^{2-}]/13.7477 + 10^3[Cl^-]/11.8619 + 10^7[OH^-]/11.0700\right). \quad (15)$$

После внесения 10 т/га фосфогипса:

$$7.743\times10^{-5} = [Pb^{2+}]\left(1 + 10^7[CO_3^{2-}]/6.8524 + 10^{10}[CO_3^{2-}]^2/10.6132 + 10^4[HCO_3^-]/8.7689 + 10^3[SO_4^{2-}]/5.0800 + 10^2[Cl^-]/3.4910 + 10^8[OH^-]/4.3946 + 10^{11}[OH^-]^2/5.0635\right), \quad (16)$$

$$6.130\times10^{-6} = [Cd^{2+}]\left(1 + 10^{5}[CO_3^{2-}]/12.3983 + \right.$$
$$+ 10^{3}[HCO_3^{-}]/7.9817 + 10^{3}[SO_4^{2-}]/16.4364 + \quad (17)$$
$$\left. + 10^{3}[Cl^{-}]/12.9700 + 10^{7}[OH^{-}]/12.1042\right).$$

После внесения 20 т/га фосфогипса:

$$8.188\times10^{-5} = [Pb^{2+}]\left(1 + 10^{7}[CO_3^{2-}]/8.9293 + \right.$$
$$+ 10^{10}[CO_3^{2-}]^2/13.8299 + 10^{4}[HCO_3^{-}]/10.0100 + \quad (18)$$
$$+ 10^{3}[SO_4^{2-}]/6.6197 + 10^{2}[Cl^{-}]/3.9850 +$$
$$\left. + 10^{8}[OH^{-}]/5.0166 + 10^{11}[OH^{-}]^2/6.1751\right),$$

$$6.388\times10^{-6} = [Cd^{2+}]\left(1 + 10^{5}[CO_3^{2-}]/16.1560 + \right.$$
$$+ 10^{3}[HCO_3^{-}]/9.1113 + 10^{3}[SO_4^{2-}]/21.4181 + \quad (19)$$
$$\left. + 10^{3}[Cl^{-}]/14.8056 + 10^{7}[OH^{-}]/13.8173\right).$$

После внесения 40 т/га фосфогипса:

$$9.078\times10^{-5} = [Pb^{2+}]\left(1 + 10^{7}[CO_3^{2-}]/10.9027 + \right.$$
$$+ 10^{10}[CO_3^{2-}]^2/16.8864 + 10^{4}[HCO_3^{-}]/11.0609 + \quad (20)$$
$$+ 10^{3}[SO_4^{2-}]/8.0827 + 10^{2}[Cl^{-}]/4.4034 +$$
$$\left. + 10^{8}[OH^{-}]/5.5433 + 10^{11}[OH^{-}]^2/7.1725\right),$$

$$6.906\times10^{-6} = [Cd^{2+}]\left(1 + 10^{5}[CO_3^{2-}]/19.7266 + \right.$$
$$+ 10^{3}[HCO_3^{-}]/10.0679 + 10^{3}[SO_4^{2-}]/26.1517 + \quad (21)$$
$$\left. + 10^{3}[Cl^{-}]/16.3601 + 10^{7}[OH^{-}]/15.2680\right).$$

Можно рассмотреть термодинамическое состояние потенциально-опасного ТМ в почве как микроэлемента. Микроэлемент в почвенном растворе и водной вытяжке можно охарактеризовать с помощью коэффициента ассоциации микроэлемента $k_{as(МЭ)}$ [5], который показывает степень связывания ионов потенциально-опасного ТМ в ассоциаты и комплексы с главными ионами почвенного раствора.

В последнем варианте модели ТМ уравнения (4) и (5) можно записать в общем виде

$$C_{(МЭ)} = (1 + k_{as(МЭ)})[C_{(МЭ)}], \quad (22)$$

где $C_{(МЭ)}$ – общая концентрация микроэлемента в растворе, $[C_{(МЭ)}]$ – равновесная концентрация свободных ионов микроэлемента.

Для расчета коэффициентов ассоциации свинца и кадмия применяли уравнения:

$$k_{as(Pb)} = [CO_3^{2-}](K(PbCO_3))^{-1} +$$
$$+ [CO_3^{2-}]^2\left(K\left(Pb(CO_3)_2\right)\right)^{-1} +$$
$$+ [HCO_3^{-}](K(PbHCO_3))^{-1} + \quad (23)$$
$$+ [SO_4^{2-}](K(PbSO_4))^{-1} + [Cl^{-}](K(PbCl))^{-1} +$$
$$+ [OH^{-}](K(PbOH))^{-1} + [OH^{-}]^2\left(K\left(Pb(OH)_2\right)\right)^{-1},$$

$$k_{as(Cd)} = [CO_3^{2-}](K(CdCO_3))^{-1} +$$
$$+ [HCO_3^{-}](K(CdHCO_3))^{-1} +$$
$$+ [SO_4^{2-}](K(CdSO_4))^{-1} + \quad (24)$$
$$+ [Cl^{-}](K(CdCl))^{-1} + [OH^{-}](K(CdOH))^{-1}.$$

Смысловая нагрузка термина “коэффициент ассоциации $k_{as}$” детально рассмотрена в нашей более ранней работе [5], в развитие современных представлений о термодинамике электролитов, поверхностных вод [11], объективных данных экспериментов *in vitro* [10] и *in situ* [26].

Применяя коэффициенты ассоциации, можно вычислять мольные доли свободных ($v_{своб}$) и связанных ($v_{связ}$) ионов микроэлемента (ТМ)

$$v_{своб} = 1/(1 + k_{as(МЭ)}) \times 100, \%,$$
$$v_{связ} = 100 - v_{своб}. \quad (25)$$

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При внесении в почвы нейтрализованного фосфогипса pH водных вытяжек по мере возрастания доз уменьшается на 0.23–0.26 единиц, класс вод почвенного раствора изменяется на сульфатный.

Для чернозема обыкновенного карбонатного южно-европейской фации слабопромерзающего центральной зоны Ростовской обл., так и для аналогичной почвы северной зоны Краснодарского края до и после внесения фосфогипса характерно соотношение катионов в вытяжках Ca > Mg > Na (кальциевая группа вод). Почвенные растворы исходных почв являются хлоридно-кальциевыми. После внесения фосфогипса почвенные растворы становятся сульфатно-кальциевыми.

Термодинамические свойства почвенных растворов зависят от ассоциации в них главных ионов. В результате ассоциации ионов значительно уменьшаются концентрация их свободных форм [16] и ионная сила раствора (μ). При этом коэффициенты активности однозарядных ($y'$) и двухзарядных ($y''$) ионов возрастают. В результате изменяются концентрационные константы нестойкости ассоциатов и комплексов в почвенном растворе.

**Таблица 1.** Равновесная концентрация, моль(экв)/м$^3$ (над чертой) и мольная доля, % (под чертой) свободной формы главных ионов в растворах

| Вариант опыта, внесено фосфогипса, т/га | Эффективная ионная сила, μ* | Коэффициент активности ионов $y'/y''$ | $[Ca^{2+}]$ | $[Mg^{2+}]$ | $[Na^+]$ | $[SO_4^{2-}]$ | $[Cl^-]$ | $[CO_3^{2-}]_A$, $\times10^{-4}$ | $[HCO_3^-]_A$, $\times10^{-2}$ | $[OH^-]$, $\times10^{-5}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $\times10^{-1}$ | | | | | | | |
| **Краснодарский край** | | | | | | | | | | |
| Исходная почва | 0.001814 | 0.9537<br>0.8272 | 0.343<br>98.00 | 0.0986<br>98.60 | 0.01199<br>99.92 | 0.0806<br>93.72 | 0.30<br>100.00 | 1.079<br>72.32 | 4.081<br>99.39 | 8.141 |
| 10 | 0.007702 | 0.9115<br>0.6902 | 1.627<br>85.63 | 0.380<br>84.44 | 0.01292<br>99.38 | 1.672<br>83.39 | 0.30<br>100.00 | 0.454<br>37.30 | 3.648<br>97.64 | 5.759 |
| 20 | 0.01036 | 0.8997<br>0.6551 | 2.277<br>82.80 | 0.4065<br>81.30 | 0.01292<br>99.38 | 2.324<br>80.69 | 0.35<br>100.00 | 0.296<br>33.45 | 3.265<br>97.00 | 4.292 |
| 40 | 0.01715 | 0.8826<br>0.6069 | 3.518<br>78.18 | 0.6111<br>81.48 | 0.01289<br>99.15 | 3.818<br>77.52 | 0.30<br>100.00 | 0.309<br>35.23 | 3.235<br>96.11 | 4.833 |
| **Ростовская обл.** | | | | | | | | | | |
| Исходная почва | 0.004354 | 0.9310<br>0.7514 | 0.704<br>93.87 | 0.514<br>93.45 | 0.2010<br>100.00 | 0.505<br>87.07 | 1.202<br>100.00 | 1.079<br>42.33 | 4.024<br>98.51 | 11.509 |
| 10 | 0.007914 | 0.9104<br>0.6872 | 1.357<br>93.59 | 0.977<br>93.05 | 0.2604<br>99.77 | 0.655<br>80.86 | 3.00<br>100.00 | 0.637<br>31.46 | 3.989<br>97.41 | 8.7245 |
| 20 | 0.01575 | 0.8808<br>0.6020 | 3.030<br>83.01 | 1.223<br>81.53 | 0.2875<br>99.14 | 2.7155<br>75.43 | 3.00<br>100.00 | 0.395<br>25.94 | 3.213<br>95.80 | 7.499 |
| 40 | 0.02416 | 0.8591<br>0.5448 | 4.804<br>79.40 | 1.786<br>77.65 | 0.2984<br>98.81 | 4.220<br>70.80 | 4.40<br>100.00 | 0.379<br>21.76 | 3.509<br>94.20 | 7.344 |

**Таблица 2.** Содержание валовой и водорастворимой форм свинца и кадмия в почвах, мг/кг

| Вариант опыта, внесено фосфогипса, т/га | $Pb^{2+}$ | | | $Cd^{2+}$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | валовой – А | растворимый – Б | массовая доля Б, % от А | валовой – А | растворимый – Б | массовая доля Б, % от А |
| Краснодарский край | | | | | | |
| Исходная почва | 20.0 | 0.8960 | 5.60 | 0.240 | 0.0348 | 14.500 |
| 10 | 20.2127 | 0.9356 | 4.63 | 0.2505 | 0.03605 | 14.392 |
| 20 | 20.4254 | 0.9752 | 4.77 | 0.2610 | 0.0373 | 14.296 |
| 40 | 20.8509 | 1.0544 | 5.06 | 0.2819 | 0.0398 | 14.123 |
| Ростовская обл. | | | | | | |
| Исходная почва | 18.0 | 0.7560 | 4.20 | 0.220 | 0.0308 | 14.000 |
| 10 | 18.2463 | 0.8021 | 4.40 | 0.2321 | 0.03225 | 13.892 |
| 20 | 18.4926 | 0.8482 | 4.59 | 0.2443 | 0.0337 | 13.795 |
| 40 | 18.9852 | 0.9404 | 4.95 | 0.2686 | 0.0366 | 13.626 |

Расчет форм существования главных ионов в растворах (табл. 1) показывает, что в бескарбонатных слабощелочных черноземах катионы в значительно меньшей степени связаны в ассоциаты, чем в солонцовых почвах, изученных нами ранее [6]. Тогда как в рассматриваемых почвах мольные доли ассоциатов кальция и магния близки между собой и составляют от 2.0 до 6.1% ($Ca^{2+}$) и от 1.4 до 6.6% ($Mg^{2+}$), в карбонатных солонцах эти доли больше и составляют, соответственно, 13.1–19.2% и 15.7–23.5%.

Степень связывания в ассоциаты анионов в черноземе значительно выше, чем у катионов. В частности, мольная доля ассоциатов карбонатных ионов составляет от 27.7 до 57.7% (в солонцах 31.0–38.6%), ассоциатов сульфатных ионов 6.3–12.9% (в солонцах 5.6–7.9%). Очевидно, что в отношении ассоциатов карбонатных и сульфатных ионов черноземы и солонцы каштановые довольно близки.

Для кальция и магния мольные доли ассоциатов в почвенном растворе чернозема с увеличением дозы фосфогипса возрастают до 21.8–20.6% ($Ca^{2+}$) и 18.5–22.4% ($Mg^{2+}$). Доли карбонатных ассоциатов возрастают до 64.7–78.2%, сульфатных до 22.5–29.2%.

Почвы содержат кроме главных ионов еще и различные микроэлементы. Известно, что среди них имеются ТМ, которые являются потенциально-опасными для здоровья. Такими металлами являются свинец и кадмий [27, 32, 35, 36]. Фоновое содержание их валовых форм составляет 20 и 0.24 мг/кг почвы. Валовое содержание свинца в почвах в условиях агрокультуры составляет от 0.1 до 20 мг/кг, кадмия от 0.1 до 1 мг/кг [13]. Согласно имеющимся данным, при расчете форм существования ионов $Pb^{2+}$ и $Cd^{2+}$ в почве валовое содержание $Pb^{2+}$ принято равным 18–20 мг/кг, $Cd^{2+}$ – 0.22–0.24 мг/кг почвы (табл. 2).

Свинец легко химически реагирует с главными ионами почвенного раствора ($CO_3^{2-}$, $SO_4^{2-}$, $OH^-$). При этом образуются труднорастворимые карбонаты, сульфаты и гидроксиды.

Валовое содержание свинца и кадмия, а также их водорастворимых форм в исходных почвах принято методом подобия на основании данных [1, 5, 13] применительно к свойствам изучаемых черноземов. Содержание водорастворимых форм металлов свинца и кадмия принимали по верхнему пределу диапазона изменчивости показателя. Это позволяет выполнить экологически содержательный расчет дозы вносимого в нее фосфогипса. Мольные доли его свободных и связанных в ассоциаты ионов являются универсальной характеристикой термодинамического состояния микроэлемента в почвенном растворе. Исходя из изложенных соображений для адекватного представления модели термодинамического состояния почвенного раствора необходимо аналитически определить количественный состав главных ионов раствора, а концентрацию микроэлементов, например, свинца и кадмия, можно с достаточной степенью корректности принять исходя из имеющихся литературных данных. Нами в расчетах использованы данные, которые относятся к водным вытяжкам. При характеристике почвы по сравнению с данными почвенного раствора их полагают относительно менее репрезентативными. С точки зрения гидрохимии, водная вытяжка – разбавленный почвенный раствор, хотя по поводу такого обобщения имеются известные специальные оговорки. По этой причине имеет хождение термин “естественный почвенный раствор”, применяемый для демонстрации приверженности исследователя к изучению ненарушенной электролитической

системы. В действительности, и этот извлеченный из почвы, например, методом вытеснения, раствор не отражает в полной мере состав жидкой фазы почвы, поскольку в процессе извлечения из исходной системы утрачивает специфические взаимодействия с нею и, следовательно, несет только часть информации о свойствах исходного объекта. На этом основании полагаем, что применяемый нами расчетно-аналитический метод характеристики жидкой фазы почв, хотя и не полностью эмпирический, но, базируясь на фундаментальных химических представлениях, решает задачи почвоведения, которые в принципе не поддаются прямому экспериментальному решению. В некоторых случаях такое решение и не требуется в силу большей необходимости в объяснении явления и его следствий, чем собственно экспериментальном наблюдении доступной части этих следствий.

Самое незначительное уменьшение pH среды резко увеличивает растворимость карбонатов и гидроксидов свинца. Так, при pH 6.5 растворимость гидроксидов свинца в чистых водных растворах составляет около 100 мкг $Pb^{2+}$/л [11]. Если учесть влияние на состояние свинца других факторов, имеющих место в почвенных растворах, таких как гидролиз, комплексообразование с органическим веществом, адсорбция на взвешенных частицах почвы и другие явления, то можно показать, что растворимость соединений свинца *in situ* может быть выше, чем это показано в предложенных нами моделях. Соответственно, можно в будущем уточнить модель таким образом, чтобы ее аппроксимирующая способность стала выше. С этой целью в рассматриваемом приближении модели нами учтена зависимость растворимости свинца от pH, а также значения pH нейтрализованного фосфогипса (5.0–5.3). В расчет приняты массовые доли водорастворимых форм свинца 5.6% от его валового содержания (чернозем, Краснодарский край), 4.2% (чернозем, Ростовская обл.).

Соединения кадмия в почве имеют гораздо более высокую растворимость, чем соединения свинца. Кроме того, растворимость кадмия меньше зависит от pH раствора. Поэтому массовая доля водорастворимого кадмия в рассматриваемом приближении модели нами принята равной 14.5 и 14.0% соответственно.

В варианте расчета для чернозема Ростовской обл. учитывали относительно более северное местоположение почвы.

При внесении в почвы фосфогипса содержание валовой и водорастворимой форм свинца и кадмия в них увеличивается при возрастании доз. Оно наибольшее при дозе 40 т/га. Для свинца увеличение в среднем составляет 4.9 и 4.2%, для кадмия – 19.8 и 16.6%. Следовательно, скорость относительного увеличения содержания валового кадмия в черноземе при внесении в него фосфогипса в четыре раза больше скорости увеличения валового содержания свинца. Наоборот, скорость относительного увеличения количества водорастворимых форм свинца в 1.26 раза больше скорости увеличения количества кадмия.

Коэффициент ассоциации ионов свинца составляет 25.193 (чернозем, Краснодарский край) и 31.207 (чернозем, Ростовская обл.).

Основная часть связанных ионов $Pb^{2+}$ находится в составе гидроксокомплексов $PbOH^+$ и $Pb(OH)_2^0$. Карбонатные $PbCO_3^0 + Pb(CO_3)_2^{2-}$ и гидрокарбонатные $PbHCO_3^+$ ассоциаты в меньшинстве – их в 9.8–15.2 раза меньше, чем гидроксокомплексов.

Активность ионов свинца в исходных растворах ниже его равновесной концентрации на 17.7 (чернозем, Краснодарский край) и 24.9% (чернозем, Ростовская обл.).

При дозе фосфогипса 40 т/га коэффициент ассоциации ионов свинца уменьшается в 2.2 раза, активность свободных ионов увеличивается на 60.39 (чернозем, Краснодарский край) и 57.1% (чернозем, Ростовская обл.). Мольные доли гидроксомплексов и карбонатных ассоциатов уменьшаются соответственно на 3.7–4.1 и 3.6–5.7%, сульфатных ассоциатов – возрастают на 3.9–4.8%. Активность свободных ионов увеличивается и становится меньше их общей концентрации на 95.6%.

Коэффициент ассоциации $Cd^{2+}$, который составляет 0.919 и 1.243, существенно меньше коэффициента ассоциации $Pb^{2+}$, в среднем в 26 раз. В наибольшей степени ионы кадмия связаны в виде гидроксокомплексов $CdOH^+$ (мольная доля 42.2–46.4%). Меньше степень связывания ионов кадмия в гидрокарбонатные $CdHCO_3^+$ (3.2%) или хлоридные ассоциаты $CdCl^+$ (4.5%). Мольная доля активной концентрации свободных ионов кадмия составляет 38.3%, что больше, чем ионов свинца, в 13.96 раза.

При внесении фосфогипса коэффициент ассоциации кадмия уменьшается в 1.43 раза, свинца – в 2.2 раза.

После максимальной дозы фосфогипса в почвенных растворах среди соединений $Cd^{2+}$ преобладают гидроксокомплексы (23.4%), затем сульфатные ассоциаты (9.8%).

При дозе фосфогипса 20 т/га мольная доля свободного кадмия возрастает на 13.1%, доля активной концентрации уменьшается на 2.0%. После однократного мелиоративного внесения фосфогипса в каштановые почвы получено улучшение агрофизических свойств почвы, уменьшение количества поглощенного натрия, повышение

урожайности сельскохозяйственных культур на 15–35% в течение 30 лет после внесения фосфогипса, качество сельскохозяйственной продукции в отношении загрязнения ТМ установлено на уровне немелиорированных аналогов [19, 22, 26].

При внесении фосфогипса в чернозем обыкновенный в порядке утилизации методом рассредоточения в биосфере в почве на глубине 30–60 см установлена высокая степень пассивирования загрязнений. Аналитическое содержание ТМ в почве после внесения фосфогипса в течение девяти лет после закладки стационарного полевого эксперимента ниже ПДК, находится на уровне содержания ТМ в почве контрольного варианта. Несмотря на распространенную точку зрения об отсутствии в черноземе обыкновенном карбонатном южно-европейской фации слабопромерзающем северной зоны Краснодарского края морфологических и физико-химических признаков потребности в химической мелиорации, в течение наблюдений получена прибавка урожайности сельскохозяйственных культур на 20–30% в вариантах эксперимента, где был внесен фосфогипс, по сравнению с контрольным вариантом стандартной агротехнологии. Результат обусловлен тем, что внесение фосфогипса было выполнено во внутренний слой почвы, который был при этом взрыхлен. Это обеспечило обогащение почвы фосфором, содержащимся в фосфогипсе, увеличение подвижности питательных элементов почвы за счет уменьшения ее pH, улучшение структуры почвы за счет сульфатного разрыхления элементов механической композиции, улучшение условий развития ризосферы [19].

Следовательно, эффект рециклинга фосфогипса как отхода химического производства имеет место не только в подлежащих мелиорации почвах, но является существенным также в случае его утилизации в черноземах. В этом случае важной составляющей экономического эффекта рециклинга является относительно небольшая дальность доставки фосфогипса к месту внесения, поскольку на юге России химические предприятия производства фосфорных удобрений расположены в зоне черноземов.

Установлено, что как при мелиорации почвы фосфогипсом, так и при его утилизации, в почве, не имеющей отчетливых морфологических и физико-химических признаков потребности в химической мелиорации, свинец и кадмий, вносимые в почву с фосфогипсом, не представляют опасности для почв и экосистем [8]. Рециклинг фосфогипса в черноземе обыкновенном карбонатном южно-европейской фации слабопромерзающем юга России позволяет утилизировать поллютант, увеличить плодородие почвы, обеспечить экологическую устойчивость ландшафта и достичь реакреационного эффекта улучшения качества жизни населения [3, 19].

Разработано техническое решение устройства для внесения вещества во внутренний слой почвы в процессе роторного рыхления ее внутренних слоев, которое может быть использовано в качестве основы программы экологического рециклинга загрязнений во внутренних слоях почвы [9].

## ВЫВОДЫ

1. Эквивалентные концентрации катионов кальция, магния и натрия показывают, что как для чернозема обыкновенного карбонатного южно-европейской фации слабопромерзающего центральной зоны Ростовской обл., так и для аналогичной почвы северной зоны Краснодарского края до и после внесения фосфогипса характерно соотношение катионов в вытяжках Ca > Mg > Na (кальциевая группа вод). Почвенные растворы исходных почв являются хлоридно-кальциевыми. После внесения фосфогипса почвенные растворы становятся сульфатно-кальциевыми.

2. Степень связывания в ассоциаты анионов в черноземе значительно выше, чем у катионов. Мольная доля ассоциатов карбонатных ионов составляет от 27.7 до 57.7%, ассоциатов сульфатных ионов 6.3–12.9%. Присутствие фосфогипса в почве обусловливает увеличение в почвенном растворе доли ассоциатов как у катионов, так и анионов. Для кальция и магния мольные доли ассоциатов в почвенном растворе чернозема с увеличение дозы фосфогипса возрастают до 21.8–20.6% ($Ca^{2+}$) и 18.5–22.4% ($Mg^{2+}$). Доли карбонатных ассоциатов возрастают до 64.7–78.2%, сульфатных до 22.5–29.2%.

3. При внесении в чернозем фосфогипса содержание валовой и водорастворимой форм свинца и кадмия в почве увеличивается согласно возрастанию доз внесения, наибольшее при дозе 40 т/га, для свинца, соответственно, 4.9 и 4.2%, для кадмия –19.8 и 16.6%. Скорость относительного увеличения валовового содержания кадмия в черноземе при внесении в него фосфогипса в 4 раза больше аналогичного показателя для свинца. Скорость относительного увеличения количества водорастворимых форм свинца в 1.26 раза больше скорости возрастания количества кадмия.

4. Согласно расчету равновесных концентраций и мольных долей форм существования ионов свинца в растворах исходных почв степень связывания свинца в ассоциаты и гидроксокомплексы высокая. Коэффициент ассоциации ионов свинца составляет 25.193 (чернозем, Краснодарский край) и 31.207 (чернозем, Ростовская обл.). Основная часть связанных ионов $Pb^{2+}$ находится в составе гидроксокомплексов $PbOH^+$ и $Pb(OH)_2^0$,

карбонатных $PbCO_3^0$ + $Pb(CO_3)_2^{2-}$ и гидрокарбонатных $PbHCO_3^+$ ассоциатов меньше в 9.8–15.2 раза, чем гидроксокомплексов.

5. В результате ассоциации ионов под действием ионной силы раствора активность ионов свинца в исходных растворах меньше его равновесной концентрации на 17.7 (чернозем, Краснодарский край) и 24.9% (чернозем, Ростовская обл.).

6. При дозе фосфогипса 40 т/га коэффициент ассоциации ионов свинца понижается в 2.2 раза, активность свободных ионов увеличивается на 60.39 (чернозем, Краснодарский край) и 57.07% (чернозем, Ростовская обл.). Мольные доли гидроксомплексов и карбонатных ассоциатов уменьшаются соответственно на 3.7–4.2 и 3.6–5.8%, сульфатных ассоциатов – возрастают на 3.0–4.8%. Активность свободных ионов увеличивается и становится меньше их общей концентрации в среднем на 95.6%.

7. Внесение нейтрализованного фосфогипса Белореченского химкомбината в незагрязненный тяжелыми металлами чернозем обыкновенный экологически допустимо в отношении свинца и кадмия, поскольку, несмотря на возрастание их валового содержания в почвах при дозе внесения фосфогипса до 40 т/га на 4.3–5.5% ($Pb^{2+}$) и 17.5–22.1% ($Cd^{2+}$) концентрация не достигает величины ПДК (32.0 и 3.0 мг/кг соответственно).

8. Контроль содержания вредных металлов в почвах после внесения фосфогипса следует осуществлять в отношении кадмия ввиду быстрого увеличения его концентрации при повышении дозы внесения фосфогипса.

9. С учетом кислотности фосфогипса после его нейтрализации (pH 5.0–5.3), вариабельности природных условий (влажность, температура почвы), вероятной при современных технических средствах неравномерности внесения мелиоранта в почву, рекомендуемая доза внесения фосфогипса на черноземах не должна превышать 20 т/га. В таком случае валовое содержание свинца и кадмия возрастает в среднем соответственно на 2.4 и 9.9%, общая концентрация – на 10.6 и 8.3% Мольная доля активной концентрации свинца увеличивается на 1.9%, а кадмия – уменьшается на 1.2% по сравнению с исходной почвой.

10. Рециклинг фосфогипса в черноземе обыкновенном карбонатном южно-европейской фации слабопромерзающем юга России позволяет утилизировать поллютант, увеличить плодородие почвы, обеспечить экологическую устойчивость ландшафта и получить рекреационный эффект улучшения качества жизни населения. Необходимо принятие превентивных мер коррекции и замены химических технологий производства фосфорных удобрений с целью ликвидации предпосылок их воздействия на ландшафт при сосредоточенном размещении отходов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Алексеев Ю.В.* Тяжелые металлы в почвах и растениях. Л.: Агропромиздат, 1987. 142 с.
2. *Бакоев С.Ю., Ендовицкий А.П., Калиниченко В.П., Иваненко А.А.* Компьютерная программа ION-2 для расчета ассоциат-ионного равновесия в почвенном растворе // Плодородие. 2009. № 6. С. 22–23.
3. *Бакоев С.Ю., Мищенко Н.А., Ендовицкий А.П., Калиниченко В.П.* Термодинамическое обоснование рециклинга фосфогипса в черноземе // Плодородие. 2010. № 1. С. 11–13.
4. *Ендовицкий А.П., Калиниченко В.П., Бакоев С.Ю., Иваненко А.А., Суковатов В.А., Радевич Е.В.* Программа для ЭВМ “ION-2”. Свидетельство о государственной регистрации: Федеральная служба по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам. 27.04.2009.
5. *Ендовицкий А.П., Калиниченко В.П., Ильин В.Б., Иваненко А.А.* Коэффициенты ассоциации и активность ионов кадмия и свинца в почвенных растворах // Почвоведение. 2009. № 2. С. 218–225.
6. *Ендовицкий А.П., Калиниченко В.П., Ильин В.Б., Иваненко А.А.* Термодинамическое состояние кадмия и свинца в почвах каштаново-солонцового комплекса // Агрохимия. 2008. № 9. С. 59–65.
7. *Ильин В.Б.* Тяжелые металлы в системе почва–растение. Новосибирск: Наука, 1991. 150 с.
8. *Ильина Л.П., Суковатов В.А., Черненко В.В., Калиниченко В.П.* Перспективные способы мелиорации комплексных солонцовых почв юго-востока Ростовской области // Вестник южного научного центра РАН. 2008. Т. 4. № 2. С. 69–77.
9. *Калиниченко В.П.* Патент на изобретение RU № 2387115 C2. Устройство для внесения вещества при ротационном внутрипочвенном рыхлении. Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 27 апреля 2010 г. Патентообладатель ИППЮР. Заявка № 2008124500/12(029710) от 16.06.2008. Опубликована 27.04.2010. Бюл. № 12. 6 с.
10. *Лернер Л.А., Любимова И.Н., Кахнович З.Н., Грачев А.А.* Атомно-абсорбционное определение Sr в фосфогипсах и почвах в модельных опытах для оценки возможности загрязнения почв // Почвоведение. 1984. № 2. С. 142–148.
11. *Линник П.Н., Набиванец Б.И.* Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометеоиздат, 1986. 269 с.
12. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. 480 с.
13. *Любимова И.Н., Борисочкина Т.И.* Влияние потенциально-опасных химических элементов, содержащихся в фосфогипсе, на окружающую среду. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева РАСХН, 2007. 45 с.
14. *Минеев В.Г.* Химизация земледелия и природная сфера. М.: Агропромиздат, 1990. 287 с.

15. *Минкин М.Б., Ендовицкий А.П., Калиниченко В.П.* Карбонатно-кальциевое равновесие в почвенных растворах. М.: МСХА, 1995. 210 с.

16. *Минкин М.Б., Ендовицкий А.П., Левченко В.М.* Ассоциация ионов в почвенных растворах // Почвоведение. 1977. № 2. С. 49–58.

17. *Минкин М.Б., Камынина Л.М., Манахина А.А., Ендовицкий А.П.* Влияние органического вещества на карбонатно-кальциевое равновесие в водных вытяжках из солончаковатых солонцов // Изв. Северо-Кавказского научного центра высшей школы. 1979. № 4. С. 90–94.

18. *Минкина Т.М., Пинский Д.Л., Самохин А.П., Статовой А.А.* Поглощение меди, цинка и свинца черноземом обыкновенным при моно- и полиэлементном загрязнении // Агрохимия. 2005. № 8. С. 58–64.

19. *Мищенко Н.А., Громыко Е.В., Калиниченко В.П., Черненко В.В., Ларин С.В.* Эколого-рекреационный рециклинг фосфогипса в черноземе на примере Краснодарского края // Плодородие. 2009. № 6. С. 25–26.

20. *Овчаренко М.М., Шильникова Н.А., Полякова Д.К., Графская Г.А., Иванов А.В., Сопильняк Н.К.* Влияние известкования и кислотности почвы на поступление в растения тяжелых металлов // Агрохимия. 1996. № 1. С. 74–84.

21. *Потатуева Ю.А., Сидоренкова Н.К., Прищеп Е.Г.* Агроэкологическое значение примесей тяжелых металлов и токсичных элементов в удобрениях // Агрохимия. 2002. № 1. С. 85–95.

22. *Радевич Е.В., Калиниченко В.П.* Свойства темно-каштановых почв солонцового комплекса при химической мелиорации фосфогипсом // Плодородие. 2010. № 3. С. 29–30.

23. Рекомендации по использованию фосфогипса для мелиорации солонцов / Под ред. И.Н. Любимовой. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева РАСХН, 2006. 46 с.

24. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. А.Д. Семенова. Л.: Гидрометеоиздат, 1977. 541 с.

25. *Спозито Г.* Термодинамика почвенных растворов. М.: Гидрометеоиздат, 1984. 240 с.

26. *Суковатов В.А., Черненко В.В., Калиниченко В.П.* Свойства солонцовых почв при различных способах мелиорации // Плодородие. 2008. № 5 (44). С. 33–35.

27. *Adriano D.C.* Trace elements in terrestrial environments. New York, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2001. 868 p.

28. *Bjerrum J., Schwarzenbach G., Sillen L.G.* Stability constants of metal-ion complexes with solubility products of inorganic substances. Part II. Inorganic ligands. London: The chemical society, 1958. 131 p.

29. *Davies C.W.* Ion association. London: Butterworths Sci. Publ., 1962. 190 p.

30. *Fengxiang X. Han, Arieh S.* Biogeochemistry of trace elements in Arid environments // Environmental pollution. 2007. V. 13. 366 p.

31. *Gray Colin W., McLaren Ronald G., Robert Ants H.C., Condron Leo M. et al.* Fractionation of soil cadmium from some New Zealand soils // Commun. Soil Sci. end Plant Anal. 2000. V. 31. № 9–10. P. 1261–1273.

32. Heavy metals in Soils / Ed. B.J.Y. Alloway. New York: Wiley and Sons, 1990. 332 p.

33. *Manceau A., Marcus M.A., Tamura N.* Quantative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques // Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Washington, DC, 2002. V. 49. P. 341–428.

34. *Minkina T., Samokhin A., Nazarenko O.* Influence of soil contamination by heavy metals on organic matter // Man and soil at the third millennium. Proceedings of third Internat. Congress of the ESSC. Valencia (Spain), 2002. V. 2. P. 1859–1865.

35. *Rooney C.P., Laren R.G., Condron L.M.* Control of lead solubility in soil contaminated with lead shot // Proceedings of extended abstracts. 7th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements. Uppsala. Sweden, 2003. V. 1. P. 116–117.

36. *Sparks D.L.* Environmental soil chemistry. Second Edition. Academic press, USA, 2003. 352 p.

37. *Stanton S.* Direct and indirect effects of organic matter on metal immobilization in soil // Soil-Mineral Organic Matter-Microorganism Interaction and Ecosystem Health. Third International Symposium of the Working Group MO. Naples-Capri (Italy), 2000. P. 41.

*ПОЧВОВЕДЕНИЕ, 2014, № 3, с. 351–363*

## ДЕГРАДАЦИЯ, ВОССТАНОВЛЕНИЕ И ОХРАНА ПОЧВ

*УДК 631.48*

# МНОГОЛЕТНЯЯ ДИНАМИКА АНТРОПОГЕННОГО ЗАСОЛЕНИЯ ПОЧВ МОСКВЫ (НА ПРИМЕРЕ ВОСТОЧНОГО ОКРУГА)*

**© 2014 г. Е. М. Никифорова, Н. С. Касимов, Н. Е. Кошелева**

*Географический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы*

Поступила в редакцию 31.01.2013 г.

Изучена многолетняя (1989–2010 гг.) и сезонная динамика антропогенного засоления почв Восточного административного округа Москвы в связи с применением противогололедных смесей. Рассмотрен химический состав смесей, содержание и особенности распределения легкорастворимых солей в снеговых водах и почвах различных функциональных зон. Составлены карты засоления почвенного покрова округа на 1989, 2005 и 2010 гг. наблюдений и результирующая карта степени деградации почв. Отмечено расширение площадей аномалий солей на территории округа за 21-летний период наблюдений, которое сопровождалось усилением их контрастности – средняя сумма солей увеличилась в 3.2 раза. Максимальное содержание солей в почвах выявлено в весенний период вблизи крупных автомагистралей.

*Ключевые слова:* антропогенное засоление, динамика, городские почвы, противогололедные реагенты, легкорастворимые соли, деградация почв.

**DOI:** 10.7868/S0032180X1403006X

## ВВЕДЕНИЕ

Антропогенный галогенез – накопление легкорастворимых солей и обменного натрия в городских почвах – обусловлен интенсивным использованием противогололедных смесей на автомагистралях, тротуарах и во дворах жилых кварталов в зимнее время. Противогололедные реагенты представляют собой химически очень активные вещества, отрицательно влияющие на здоровье людей, приводящие к порче их одежды и обуви, способствующие коррозии труб, мостов, автомобилей, разрушающие исторические памятники и объекты архитектуры.

Процесс засоления негативно сказывается также на состоянии почвенного покрова и древесных насаждений, приводя к нарушению морфологического строения и химического состава почв, деградации, усыханию и гибели растений [1, 3, 20, 26–31, 33, 35, 39]. В засоленных почвах возрастает подвижность ряда загрязнителей, в частности, тяжелых металлов и их соединений [18, 41], что способствует миграции поллютантов в сопредельные среды [37]. При этом натрий хлорсодержащих смесей вытесняет кальций и магний из ППК почв, разрушая их структуру и усиливая подвижность органического вещества [20, 38].

При изучении засоления городских почв наиболее важным и практически значимым является вопрос об уровнях содержания и особенностях распределения солей в компонентах городского ландшафта после их внесения – образуют ли они вторичные аккумуляции в почвах, как основной депонирующей среде, или полностью вымываются в теплое время года из их профиля? Установлено, что некоторая часть солей, разбрасываемая зимой на дороги и тротуары, выносится весной с талой водой в реки и водоемы, при этом загрязняя их [25, 34, 36], другая часть попадает в городские канализационные стоки и фильтруется на очистных сооружениях, после чего осадок поступает на мусоросжигательные заводы. При его сжигании образуются новые экологически опасные вещества – диоксины, полициклические ароматические углеводороды (**ПАУ**) и некоторые другие токсичные и канцерогенные соединения, которые разносятся ветром по всему городу и попадают в легкие горожан, нанося вред их здоровью [42]. Подтверждением этому являются высокие концентрации ПАУ, обнаруженные в почвах Восточного административного округа (**ВАО**) Москвы [17]. Важный аспект этой проблемы – многолетние тренды антропогенного засоления городских почв противогололедными реагентами – до настоящего времени еще не рассматривался в печати.

Цель данной работы – исследовать многолетнюю и сезонную динамику содержания легкорас-

* Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2012–2013 годы (соглашение 8339).

творимых солей в почвах разных функциональных зон ВАО Москвы, где, как и в других округах столицы, в течение многих лет во все возрастающих объемах применяются противогололедные реагенты [25, 42]. В основу статьи положены результаты почвенно-геохимических исследований антропогенного соленакопления в ВАО за 21-летний (1989–2010 гг.) период наблюдений. Для достижения цели решались следующие задачи:

– определить химический состав противогололедных смесей, уровни содержания и особенности распределения легкорастворимых солей в снеговых водах и почвах разных функциональных зон округа;

– выявить многолетние тренды концентраций ионов-загрязнителей в поверхностном слое почв и составить карты их плотного остатка на территорию округа за отдельные годы наблюдений;

– оценить сезонную динамику распределения солей в профиле почв разных функциональных зон;

– провести зонирование территории округа по степени деградации почв в зависимости от уровня засоления.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Исследуемый район относится к южно-таежным ландшафтам подмосковной Мещеры и представляет собой плоскую зандровую равнину, сложенную водно-ледниковыми песками и супесями с отметками абсолютных высот 150–160 м. Он расположен в краевой части Мещерской слаборасчлененной заболоченной равнины с общим уклоном на юго-восток и неглубокими и широкими флювиогляциальными ложбинами, освоенными современной гидрографической сетью. Район представляет собой низменное водораздельное пространство рек Москва и Клязьма с довольно мощными четвертичными водно-ледниковыми и аллювиальными отложениями, залегающими на глинах и известняках карбона [32].

Под воздействием урбанизации почвенный покров округа весьма сильно изменен. Природные (зональные) дерново-подзолистые, подзолисто-болотные и болотные почвы сохранились лишь в периферийной части округа, а также на отдельных участках крупных лесопарков. На большей части территории распространены специфические антропогенно-преобразованные почвы: урбодерново-подзолистые, урбаноземы, индустриземы, экраноземы и техноземы [24], сформированные на культурном слое мощностью 1–3 м, насыпных, переотложенных и перемешанных грунтах и только в редких случаях – на естественных почвообразующих породах [14]. Местами почвенный покров отсутствует и заменен насыпным грунтом различной мощности с включением большого количества скелетного материала антропогенного происхождения. Значительные площади почв находятся под асфальтобетоном или под жилыми и промышленными постройками.

Антропогенный педогенез наряду с морфологическими изменениями отразился и на физико-химических свойствах городских почв [11, 12, 22], которые по основным показателям уже не соответствуют своим зональным дерново-подзолистым аналогам. В этих почвах доминируют антропогенные свойства и процессы – подщелачивание, увеличение содержания органических веществ и элементов питания, емкости катионного обмена, изменение состава поглощенных катионов, появление засоления, признаков солонцеватости и ряд др., отражающиеся на их основных экологических функциях и приводящие к геохимической трансформации зонального почвообразовательного процесса.

Изучалась южная, наиболее загрязненная часть ВАО с плотной дорожной сетью. Здесь расположены такие крупные автомагистрали как МКАД, ш. Энтузиастов, Свободный просп., ул. Плеханова, Металлургов и др. (рис. 1). Территория включает муниципальные районы: Косино-Ухтомский, Новокосино, Вешняки, Кусково, Новогиреево, Ивановское и Перово, где в 1989, 2005 и 2010 гг. проведены три почвенно-геохимические и две снегомерные съемки.

Снежный покров опробовали в конце февраля – начале марта, в период максимальных влагозапасов, по сетке с шагом 500–700 м [16]. Пробы снега отбирали по всей его глубине пластиковой трубой с площадью поперечного сечения 20 $см^2$. В районе г. Звенигород собраны 5 фоновых проб, на территории ВАО – 10 проб в 2005 г., 51 проба и два образца противогололедных смесей в 2010 г. Пробы снега отбирали в тех же точках на территории округа, что и почвы. После оттаивания при комнатной температуре из снега выделяли две фракции – твердую (взвесь) и жидкую. Анионный состав раствора ($HCO_3^-$, $SO_4^{2-}$, $Cl^-$, $NO_3^-$) определяли методом жидкостной хроматографии, катионный состав ($Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $K^+$, $Na^+$) – атомно-абсорбционным методом с пламенной атомизацией в Эколого-геохимическом центре географического факультета МГУ.

Почвенно-геохимические исследования проводили по общепринятой методике [7, 9, 16]. В июле 1989, 2005 и 2010 гг. отбирали по 47–52 пробы почв из поверхностного (0–15 см) горизонта. Сезонные колебания уровня засоления почв оценивали по данным весенних и осенних наблюдений, проведенных в 2005 г. в разных функциональных зонах округа. По профилю почв пробы отбирали с интервалом 10 см до глубины 50 см. Фоновые почвы изучали на территории Подмосковной Мещеры, в 45–50 км к востоку от города. Физико-химические свойства городских и фоновых почв анали-

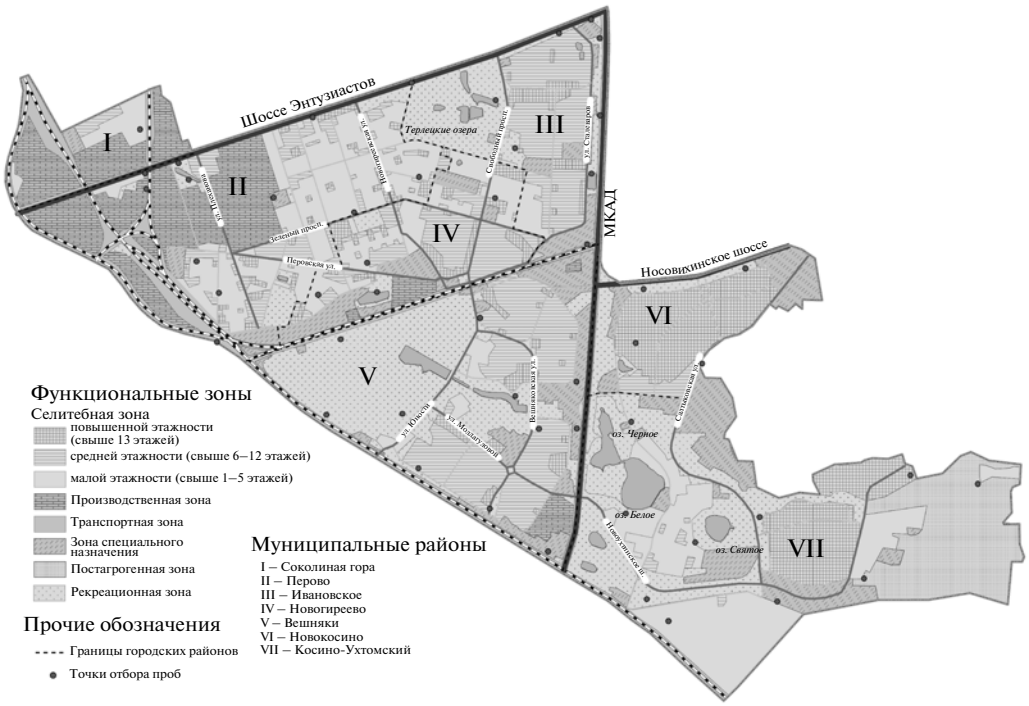



**Рис. 1.** Функциональные зоны, основная транспортная сеть и муниципальные районы территории южной части ВАО Москвы с точками опробования снега и почв (в 1 см 1310 м).

зировали общепринятыми методами [21]. Состав легкорастворимых солей в пробах противогололедных смесей и почв определяли в водной вытяжке (при соотношении 1 : 5).

Функциональное зонирование территории округа и картографирование уровней содержания легкорастворимых солей в почвах выполнено Т.С. Хайбрахмановым в программном пакете ArcGIS 9.0. Карта функциональных зон (рис. 1) составлена по методике [13] на основе космических снимков 2009 г. сверхвысокого разрешения (2.4 м, QuickBird).

Для основных ионов в водной вытяжке рассчитывали коэффициенты накопления $Kc$ = = С гор/С фон, где С гор, С фон – среднее содержание иона в городских и фоновых пробах почв соответственно. В связи с отсутствием классификации городских почв по степени засоления, уровень содержания и характер профильного распределения солей оценивали по классификации, разработанной для природных засоленных почв [5]. В качестве допустимого уровня (порога токсичности) принят предел засоления городских почв, установленный для нормального произрастания древесных насаждений, равный 0.1% плотного остатка. Степень деградации почв от засоления оценивали по методике [15].

## ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОТИВОГОЛОЛЕДНЫХ СМЕСЕЙ

Во многих северных странах с гололедом на дорогах борются с помощью различных по составу химических и механических реагентов [42]. Основными средствами, используемыми в мире для удаления снега и льда с городских магистралей и тротуаров, являются поваренная соль (NaCl), песок и мелкий щебень [25].

При зимней уборке дорог на территории Москвы проводится система превентивных мер: в зависимости от метеопрогноза осадков, еще до выпадения снега дороги обрабатывают жидкими реагентами – 28%-ным раствором хлористого кальция и хлористого натрия [42]. Всего в зимнее время дорожные службы Москвы используют в среднем около 270 тыс. т солевых реагентов на площади в 88 млн м$^2$. С 2011 г. объемы закупок твердых химикатов заметно увеличились и за зиму 2012–2013 гг. составили 450 тыс. т. При этом экологически приемлемый уровень валовой нагрузки по хлорид-иону на природную среду Москвы составляет не более 30–40 тыс. т в год [25]. Если до 1993 г. в городе применялась песчано-солевая смесь с небольшим количеством соли – до 8–10% хлористого натрия [20], то в последнее время – практически чистая поваренная соль с добавлением $CaCl_2$ [19, 25].

В других крупных городах России, в частности, в Петербурге, также используют соль хлористого

**Таблица 1.** Солевой состав противогололедной смеси, применяемой на территории ВАО

| № пробы | Плотный остаток, % | Общая щелочность $HCO_3^-$ | Содержание основных ионов | | | | | | Сумма ионов |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $Cl^-$ | $SO_4^{2-}$ | $Ca^{2+}$ | $Mg^{2+}$ | $Na^+$ | $K^+$ | |
| | | смоль(экв)/кг | | | | | | | |
| Соль-1 | 95.82 | 0.12 | 1643 | 5.82 | 5.11 | 1.03 | 1612 | 0.21 | 3267 |
| Соль-2 | 94.80 | 0.14 | 1603 | 6.10 | 5.09 | 0.87 | 1629 | 0.16 | 3244 |

натрия, песок и специальную смесь "Бионорд", которой очищают тротуары. В эту смесь входят три вида хлористых солей: кальция, магния и натрия. На зиму 2011 г. город закупил 92 тыс. т этой смеси. Соль способна плавить лед и снег вплоть до температуры –21°С, но если она ниже –9...–10°С, эффективность смеси резко падает [33].

В Финляндии ежегодно на дорогах разбрасывают 100 тыс. т соли, которая состоит на 70% из NaCl и на 30% из $CaCl_2$. Смесь перестают вносить, как только температура понижается до –5°С. Применяемая в стране технология разбрасывания твердых абразивных материалов не способна полностью устранить гололед, но песок и каменная крошка резко улучшают сцепление с дорогой, поэтому этот метод, названный фрикционным, получил в стране широкое распространение [42].

В Швеции 10% северных и 61% южных муниципальных образований для борьбы с гололедом используют только соль, в остальных населенных пунктах – смесь песка и соли [40]. В 2004 г. здесь внедрили новый метод борьбы с гололедом, предложенный Торгейром Ваа [40, 42]. Основным его компонентом является мелкий песок, который в пропорции 7 : 3 смешивается с горячей (90–95°С) водой и зимой разбрызгивается на дорогах и улицах. Горячий песок вплавляется в снег и делает поверхность дорог шероховатой. Однако такой обработки дороги при ежедневном трафике около 1500 автомобилей хватает лишь на 3–7 дней.

В других странах Европы практически полностью отказались от химических реагентов для очищения городов ото льда и снега. Так, в Берлине закон разрешает использовать соль только на наиболее опасных участках дорог, так как химикаты наносят слишком очевидный экологический вред городской среде и хозяйству. Мелкий песок пылит, попадает в легкие горожан и не годен к повторному использованию, тогда как гравий и каменная крошка более экономичны и экологичны. Весной крошку собирают с дорог специальными аппаратами и вновь используют. На улицах многих европейских городов, в том числе в Санкт-Петербурге установлены ящики с гравием, чтобы пешеходы сами могли разбрасывать его в случае гололеда [19].

В городах США и Канады ежегодно для очистки дорог расходуется 15 и 5 млн т солей. В основном используется смесь NaCl, $CaCl_2$, KCl и в небольших количествах $MgCl_2$. В большинстве городов Новой Зеландии применяется кальциево-магниевый ацетат, который экологически безопасен из-за отсутствия хлорид-ионов. Однако этот химикат применим только при температуре до –7°С. Популярным средством является также хлорид кальция. Из органических средств наиболее используется мочевина. В городах Японии вообще не применяют никаких антигололедных средств, а только счищают снег с дорог [42].

В научной литературе уделяют все большее внимание негативному влиянию противогололедных смесей на почвы, растения и грунтовые воды и поиску безопасных реагентов. К альтернативным органическим смесям относят муравьинокислый калий (KFo), ацетат калия (KAc) и кальциево-магниевый ацетат (CMA), которые не обладают корродирующими свойствами NaCl. Однако биотестирование этих смесей показало, они значительно более токсичны по отношению к некоторым растениям, в частности к луку (*Allium cepa)*, ряске (*Lemna)*, люминисцирующим бактериям (*Vibrio Fischeri)* и ряду энзимов, чем минеральные соли [35].

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав противогололедных смесей и снежного покрова на территории ВАО. Применяемые в Москве реагенты хлоридной группы не менее чем на 93% состоят из технической поваренной соли [25]. По нашим данным, противогололедные реагенты, используемые на территории округа, также практически полностью образованы поваренной солью, содержание которой достигает 95–96% (табл. 1). Ионы других солей в смесях содержатся в очень незначительных количествах, преобладают сульфаты кальция. Содержание суммы солей в реагентах составляет в среднем 3260 смоль(экв)/кг, среди анионов доминируют хлориды, а среди катионов – ионы натрия.

**Таблица 2.** pH , среднее содержание и сумма основных ионов (мг/л) в снежном покрове подмосковной Мещеры и ВАО Москвы

| Показатель | pH | $HCO_3^-$ | $SO_4^{2-}$ | $Cl^-$ | $NO_3^-$ | $Ca^{2+}$ | $Mg^{2+}$ | $Na^+$ | $K^+$ | $Fe^{3+}$ | $NH_4^+$ | Сумма ионов |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Подмосковная Мещера, фон ($n = 5$) | | | | | | | | | | | | |
| Среднее | 5.6 | **1.80** | 1.74 | 1.55 | 1.36 | **1.40** | 0.13 | 0.74 | 0.30 | 0.18 | 0.30 | 9.50 |
| ВАО Москвы, весна 2005 г. ($n = 10$) | | | | | | | | | | | | |
| Среднее | 6.1 | 2.91 | **3.50** | 2.62 | 1.76 | **2.89** | 0.24 | 0.89 | 0.38 | 0.23 | 0.58 | 16.0 |
| Min | 6.0 | 2.14 | **3.06** | 2.21 | 1.55 | **2.63** | 0.20 | 0.64 | 0.25 | 0.20 | 0.50 | |
| Max | 6.4 | 3.82 | **4.10** | 3.50 | 1.93 | **3.23** | 0.30 | 1.80 | 0.57 | 0.28 | 0.73 | |
| *Kc* | 1.1 | 1.6 | **2.0** | 1.7 | 1.2 | **2.1** | 1.85 | 1.2 | 1.3 | 1.3 | 1.9 | 1.7 |
| ВАО Москвы, весна 2010 г. ($n = 51$) | | | | | | | | | | | | |
| Среднее | 6.2 | 3.60 | 2.23 | **8.03** | 1.56 | **4.10** | 0.14 | **2.84** | 0.54 | – | 0.05 | 19.4 |
| Min | 4.5 | 0 | 0.05 | 0.01 | 0.05 | **0.59** | 0 | 0.1 | 0.05 | | 0.05 | 5.0 |
| Max | 7.6 | 130 (35.5) | 8.67 | 160 | 3.33 | **28.5** | 56 | 56 | 5.22 | | 0.05 | 305 |
| *Kc* | 1.2 | 2.0 | 1.2 | **5.2** | 1.1 | **2.9** | 1.0 | **3.8** | 1.8 | – | – | 2.0 |

Примечание. Здесь и в табл. 3: *n* – число проб. Коэффициент накопления *Kc* рассчитан относительно фоновых содержаний ионов. Жирным шрифтом выделены значения концентраций и коэффициентов *Kc* доминирующих ионов. Прочерк – не определялось.

На урбанизированных территориях снег аккумулирует многие химические элементы и их соединения, загрязняющие атмосферу города, включая противогололедные смеси, поэтому его считают хорошим индикатором общей антропогенной нагрузки на городскую среду [2]. Химический состав снега дает информацию об эмиссии загрязняющих веществ, то есть их выпадении и поступлении на снежный покров в течение холодного периода. Средняя величина pH, состав солей и минерализация снеговых вод в условиях загрязнения ВАО и фоновых ландшафтов приводятся в табл. 2.

Снеговые воды природных ландшафтов Подмосковной Мещеры имеют низкую минерализацию, в среднем составляющую 9.5 мг/л. Среднее содержание хлоридов и ионов натрия в талых водах фоновых участков также очень низкое и составляет 1.55 и 0.74 мг/л соответственно. По преобладающему ионному составу воды относятся к бикарбонатно-кальциевому классу.

Величина pH талого снега на территории округа, по данным 2005 и 2010 гг., изменяется в пределах 4.5–7.6, а средние значения составляют 6.1–6.2. Подщелачивание снежного покрова относительно фоновых территорий составляет 0.5–0.6 единиц. Наиболее высокие значения pH приурочены к промышленным зонам и автомагистралям, что, очевидно, обусловлено поступлением карбонатной строительной пыли [8] и солевыми реагентами. Средняя минерализация талой воды за рассматриваемые годы составляет 16.0 и 19.4 мг/л, что в 1.7 и 2.0 раза превышает фоновые значения. Величина минерализации и концентрации отдельных ионов в снеге ВАО за 5-летний период увеличились в 1.2 раза.

В 2005 г. среди анионов в снеговых водах доминировали сульфаты (*Kc* 2.0), а среди катионов – кальций (*Kc* 2.1). В 2010 г. в талых водах стали преобладать хлориды (*Kc* 5.2), кальций и натрий (*Kc* 3.8 и 2.9 соответственно). Всего за пять лет сульфатно-кальциевый состав снеговых вод в округе сменился на хлоридно-кальциевый и хлоридно-натриевый, что обусловлено высоким и бесконтрольным применением в округе антигололедных солей $CaCl_2$ и NaCl [25]. На юге ВАО встречаются воды сульфатно-кальциевого класса, которые сформировались под воздействием ТЭЦ-22, а близ Новоухтомского ш. и ш. Энтузиастов – нитратно-кальциевого класса, обусловленного воздействием автотранспорта [8].

Полученные данные хорошо согласуются с результатами многолетних (1999–2006 гг.) исследований кислотности и химического состава снега на территории Московского региона [4], согласно которым средние величины pH снега составляют 6.09 для Москвы и 5.63 для Подмосковья, при минерализации 15.9 и 9.40 мг/г соответственно. По ионному составу снеговые воды ВАО Москвы, как и в нашем исследовании, отнесены к хлоридно-кальциевому классу. Зимой 2005 г. средняя минерализация снеговых вод округа была близка к нашим данным (9.4 мг/л) с доминированием в их составе сульфатов.

Накопление хлоридов натрия в снеговых водах Москвы привело к резкому росту их концентрации в поверхностных и грунтовых водах всей гидросети города. Так, концентрация хлорид-ионов в

**Таблица 3.** Величина pH и среднее содержание легкорастворимых солей (смоль(экв)/кг почвы) в поверхностном (0–15 см) слое почв подмосковной Мещеры и ВАО Москвы

| Показатель | pH | $HCO_3^-$ | $SO_4^{2-}$ | $Cl^-$ | $NO_3^-$ | $Ca^{2+}$ | $Mg^{2+}$ | $Na^+$ | $K^+$ | Сумма ионов | Плотный остаток, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Подмосковная Мещера, фон ($n = 5$) | | | | | | | | | | | |
| Среднее | 4.9 | 0.18 | 0.06 | 0.06 | 0.08 | 0.26 | 0.05 | 0.04 | 0.02 | 0.75 | 0.03 |
| ВАО, лето 1989 г. ($n = 47$) | | | | | | | | | | | |
| Среднее | 7.22 | 0.46 | 0.23 | 4.31 | 0.17 | 1.46 | 0.30 | 3.09 | 0.24 | 10.2 | 0.31 |
| Min | 6.05 | 0.19 | 0.10 | 1.08 | 0.07 | 0.21 | 0.13 | 0.15 | 0.10 | 2.99 | 0.098 |
| Max | 8.14 | 1.52 | 0.43 | 12.1 | 0.32 | 3.10 | 0.60 | 11.3 | 0.50 | 28.6 | 0.877 |
| *Cv*, % | 7.8 | 84.6 | 42.1 | 78.9 | 46.9 | 59.2 | 50.0 | 99.2 | 49.0 | 75.6 | 75.1 |
| *Kc* | – | 2.6 | 3.8 | 71.8 | 2.1 | 5.6 | 6.0 | 77.2 | 12.0 | 100.8 | 10.4 |
| ВАО, лето 2005 г. ($n = 50$) | | | | | | | | | | | |
| Среднее | 7.8 | 0.67 | 0.30 | 5.09 | 0.21 | 1.76 | 0.35 | 3.89 | 0.27 | 12.5 | 0.39 |
| Min | 6.4 | 0.23 | 0.12 | 1.31 | 0.10 | 0.25 | 0.17 | 0.80 | 0.12 | 3.54 | 0.116 |
| Max | 8.8 | 2.28 | 0.65 | 14.6 | 0.44 | 5.24 | 0.64 | 13.9 | 0.52 | 35.8 | 1.10 |
| *Cv*, % | 7.8 | 97.7 | 45.9 | 80.0 | 48.9 | 71.6 | 48.3 | 94.5 | 46.4 | 78.3 | 78.2 |
| *Kc* | – | 3.7 | 5.0 | 84.8 | 2.6 | 6.8 | 7.0 | 97.2 | 13.5 | 16.7 | 13.0 |
| ВАО, лето 2010 г. ($n = 52$) | | | | | | | | | | | |
| Среднее | 7.2 | 1.72 | 0.32 | 5.15 | 0.42 | 2.99 | 0.57 | 3.97 | 0.07 | 15.2 | 0.48 |
| Min | 6.0 | 0.31 | 0.08 | 1.24 | 0.06 | 0.49 | 0.10 | 0.46 | 0.002 | 5.15 | 0.16 |
| Max | 8.5 | 5.03 | 1.44 | 18.2 | 6.34 | 10.8 | 1.83 | 16.7 | 0.60 | 52.5 | 1.64 |
| *Cv*, % | 7.7 | 56.0 | 75.7 | 70.0 | 210.3 | 69.5 | 60.9 | 90.5 | 205.6 | 64.2 | 64.1 |
| *Kc* | – | 9.6 | 5.3 | 85.8 | 5.2 | 11.5 | 11.4 | 99.2 | 3.5 | 20.3 | 16.0 |

Примечание: *Cv* – коэффициент вариации.

водах составила 20–80 мг/л, а *Kc* хлоридов достиг значений 6–9. При этом содержание хлоридов в 3–10 раз превысило концентрацию в них сульфат-иона [25].

Многолетняя динамика легкорастворимых солей в почвенном покрове ВАО. Значительная часть легкорастворимых соединений снеговых вод аккумулируется почвами, что приводит к их антропогенному засолению. Фоновые дерново-подзолистые почвы Московской обл. содержат легкорастворимые соли в незначительных количествах [23]. Средние значения pH и содержания солей в поверхностном слое фоновых почв подмосковной Мещеры и почв ВАО Москвы приводятся в табл. 3.

Почвы фоновых ландшафтов подмосковной Мещеры имеют в среднем кислую реакцию среды (pH 4.9), очень низкое содержание солей (по данным водной вытяжки – 0.75 смоль(экв)/кг), преимущественно бикарбонатно-кальциевый состав ионов и небольшой плотный остаток (0.03%), что указывает на отсутствие засоления.

В 1989 г. в почвах ВАО наблюдалась в основном нейтральная реакция среды: средняя величина pH составила 7.2 при колебаниях 6.0–8.1, подщелачивание почв относительно фоновых ландшафтов достигло в среднем 2.3 единиц, уровень содержания солей увеличился до 10.2 смоль(экв)/кг почвы. Почвы характеризовались повышенным плотным остатком (0.31%), что соответствует средней степени засоления с преобладанием в составе солей хлоридов и ионов натрия, их содержание превысило их фоновые концентрации в 72–77 раз. Почвы ВАО отличались высокой неоднородностью содержания солей: коэффициент вариации Cv для хлоридов натрия составил 79–99%.

В 2005 г. процесс антропогенного подщелачивания почв привел к росту значений pH, которые достигли слабощелочных значений (7.8) при колебаниях 6.4–8.8 (табл. 3). Подщелачивание почв по сравнению с фоном составило в среднем 2.9 единиц. Содержание солей относительно фона увеличилось почти в 17 раз и составило 12.5 смоль(экв)/кг почвы. Величина плотного остатка выросла до 0.39%, что определило средний уровень засоления почв [5]. При этом характер засоления почв остался прежним – хлоридно-натриевым, но уровень содержания доминирующих ионов по сравнению с 1989 г. значительно вырос: хлориды натрия превысили фон в 85–97 раз. Степень неоднородности уровней содержания доминирующих ионов в почвах осталась высокой: *Cv* составил в среднем 80–94%.

В 2010 г. средняя величина pH в почвах уменьшилась до нейтральной по сравнению с 2005 г. и составила 7.2 при колебаниях 6.0–8.5, а уровень содержания солей по сравнению с фоном вырос в 20 раз и достиг 15.2 смоль(экв)/кг (табл. 3). Средняя величина плотного остатка в почвах увеличилась до 0.48%, свидетельствуя о сильной степени их засоления с преобладанием в составе почвенного раствора хлоридов, ионов натрия и кальция. Содержания хлоридов натрия в городских почвах превысили фоновые концентрации в 86–99 раз. Среди катионов одно из доминирующих мест занял ион кальция с превышением фона в 11.5 раз, что можно объяснить использованием в качестве противогололедного реагента $CaCl_2$ [25]. Неоднородность уровней содержания хлоридов натрия и кальция в почвах сохранилась на высоком уровне ($Cv$ 70–90%).

Пространственную структуру загрязнения поверхностного слоя почв легкорастворимыми солями на территории округа отражают карты, составленные по данным о содержании суммы солей и выраженные в градациях плотного (сухого) остатка. В основу карт положены результаты почвенных съемок в июле 1989, 2005 и 2010 гг. (рис. 2). Карты отражают контрастность уровней содержания и особенности распределения техногенных аномалий солей в почвенном покрове округа.

Анализ карты 1989 г. показывает, что значительные площади почв в центре и на востоке округа – от Терлецких озер до Кусковского парка, относящиеся преимущественно к рекреационной и селитебной зонам, не засолены (плотный остаток <0.1 %) или засолены слабо (0.1–0.2%), что объясняется небольшими объемами внесения противогололедных реагентов в городе в 1990-е гг. [25]. На этом фоне отдельными небольшими пятнами в центре, на севере и на северо-западе территории, вдоль ш. Энтузиастов и МКАД (в жилых кварталах Перово, Новогиреево, Вешняки и частично Ивановское) выделяются малоконтрастные техногенные аномалии солей со средним (0.2–0.4%) уровнем засоления почв.

В 2005 г. выявленные ранее техногенные аномалии солей в почвенном покрове округа значительно увеличили свои размеры и контрастность, а уровень засоления почв (по осредненному значению плотного остатка) вырос за 16-летний период в 1.3 раза (табл. 3). Наиболее контрастные аномалии с плотным остатком более 0.8%, что соответствует очень сильному засолению, сформировались на северо-западе и севере округа вдоль ш. Энтузиастов в муниципальных районах Перово и Соколиная гора, а также в месте пересечения ш. Энтузиастов и МКАД. Участки среднего (0.2–0.4%) и сильного (0.4–0.8%) засоления почв расположены преимущественно вдоль ш. Энтузиастов и МКАД и в пос. Кожухово (Косино-Ухтомский район). Незасоленные и слабозасоленные почвы встречаются отдельными небольшими пятнами в центральной (районы Перово, Ивановское и Вешняки) и северо-восточной (районы Новокосино и Косино-Ухтомский) частях округа.

В 2010 г. наблюдалось дальнейшее увеличение размеров и интенсивности техногенных аномалий солей в почвах округа. Аномалия с максимально высоким (более 1%) содержанием плотного остатка выявлена в северо-западной части округа в транспортной и промышленной зонах. Почвы с очень сильным засолением (плотный остаток 0.8–1.0%) распространены на отдельных участках МКАД. Наиболее протяженные аномалии с сильным засолением почв образуют сплошные широкие полосы по обеим сторонам автомагистралей. Аномалии среднего уровня засоления сформировались в центральной части территории округа и восточнее МКАД. Незасоленные и слабозасоленные почвы занимают небольшие площади в районе Свободного просп., улиц Юности, Молдагуловой и Салтыковской, а также западнее ул. Плеханова. По сравнению с 2005 г. усилилась степень засоления почв селитебной зоны, в центральной части округа исчезли локальные пятна незасоленных почв.

Сезонная динамика распределения солей в профиле почв ВАО. Распределение солей в профиле почв разных функциональных зон ВАО (рис. 3) характеризуют данные весеннего (в начале мая) и осеннего (в конце октября) опробования 2005 г.

В *весенний период* почвы округа, наследуя уровень и характер засоления от снеговых вод, содержат в своем профиле наиболее высокие концентрации легкорастворимых солей и особенно хлоридов и ионов натрия. Максимальные содержания хлоридов натрия приурочены к поверхностному (0–20 см) слою почв. Вниз по профилю содержание солей падает и в нижнем горизонте, на глубине 50 см плотный остаток составляет всего 0.01–0.03%, что указывает на вынос солей и отсутствие засоления. По глубине распределения солей в профиле почвы относятся к разряду солончаковых.

Максимальное содержание солей весной выявлено в поверхностном слое почв вблизи крупных автомагистралей, где плотный остаток достигает 2.1–2.8%, а сумма солей – 78.8–79.6 смоль(экв)/кг, соответствуя очень сильной степени засоления, которая не свойственна природным аналогам почв южнотаежных ландшафтов, а наблюдается только в солончаках аридных ландшафтов. Содержание хлоридов на глубине 0–10 см в придорожных почвах транспортной и промышленной зон составляет 39.4 и 38.7, а ионов натрия – 32.6 и 33.9 смоль(экв)/кг соответственно, что должно негативно влиять на растения и способствовать их засыханию. Неко-

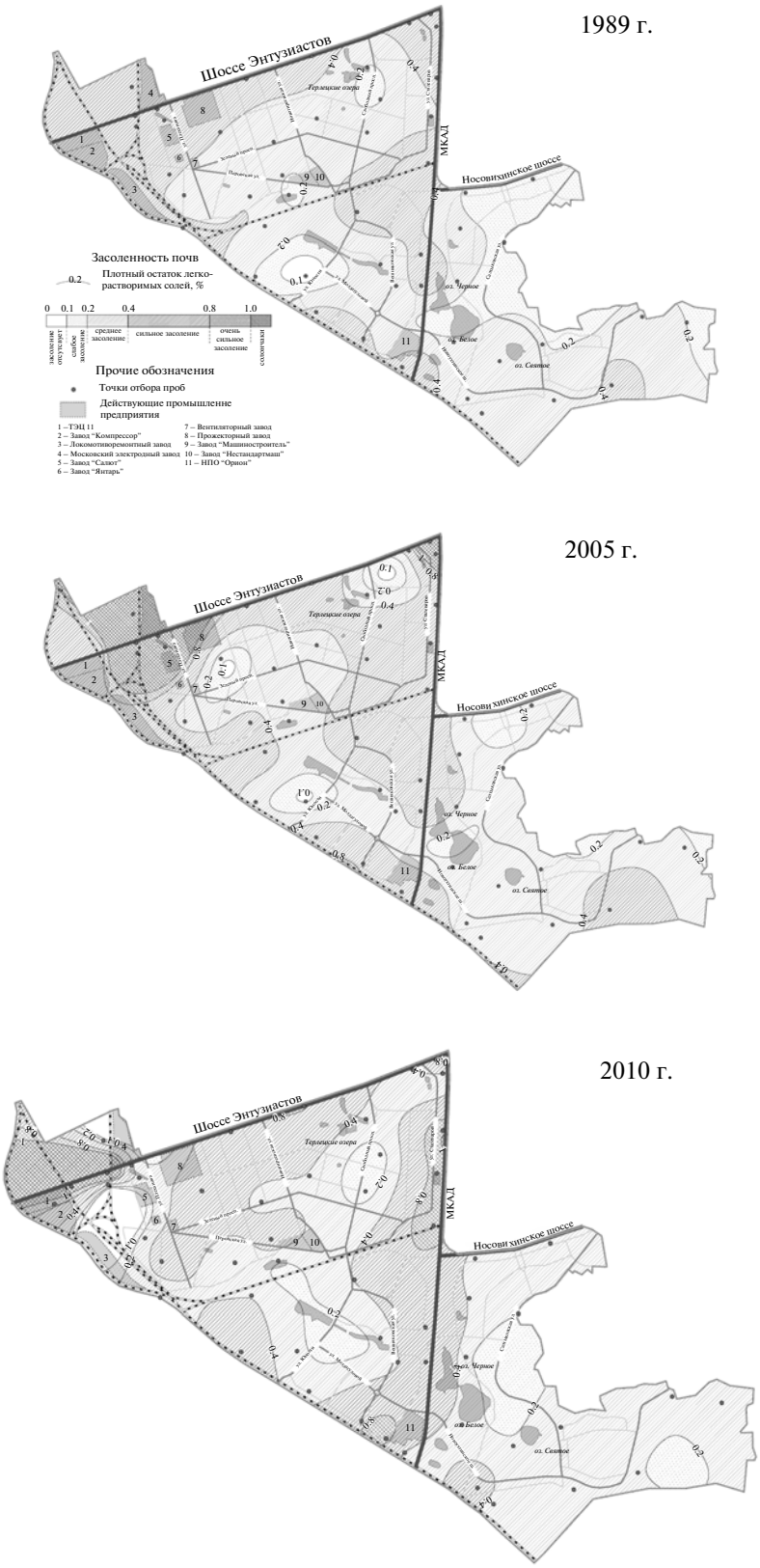



**Рис. 2.** Техногенные аномалии легкорастворимых солей (по плотному остатку) в поверхностном (0–15 см) горизонте почв ВАО Москвы (по данным июля 1989, 2005, 2010 гг.); в 1 см 1900 м.

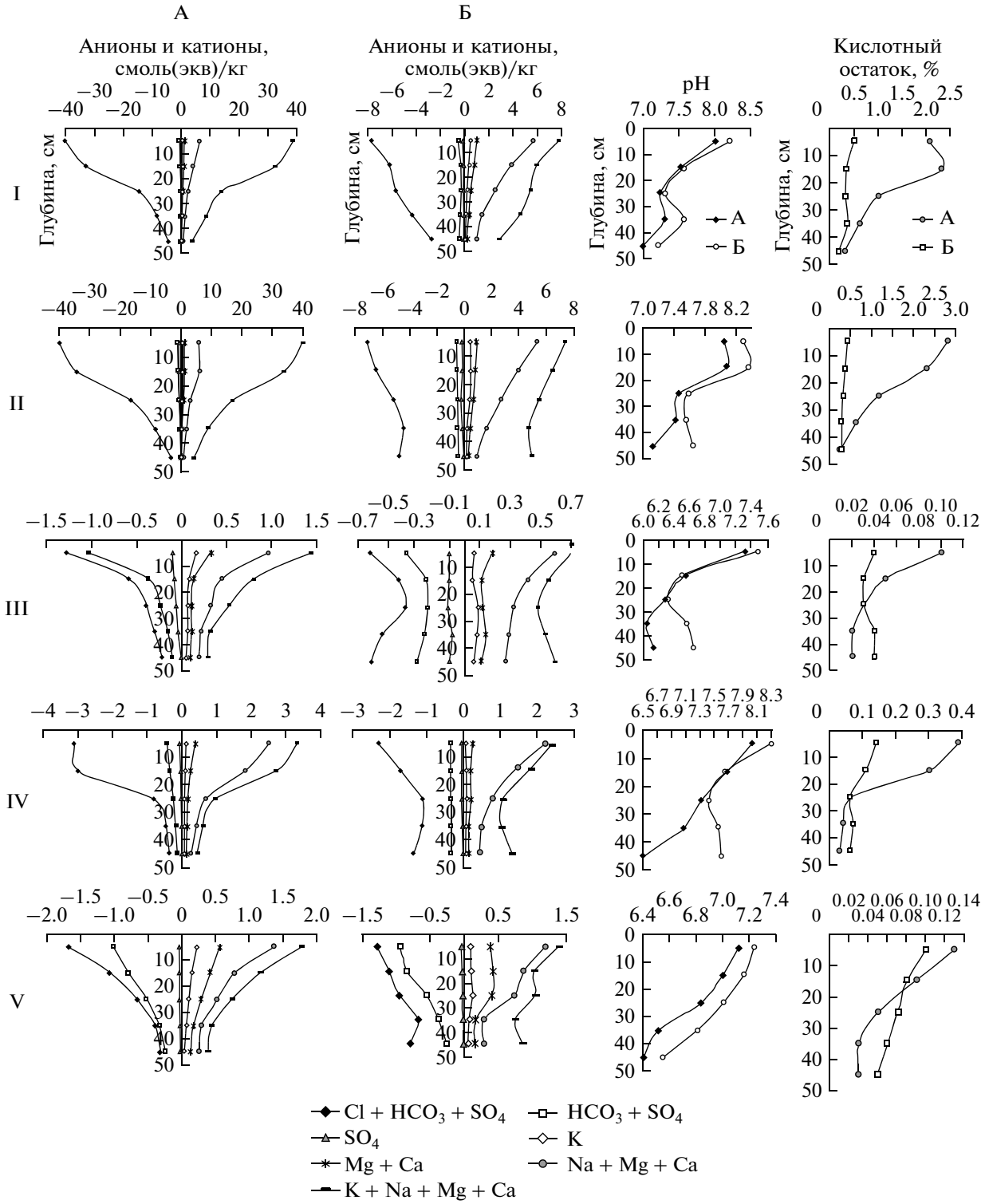



**Рис. 3.** Сезонная (весна (А)–осень (Б)) динамика засоления почв в разных функциональных зонах ВАО Москвы: I – транспортная зона (пересечение ш. Энтузиастов и МКАД), II – промышленная зона ("Соколиная гора" вблизи ш. Энтузиастов), III – рекреационная зона (Кусковский парк), IV – селитебная зона (пос. Ухтомский), V – сельскохозяйственная зона (залежь в пос. Кожухово).

торые виды древесных насаждений, в частности, липа, могут переносить содержание хлоридов в почве лишь до 7 смоль(экв)/кг, а устойчивость тополя и березы еще ниже [20, 27]. Плотный остаток 0.2–0.4% (среднее засоление почв) является пределом для роста и развития ряда деревьев и ку-

**Таблица 4.** Средняя скорость ежегодного прироста содержания доминирующих ионов и суммы солей в почвах ВАО Москвы за 1989–2005 и 2005–2010 гг.

| Период наблюдений, годы | Прирост содержания ионов солей в почвах, смоль(экв)/кг в год | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $Na^+$ | $Cl^-$ | $Ca^{2+}$ | $Mg^{2+}$ | Сумма солей |
| 1989–2005 | 0.05 | 0.049 | 0.019 | 0.0031 | 0.144 |
| 2005–2010 | 0.016 | 0.012 | 0.077 | 0.014 | 0.54 |

старников, используемых в столице для озеленения [30]. Средняя степень засоления почв характерна для верхних горизонтов почв селитебной зоны. Незасоленными остаются только почвы рекреационной и сельскохозяйственной зон: плотный остаток составляет в них 0.1% и менее.

По данным *осеннего* опробования, сумма солей в верхних горизонтах профиля почв разных функциональных зон уменьшается по сравнению с весной в 2–5 раз, а в нижних горизонтах местами незначительно увеличивается (рис. 3). Содержание плотного остатка в поверхностном слое придорожных почв транспортной и промышленной зон падает до 0.4–0.5%, уменьшаясь по сравнению с весной в 4–7 раз. В рекреационной, селитебной и сельскохозяйственной зонах этот показатель осенью составляет всего 0.04–0.1%, что указывает на отсутствие засоления. Солевой состав почвенного раствора изменяется по функциональным зонам: почвы транспортной и промышленной зон имеют преимущественно хлоридно-натриевый тип засоления, рекреационной и сельскохозяйственной – бикарбонатно-кальциевый, селитебной – хлоридно-кальциевый.

Профильное распределение солей обусловлено процессами миграции ионов. Весной в почвах преобладает нисходящий конвективный ток солей, который усиливается их диффузией, наиболее интенсивной при высоких градиентах концентрации и влажности [6]. Это приводит к выносу солей из верхнего полуметрового слоя, наиболее выраженному в почвах промышленной и транспортной зон. В летний период концентрация ионов достигает максимума в нижней части почвенного профиля, возможно, за счет подтягивания солей из нижележащих горизонтов и грунтовых вод в результате восходящей диффузии капиллярно-пленочного раствора [6, 10].

Судя по приведенным данным, сезонный вынос солей из поверхностного слоя почв, хорошо выраженный в весенне-летний период, лишь частично компенсирует их ежегодное поступление с противогололедными средствами в холодное время года. Часть солей аккумулируется в почвенном профиле, что способствует прогрессирующему засолению почв округа.

Оценка ежегодного прироста доминирующих ионов в почвах. Тенденции накопления основных ионов солей в почвах округа оценивали для двух периодов: 1989–2005 и 2005–2010 гг. путем расчета средней скорости ежегодного прироста суммы солей и содержания доминирующих ионов в поверхностном слое почв (табл. 4).

Темпы соленакопления в 2005–2010 гг. были в 3.8 раза больше по сравнению с 1989–2005 гг. (табл. 4). В 1989–2005 гг. средняя скорость ежегодного прироста суммы солей в поверхностном слое почв составила 0.144, а ионов $Na^+$ и $Cl^-$ – 0.05 смоль(экв)/кг. В 2005–2010 гг. темпы накопления солей увеличились до 0.54 смоль(экв)/кг, а $Na^+$ и $Cl^-$ – уменьшились в 3 раза. Обратная картина наблюдалась для ионов $Ca^{2+}$ и $Mg^{2+}$, скорость прироста которых за второй период возросла в в 4–4.5 раза. Это можно объяснить переходом на новые антигололедные реагенты, в составе которых стали преобладать $Ca^{2+}$ и $Mg^{2+}$. Тем не менее, при сохранении объемов внесения антигололедных реагентов в ближайшем будущем можно прогнозировать ухудшение экологического состояния почв в связи с ростом их засоления.

Оценка деградации почвенного покрова ВАО под воздействием засоления. Согласно [15], деградация почв представляет собой совокупность природных и антропогенных процессов, приводящих к изменению функций почв, количественному и качественному ухудшению их состава и свойств, уменьшению природно-хозяйственной значимости земель. Под степенью деградации почв и земель понимается характеристика их состояния, отражающая ухудшение состава и свойств. Среди основных типов деградации почв особо выделяется засоление, представляющее собой избыточное накопление водорастворимых солей и изменение реакции среды.

Степень деградации почв и земель в связи с засолением оценивают по плотному остатку, величина которого определяет потери их природно-хозяйственной значимости. Городские почвы характеризуются пятью степенями деградации под воздействием засоления: недеградированные (ненарушенные); слабодеградированные; средне деградированные; сильнодеградированные; очень сильно деградированные (разрушенные). Каждой степени деградации соответствует интервал значений плотного остатка (%): менее 0.1; 0.10–0.25;

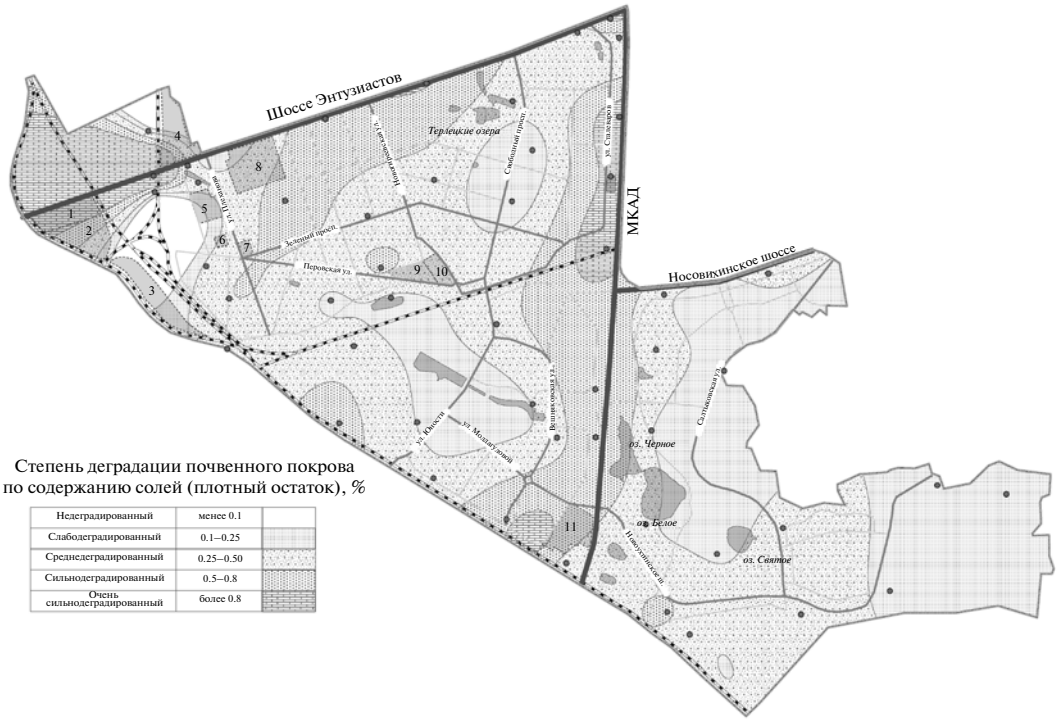



**Рис. 4.** Оценка деградации почвенного покрова ВАО Москвы от засоления в связи с внесением противогололедных реагентов (в 1 см 1580 м).

0.25–0.50; 0.50–0.80; более 0.8 [15]. Эти значения использованы при составлении карты деградации почвенного покрова ВАО Москвы в связи с его засолением (рис. 4).

Карта отражает масштабы проявления деградации почвенного покрова округа в результате антропогенного засоления по данным 2010 г. Ее анализ показывает, что сильно и очень сильно деградированные почвы с засолением 0.5–0.8 и более 0.8% плотного остатка приурочены преимущественно к транспортной зоне, а также к промзоне на северо-западе ВАО. Наибольшие площади в центральной и восточной частях ВАО заняты слабо- и среднедеградированными почвами с засолением 0.1–0.25 и 0.25–0.5% плотного остатка. Недеградированные почвы встречаются только на небольшом участке в районе Перово западнее ул. Плеханова.

Из карты (рис. 4) видно, что процесс деградации почв под влиянием антропогенного засоления затронул не только придорожные участки вблизи крупных автомагистралей, но за два последних десятилетия распространился практически по всей территории округа, включая районы, расположенные за МКАД. Вблизи крупных автомагистралей почвы засолены наиболее сильно, на это указывают наблюдаемые в засушливые годы на их поверхности выцветы хлоридно-натриевых солей в виде кристаллов галита [29]. Не деградированными и слабодеградированными остались в основном почвы рекреационной и сельскохозяйственной зон.

Из-за выявления в составе поглощающего комплекса почв некоторых районов Москвы высоких содержаний обменного натрия, обусловливающего солонцеватость почв, стал еще более экологически опасным характер их засоления. Если в 1980-е гг. солонцеватость в почвах Москвы не проявлялась [20], то с начала 2000-х гг. этот процесс зафиксирован вблизи ряда крупных автомагистралей, где содержание обменного натрия в поверхностном слое почв достигло 24–43% от суммы катионов [29], что еще более усиливает актуальность исследований антропогенного галогенеза.

Для уменьшения засоления городских почв на территории округа требуется проведение специальных мелиоративных мероприятий. Высокая токсичность хлоридов должна снижаться путем промывки почвенного профиля от солей, а щелочная реакция – нейтрализоваться гипсованием, внесением серы, квасцов, сульфидов железа и ряда других кислотных веществ [10].

## ВЫВОДЫ

1. Большие объемы внесения и длительность применения противогололедных реагентов на территории ВАО Москвы способствовали развитию антропогенного засоления и подщелачива-

ния снежного покрова и почв, то есть процессов, не характерных для зональных почв южно-таежных ландшафтов. За период 1989–2010 гг. средние значения плотного остатка и суммы солей водной вытяжки в почвах округа увеличились в 1.5 раза, а по сравнению с региональным фоном – в 16–20 раз. Хлоридно-натриевое засоление почв в 1989 и 2005 гг. сменилось в 2010 г. на хлоридно-натриево-кальциевое, что обусловлено сменой состава применяемых смесей.

2. За 21-летний период наблюдений выявлен рост контрастности и размеров техногенных аномалий легкорастворимых солей в почвах, что подтверждается многолетними трендами их загрязнения, выявленными при анализе карт, составленных для разных лет опробования. Многолетняя динамика засоления почв отличается усилением солевого процесса при высокой вариабельности засоления в пределах контуров отдельных функциональных зон. Экстремально высокое суммарное содержание солей – до 1.3–1.6% плотного остатка – свойственно почвам транспортной и промышленной зон округа в летний период 2010 г.

3. Установлены особенности сезонной динамики распределения солей по профилю городских почв. Весной содержание суммы солей в верхнем слое почв максимально высокое – до 80 смоль(экв)/кг. К осени соли частично вымываются в нижнюю часть профиля и грунтовые воды и степень засоления почв уменьшается. Летний вынос солей из поверхностного слоя наиболее интенсивен в почвах вблизи крупных автомагистралей, где содержание хлоридов по сравнению с весной уменьшается в 5–6 раз, а содержание натрия – в 16–17 раз. Летнее выщелачивание солей лишь ослабляет, но полностью не ликвидирует процесс прогрессирующего соленакопления в почвах, вызванного внесением антигололедных реагентов в зимний период.

4. Многолетнее антропогенное засоление привело к деградации городских почв. На карте деградации почвенного покрова ВАО значительную площадь занимают сильно и очень сильно деградированные почвы с засолением 0.5–0.8 и более 0.8% плотного остатка. Процесс деградации почв затронул не только почвы транспортной зоны, но за 21-летний период распространился практически на всю территорию округа, включая районы, расположенные за МКАД. Не деградированными остались в основном почвы рекреационной и сельскохозяйственной зон. Темпы соленакопления в 2005–2010 гг. возросли в 3.8 раза по сравнению периодом 1989–2005 гг.

5. Антропогенная галогенизация городских почв, включая ее многолетние и сезонные тренды, должна учитываться при экологическом мониторинге и эколого-геохимических оценках состояния городских ландшафтов, направленных на улучшение качества среды. Необходима разработка научно обоснованных норм внесения солевых реагентов, принимая во внимание потенциальную опасность их многолетней аккумуляции в почвах. Для рассоления городских почв и грунтов и улучшения их водно-физических свойств на территории округа требуется проведение комплекса специальных химических мелиораций.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Александровская Е.А., Мазепова В.Ч., Бережная Ю.А., Розов Ю.Н.* Влияние противогололедных солей на придорожные почвы в районе г. Пущино // Экология малого города. Пущино, 1987. С. 144–152.
2. *Василенко В.Н., Назаров И.М., Фридман Ш.Д.* Мониторинг загрязнения снежного покрова. Л.: Гидрометеоиздат, 1985. 181 с.
3. Государственный доклад о состоянии окружающей природой среды в г. Москве в 2010 г. М., 2011. 135 с.
4. *Еремина И.Д., Григорьев А.В.* Кислотность и химический состав снежного покрова в Москве и Подмосковье за период 1999–2006 гг. // Вест. Моск. ун-та. Сер. 5, география. 2010. № 3. С. 56–60.
5. Засоленные почвы России / Под ред. Л.Л. Шишова и Е.И. Панковой. М.: ИКЦ “Академкнига”, 2006. 854 с.
6. *Карпачевский Л.О., Нариманидзе Э.И., Хаммад С.Х.* Диффузия солей в почве // Почвоведение. 1997. № 5. С. 583–591.
7. *Касимов Н.С.* Методология и методика ландшафтно-геохимического анализа городов / Экогеохимия городов М.: Изд-во Моск. ун-та, 1995. С. 6–39.
8. *Касимов Н.С., Кошелева Н.Е., Власов Д.В., Терская Е.В.* Геохимия снежного покрова в Восточном округе Москвы // Вестник Моск. ун-та. Сер. география. 2012. № 4. С. 14–25.
9. *Касимов Н.С., Никифорова Е.М.* Геохимия городов и городских ландшафтов // Экология города / Под ред. А.С. Курбатовой и др. М.: Научный мир, 2004. С. 234–268.
10. *Ковда В.А.* Проблемы опустынивания и засоления почв аридных регионов мира / Под ред. Панковой Е.И., Айдарова И.П. М.: Наука, 2008. 415 с.
11. *Кошелева Н.Е., Касимов Н.С., Никифорова Е.М.* Современное эколого-геохимическое состояние почв Москвы // Охрана окружающей среды и природопользование. 2011. № 2. С. 33–37.
12. *Кошелева Н.Е., Никифорова Е.М.* Антропогенная трансформация физико-химических свойств городских почв и ее влияние на накопление свинца // II междунар. науч. конф. “Современные проблемы загрязнения почв”. М., 2007. С. 123–127.
13. *Лабутина И.А., Хайбрахманов Т.С.* Функциональное зонирование территории ВАО г. Москвы для целей экологического мониторинга // ИнтерКарто/ИнтерГИС-16. Устойчивое развитие территорий: теория ГИС и практический опыт. Мат-лы междунар. научн. конф. Ростов-на-Дону, 2010. С. 234–236.

14. *Лихачева Э.А.* О семи холмах Москвы. М.: Наука, 1990. 144 с.
15. Методика определения размеров ущерба от деградации почв и земель. Препринт. Упр. охраны почв и земельных ресурсов Минприроды России и упр. мониторинга земель и охраны почв Роскомзема. М., 1994. 13 с.
16. Методические рекомендации по оценке степени загрязнения атмосферного воздуха населенных пунктов металлами по их содержанию в снежном покрове и почве / Под ред.: Б.А. Ревич, Ю.Е. Сает, Р.С. Смирновой. М.: ИМГРЭ, 2006. 7 с.
17. *Никифорова Е.М., Кошелева Н.Е.* Полициклические ароматические углеводороды в городских почвах (Москва, Восточный округ) // Почвоведение. 2011. № 9. С. 1114–1127.
18. *Никифорова Е.М., Кошелева Н.Е.* Фракционный состав соединений свинца в почвах Москвы и Подмосковья // Почвоведение. 2009. № 8. С. 940–951.
19. *Николаев Л.Ф., Оцхели О.В., Поршалева Е.Б. и др.* Противогололедные реагенты и их влияние на природную среду. М.: Диалог-МГУ, 1998. 60 с.
20. *Обухов А.И., Леппнева О.М.* Экологические последствия применения противогололедных соединений на городских автомагистралях и меры по их устранению // Экологические исследования в Москве и Московской области. Мат-лы науч.-практ. конф. М., 1990. С. 197–202.
21. *Орлов Д.С.* Химия почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. 376 с.
22. Почва, город, экология / Под ред. Г.В. Добровольского. М.: Фонд “За экономическую грамотность”, 1997. 320 с.
23. Почвы Московской области их использование. М.: Почвенный институт им. В.В.Докучаева РАСХН, 2002. Т. 1. 500 с.
24. *Прокофьева Т.В., Мартыненко И.А., Иванников Ф.А.* Систематика почв и почвообразующих пород Москвы и возможность их включения в общую классификацию // Почвоведение. 2011. № 5. С. 611–623.
25. *Систер В.Г., Корецкий В.Е.* Инженерно-экологическая защита водной системы северного мегаполиса в зимний период. М.: ЦентрМГУИЭ, 2004. 159 с.
26. *Смагин А.В., Азовцева Н.А., Смагина М.В., Степанов А.Л., Мягкова А.Д., Курбатова А.С.* Некоторые критерии и методы оценки экологического состояния почв в связи с озеленением городских территорий // Почвоведение. 2006. № 5. С. 603–615.
27. Состояние зеленых насаждений и городских лесов в Москве. Аналитический доклад. По данным мониторинга 1999 г. М.: Изд-во Прима-Пресс-М, 2000. 277 с.
28. *Черноусенко Г.И., Ямнова И.А., Скрипникова М.И., Борисочкина Т.И.* О засолении и загрязнении почв тяжелыми металлами Юго-Восточного округа Москвы // Доклады РАСХН. 2000. № 1. С. 21–24.
29. *Черноусенко Г.И., Ямнова И.А., Скрипникова М.Н.* Антропогенное засоление почв Москвы // Почвоведение. 2003. № 1. С. 97–105.
30. *Шевякова Н.И., Кузнецов В.В., Карпачевский Л.О.* Причины и механизмы гибели зеленых насаждений при действии техногенных факторов городской среды и создание стресс-устойчивых фитоценозов // Лесной вестник. 2009. № 6 (15). С. 25–33.
31. Экогеохимия городских ландшафтов / Под ред. Н.С. Касимова. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1995. 336 с.
32. Экологический атлас Москвы. М.: АБФ/ABF, 2000. 96 с.
33. Экология города / Под ред. Курбатовой А.С., Башкина В.Н., Касимова Н.С. М.: Научный мир, 2004. 64 с.
34. *Engelhard C., De Toffol S., Lek I., Rauch W., Dallinger R.* Environmental impacts of urban snow management – The alpine case study of Innsbruck // Sci. of Tot. Environ. 2007. V. 382. Iss. 2–3. P. 286–294.
35. *Joutti A., Schultz E., Pessala P., Nistén T., Hellstén P.* Ecotoxity of Alternative de-Icers // J. Soils & Sediments. 2003. V. 3(4). P. 269–272.
36. *Lundmark A., Jansson P.E.* Estimating the fate of deicing salt in a roadside environment by combining modeling and field observations // Water Air Soil Pollut. 2008. V. 195. P. 215–232.
37. *Novotny V., Muehring D., Zitomer D.H., Smith D., Facey R.* Cyanide and metal pollution by urban snowmelt: Impact of deicing compounds // Water Science and Technology. 1998. V. 38(10). P. 223–230.
38. *Oberts G.L., Marsalek J., Viklander M.* Review of water quality impact of winter operation of urban drainage // Water Quality Res. J. Canada. 2000. V. 35(4). P. 781–808.
39. *Ramakrishna D., Viraraghavan T.* Environmental impact of chemical deicers – a review // Water Air Soil Pollut. 2005. V. 166. P. 49–63.
40. *Reinosdotter K., Viklander M.* A comparison of snow quality in two swedish municipalities – Lulea and Sundsvall // Water, Air and Soil Pollution. 2005. V. 167. P. 3–16.
41. *Tromp K., Lima A.T., Barendregt A., Verhoeven J.T.A.* Retention of heavy metals and poly-aromatic hydrocarbons from road water in a constructed wetland and the effect of de-icing // J. of Hazardous Materials. 2012. V. 203–204. P. 290–298.
42. http://www.the-village.ru/village/situation/abroad/111529-vstrechaem-ldom-i-solyu-5-sposobov-izbavitsya-ot-snega

*ПОЧВОВЕДЕНИЕ, 2014, № 3, с. 364–374*

## ДЕГРАДАЦИЯ, ВОССТАНОВЛЕНИЕ И ОХРАНА ПОЧВ

*УДК 631.4*

# ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ПОЧВ РЕЧНЫХ ДОЛИН ЮЖНОЙ ТАЙГИ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ АРТЕЗИАНСКИХ ВОД*

**© 2014 г. А. С. Якимов[1, 2], И. Г. Сванидзе[3], М. Н. Казанцева[4], А. В. Соромотин[3]**

*[1]Институт криосферы Земли СО РАН, 625026, Тюмень, ул. Малыгина, 86*

*[2]Тюменский государственный нефтегазовый университет, 625000, Тюмень, ул. Володарского, 38*

*e-mail: Yakimov_Artem@mail.ru*

*[3] Тюменский государственный университет, 625003, Тюмень, ул. Семакова, 10*

*e-mail: svaigor@mail.ru*

*[4] Институт проблем освоения севера СО РАН, 625026, Тюмень, ул. Малыгина, 86*

*e-mail: ipos@tmn.ru*

Поступила в редакцию 24.01.2013 г.

Рассмотрены особенности изменения солевого состава и физико-химических свойств дерново-грунтово-глееватых, собственно аллювиальных луговых кислых и аллювиальных луговых кислых слоистых примитивных почв долины р. Аремзянка (подзона южной тайги Западной Сибири) в результате воздействия артезианских минерализованных вод хлоридно-натриевого состава, фонтанирующих из скважины Черкашинской № 36-РГ, и связанной с ними активизацией солончакового процесса. Выявлено, что солончаковый процесс за двадцатипятилетний период привел к трансформации дерново-грунтово-глееватых почв первой надпойменной террасы и собственно аллювиальных луговых кислых почв высокой поймы в тип солончаков хлоридно-натриевых корковых глубокопрофильных. В пределах низкой поймы аллювиальные луговые кислые слоистые примитивные почвы трансформировались в тип аллювиальных луговых насыщенных слоистых примитивных солончаковых почв. Засоленные почвы имеют локальное распространение на прискважинных частях долины.

*Ключевые слова:* засоление почв, артезианские воды, южная тайга, Западная Сибирь.

**DOI:** 10.7868/S0032180X14030137

## ВВЕДЕНИЕ

В структуре ландшафтов почва занимает одно из центральных положений, являясь своеобразным фокусом, где взаимодействуют все остальные компоненты, определяющие ее происхождение и развитие. Среди всех компонентов ландшафта самым консервативным элементом является геологическая основа, при этом непосредственное влияние на почвы оказывает только ее самая верхняя часть. В то же время некоторые виды антропогенной деятельности способны вовлекать вещество и энергию из глубинных горизонтов в поверхностные природные процессы. Одним из них является влияние минерализованных артезианских вод на процессы почвообразования.

В пределах Западной Сибири расположен крупнейший в мире артезианский бассейн. В 50–60-е годы XX в. здесь проводилось широкомасштабное геологоразведочное бурение по поиску углеводородного сырья, которое вскрыло артезианские водоносные горизонты. Скважины юга тюменского региона были признаны бесперспективными и законсервированы еще в годы бурения [19]. Через десятилетия коррозия устья законсервированных скважин привела к его прорыву и началу поступления из недр на земную поверхность постоянно обновляемых потоков минерализованных вод, которое продолжается и в настоящее время. Поскольку разведочные работы в виду ограниченного количества транспорта и грузоподъемной техники велись вблизи рек, фонтанирование скважин в настоящее время происходит, в основном, в речных долинах.

Главная особенность воздействия на почву минерализованных артезианских вод заключается в развитии процессов засоления, которое не явля-

* Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.B37.21.0972 “Формирование и развитие региональной инновационной экосистемы” и гранта Президента РФ (НШ-5582.2012.5).

ется техногенным в полном смысле слова и не подходит под классическое определение техногенного галогенеза Солнцевой [23] в условиях нефтедобычи как геохимического процесса преобразования природных систем, представляющего собой засоление почв за счет воздействия минерализованных техногенных потоков. Засоление почв в данном случае происходит за счет минерализованных вод естественного происхождения, техногенной является лишь причина их поступления на земную поверхность.

В отечественной научной литературе изучению закономерностей естественного засоления почв посвящены работы Антипова-Каратаева [1], Гедройца [5–7], Глинки [8], Ковды [10, 11], Новиковой [16], Орловского [17, 18], Соколовского [22], Хитрова [26, 27] и др. Вопросу об изменении различных зональных типов почв под влиянием техногенного засоления также посвящено множество работ [3, 4, 14, 21, 22, 24, 25]. Тем не менее, проблема изучения воздействия галогенеза на интразональные типы почв остается открытой. Одним из перспективных модельных регионов для изучения этой проблемы является территория юга Западной Сибири, где сосредоточено большое количество бесхозных геологоразведочных скважин, фонтанирующих минерализованной артезианской водой. Следует отметить, что они пробурены на речных террасах, почвенный покров которых представлендерново-глеевыми, аллювиальными луговыми кислыми и другими почвами.

Для выявления воздействия галогенеза на интразональные почвы нами была выбрана территория вблизи фонтанирующей скважины № 36-РГ, являющейся одной из самых старых скважин юга Тюменской обл. – 1965 г. бурения и консервации [19] и фонтанирующей с середины 80-х гг. XX в. Эта территория представлена различными типами аллювиальных почв [9], в которых за 25-летний период изливания минерализованных артезианских вод могли произойти эволюционные изменения.

Целью данной работы является выявление закономерностей изменения химического состава и свойств почв речных долин южнотаежной подзоны Западной Сибири под действием минерализованных артезианских вод.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Территория исследования расположена в юго-западной части возвышенности Тобольский материк Западносибирской аккумулятивной равнины. В ее основе находится палеозойский фундамент, сложенный вулканическими и метаморфическими породами, перекрытыми мощным осадочным чехлом мезо-кайнозойского возраста [2]. Основными геоморфологическими элементами являются первая надпойменная терраса, высокая и низкая пойма р. Аремзянка (правый приток Иртыша). По почвенно-географическому районированию [9] исследуемая территория относится к Туртас-Иртышскому району дерново-подзолистых почв со вторым гумусовым горизонтом и торфяно-болотных почв, а в долинах рек почвенный покров, представленный типами аллювиальных болотных и аллювиальных дерновых почв, изучен слабо. Почвообразующими породами являются современные верхнечетвертичные аллювиальные отложения поймы и первой надпойменной террасы. Аллювиальные почвы в большинстве являются кислыми, но степень насыщенности основаниями довольно высока, содержание гумуса невелико. Территория приурочена к таежной природной зоне, подзоне южной тайги. Климат континентальный, среднемесячная температура января – –19°С, июля – +18°С, среднегодовое количество осадков – 400 мм [9].

Скважина № 36-РГ была пробурена в 1965 г. в 1 км от деревни Шестаково Тобольского р-на Тюменской обл. при доразведке месторождения йодных вод. В настоящее время является бесхозной и фонтанирует высоконапорной водой хлоридно-натриевого состава [19] с дебитом 1000 $м^3$/сут [13]. Водоносные горизонты приурочены к готерив-барремскому (1730–1784 и 1830–1842 м) и валанжинскому (1862–1882 м) ярусам нижнемелового периода [19].

Проведенные исследования химического состава артезианской воды подтвердили ранее полученные данные [19] о ее хлоридно-натриевом составе. Нашими исследованиями установлено, что концентрации анионов $Cl^-$ составляют 217.8 ммоль(–)/л, $HCO_3^-$ – 8.6 ммоль(–)/л, $SO_4^{2-}$ – 0.9 ммоль(–)/л. Концентрации катионов $Na^+$ составляют 233.1 ммоль(+)/л, $Ca^{2+}$ – 12.4 ммоль(+)/л, $Mg^{2+}$ – 5.0 ммоль(+)/л. Минерализация составляет 14.0 г/л. Реакция вод слабощелочная (pH водный 7.4).

Объектами исследования являлись почвы, подверженные воздействию минерализованных вод и их фоновые аналоги.

Почвенный покров в районе исследования был изучен методом почвенно-геоморфологического профилирования (рис. 1, 2).

Катена 1 проходит через основные геоморфологические уровни в районе воздействия артезианских минерализованных вод на почвы вдоль русла временного стока. Расстояния от скважины до разрезов катены 1 составляют: до разр. 1 – 30 м, до разр. 2 – 80 м, до разр. 3 – 85 м. Катена 2 проходит вдоль русла постоянного стока минерализованной воды в р. Аремзянка. Расстояния от скважины до разрезов катены 2 составляют: до разр. 4 – 100 м, до разр. 5 – 100 м, до разр. 6 – 215 м. Ка-

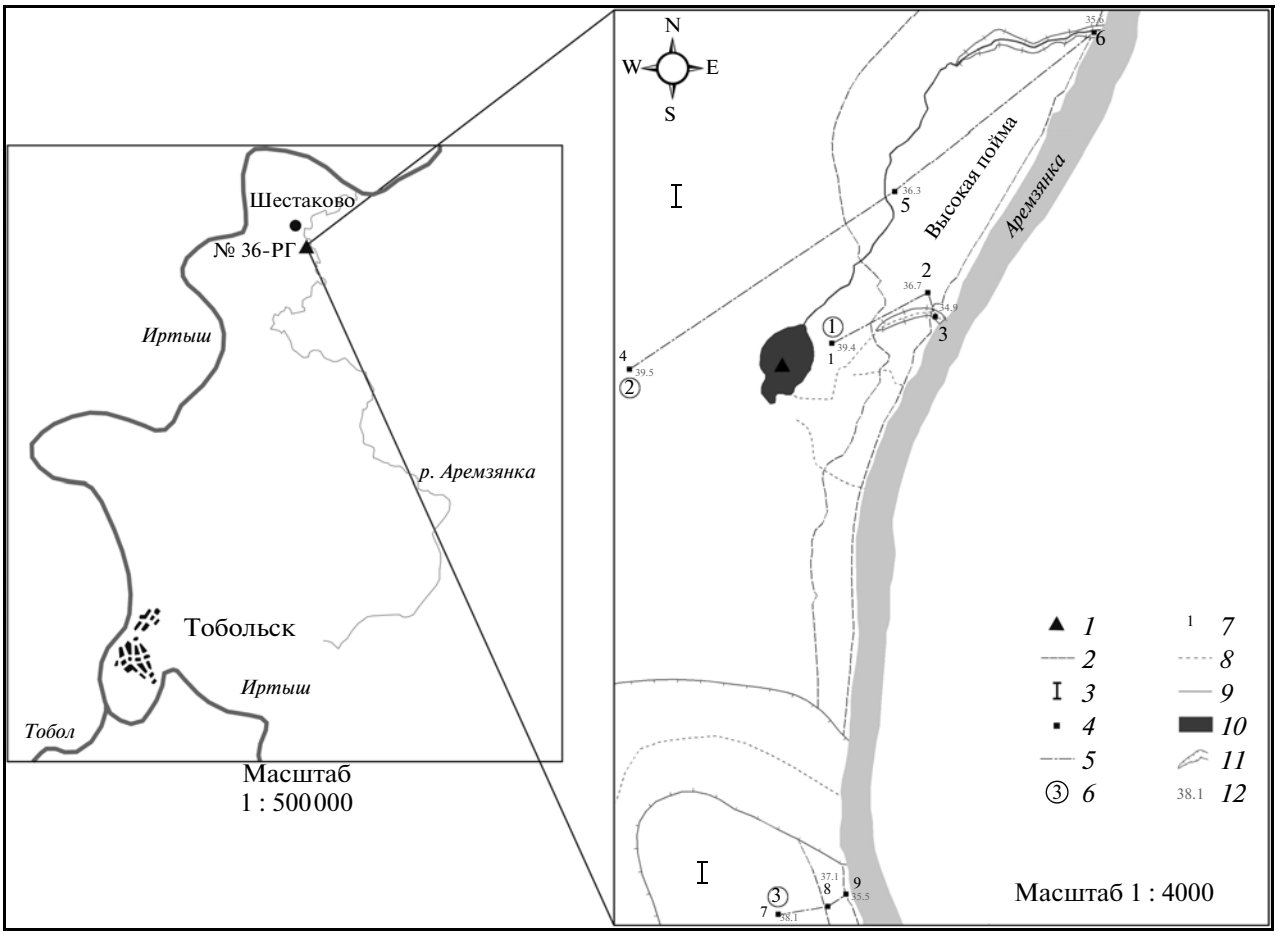
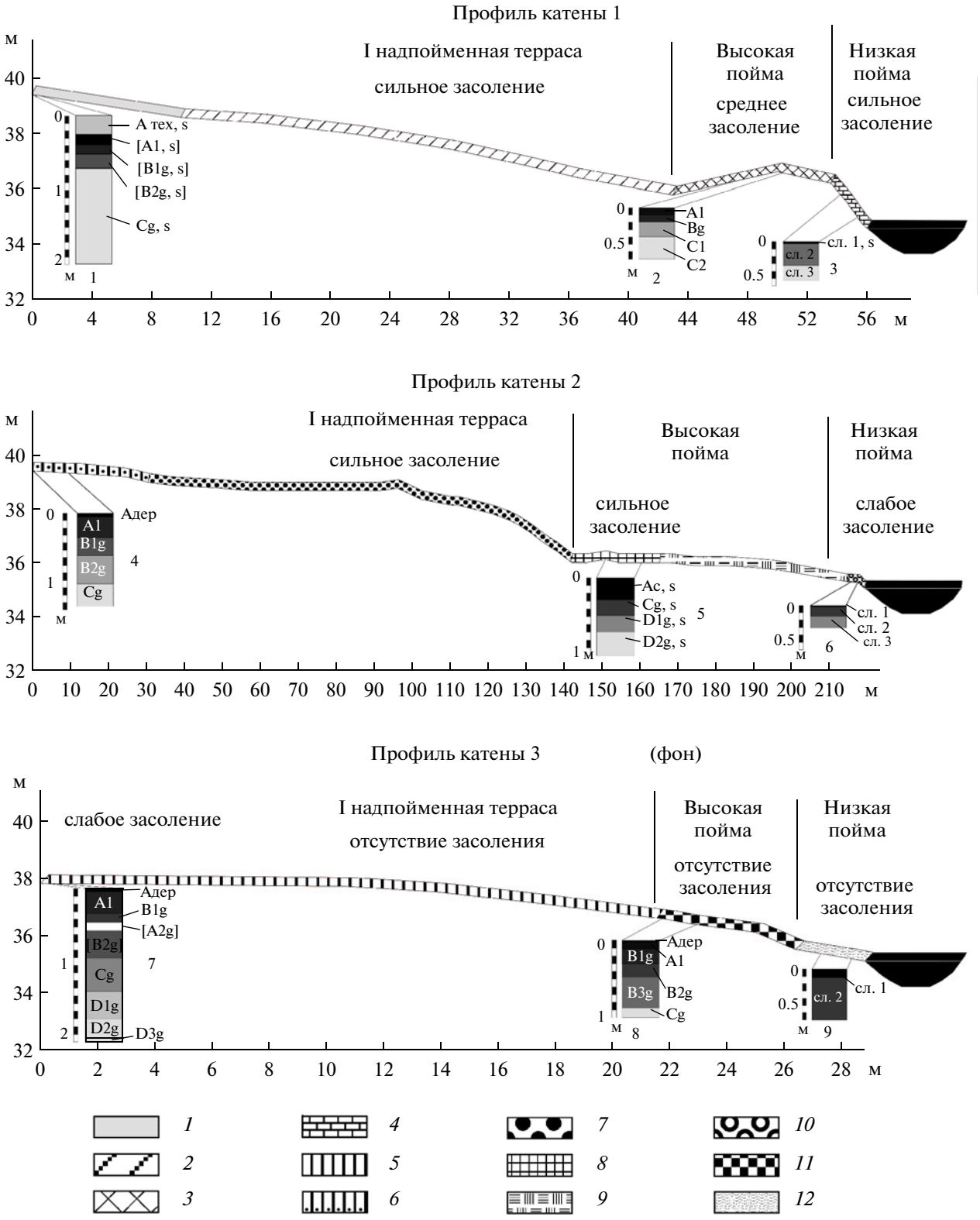



**Рис. 1.** Карта-схема района исследований и местоположение катен. Условные обозначения: *1* – скважина № 36-РГ, *2* – границы геоморфологических уровней, *3* – порядковый номер террас, *4* – почвенные разрезы, *5* – линии катен, *6* – порядковый номер катен, *7* – порядковый номер разрезов, *8* – русло временного стока, *9* – постоянный сток минерализованной воды, *10* – заболоченная область, *11* – овраги и промоины, *12* – абсолютные высоты (м).

тена 3 (фоновая) проходит выше по течению реки и охватывает аналогичные геоморфологические уровни, при этом минерализованные воды не оказывают влияние на почвы. Расстояние от скважины до разр. 7, 8, 9 фоновой катены составляет 230 м. Изученные катены приурочены к речной долине и начинаются от уреза воды, проходят через низкую пойму, высокую пойму и заканчиваются на первой надпойменной террасе. На каждом геоморфологическом уровне были заложены и исследованы почвенные профили. Всего обследовано 9 почвенных профилей (по 3 для каждой катены).

Из всех генетических горизонтов изученных почв был отобран 41 образец и выполнен комплекс физико-химических анализов: определение содержания органического углерода (титриметрическим вариантом метода Тюрина с окислением в термостате при 140°С), водного и солевого pH (потенциометрическим методом), карбонатов (ацидометрическим методом), гипса (солянокислым методом), обменных оснований (для засо-

**Рис. 2.** Почвенно-геоморфологические профили катен. Почвы: разр. 1 – солончак хлоридно-натриевый корковый глубокопрофильный, разр. 2 – собственно аллювиальная луговая кислая слабозасоленная, разр. 3 – аллювиальная луговая насыщенная слоистая примитивная солончаковая, разр. 4 – дерново-глееватая малогумусная, разр. 5 – солончак хлоридно-натриевый корковый глубокопрофильный, разр. 6 – аллювиальная луговая насыщенная слоистая примитивная слабозасоленная, разр. 7 – дерново-глееватая остаточно осолоделая малогумусная, разр. 8 – собственно аллювиальная луговая кислая, разр. 9 – аллювиальная луговая кислая слоистая примитивная. Обозначения растительных ассоциаций: *1* – отсутствие растительного покрова, *2* – бескильницевая, *3* – пырейно-лапчатковая, *4* – полевицевая, *5* – разнотравно-хвощево-злаковая, *6* – разнотравно-лапчатково-злаковая, *7* – лебедово-пырейно-бескильницевая, *8* – бескильницево-лебедовая, *9* – остроосоково-лапчатковая, *10* – жерушниково-болотницевая, 11 – остроосоковая, *12* – болотницево-остроосоковая.




ленных почв (сумма солей более 0.25%) – методом Пфеффера в модификации Молодцова и Игнатовой, гидролитической кислотности (по методу Каппена в модификации ЦИНАО), гранулометрического состава (методом пипетки с обработкой пирофосфатом натрия), катионно-анионного состава (водная вытяжка в соотношении 1 : 5, $Cl^-$ – аргентометрическим методом по Мору,

$HCO_3^-$ – титрованием аликвоты вытяжки 0.1 М раствором серной кислоты, $SO_4^{2-}$ – весовым методом, $Ca^{2+}$ и $Mg^{2+}$ – комплексонометрическим методом, $Na^+$ и $K^+$ – пламеннофотометрический методом, плотного остатка – методом выпаривания и просушивания в сушильном шкафу при температуре 105°С.

По составу водной вытяжки определяли химизм каждого генетического горизонта засоленных почв. Степень засоления определяли по ионам $Na^+$ [20]. Для диагностики и номенклатуры почв использовали классификация 1977 г. [12] и подходы для классификации техногенно-нарушенных почв (в названии почв отражен характер техногенного влияния), предложенные Солнцевой [23].

На основании полевых данных и тахеометрической съемки местности были построены почвенно-геоморфологические профили катен.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Почвы первой надпойменной террасы представлены тремя разрезами – вне зоны воздействия минерализованных вод – разр. 7, катена 3; недалеко от скважины, но выше по уклону – разр. 4, катена 2 и вокруг заболоченной области – разр. 1, катена 1 в зоне непосредственного воздействия фонтана скважины.

Наличие осолоделого гор. [A2g] реликтового происхождения отмечено в фоновой почве первой надпойменной террасы (разр. 7, катена 3). Он залегает на глубине 24–45 см в виде линзы под дерниной А дер (0–5 см), гумусовым гор. А1 (5–24 см) и иллювиальным гор. B1g (24–45 см) и представляет собой белесую супесь комковатой структуры. Гор. B1g серый с красновато-бурыми пятнами и белесой присыпкой тяжелосуглинистого гранулометрического состава комковатой структуры. Наличие иллювиального горизонта между гумусовым и осолоделым горизонтами не характерно для солодей. Предположительно, он сформировался в результате современного почвообразовательного процесса. Под гор. [A2g] залегает более плотный серый с красновато-бурыми пятнами и белесой присыпкой иллювиальный гор. [B2g] (55–90 см). Почвообразующая порода Cg дифференцируется по цвету и гранулометрическому составу на подгоризонты C1g (134–170 см), C2g (170–195 см) и C3g (195–200 см). 10% соляной кислоты отсуствует по всему почвенному профилю. Физико-химические показатели почвы не характерны для солодей (табл. 1, 2). Содержание обменного $Na^+$ составляет менее 0.1 смоль(+)/кг, наличие легкорастворимых солей отмечено лишь в нижней части коренной породы D3. Наличие солей на этой глубине, возможно, характеризует остаточное засоление. Осолоделый гор. [A2g] обеднен илом. Реакция почвы, в целом, слабокислая (pH водный 5–6). Почва отличается высокой степенью насыщенности основаниями. Развитие современных дернового и глеевого процессов и наличие реликтового осолоделого горизонта позволяет классифицировать эту почву как *дерново-грунтово-глееватую остаточно-осолоделую малогумусную* [12].

Выше по уклону от фонтанирующей скважины вне зоны непосредственного воздействия минерализованных вод (разр. 4, катена 2) развита *дерново-грунтово-глееватая малогумусная солончаковая слабозасоленная почва* [12]. Под дерниной А дер и гумусовым гор. А1 залегают два оглеенных иллювиальных горизонта с призматической структурой: B1g (33–57 см) и B2g (57–95 см), и оглеенная почвообразующая порода Cg. Гор. B1g и B2g слабостолбчатые. Профиль обогащен солями, поступление которых связано с разбрызгиванием минерализованной воды фонтаном скважины. Максимальные концентрации анионов $Cl^-$ и катионов $Na^+$ наблюдаются в дернине, степень засоления – слабая. Остальные горизонты незасолены, хотя содержания $Cl^-$ и $Na^+$ несколько больше, чем в фоновых почвах. Отмечено увеличение содержания обменного $Na^+$ в почве по сравнению с фоновой почвой первой надпойменной террасы. Максимум обменного $Na^+$ приурочен к гор. А дер – 4.7 смоль(+)/кг. Также происходит уменьшение содержаний обменных $Ca^{2+}$ и $Mg^{2+}$, что характерно для территорий, подверженных воздействию техногенного галогенеза [22]. Минимальное содержание $Ca^{2+}$ и $Mg^{2+}$ характерно для горизонтов с максимальным содержанием обменного $Na^+$, а максимум наблюдается в нижней части профиля, где содержание $Na^+$ близко к фоновому. Реакция профиля слабокислая (pH водный 5–6).

На первой надпойменной террасе вокруг заболоченной области (разр. 1, катена 1) в зоне непосредственного воздействия фонтана скважины была обнаружена погребенная под техногенной насыпью почва, которая по морфологическому строению профиля сходна с описанной выше дерново-грунтово-глееватой почвой, но в ней активно проявляется современный солончаковый процесс. Техногенная насыпь (А тех) занимает верхние 25 см профиля, на поверхности наблюдается белая корка солей. Под гумусовым гор. [A1s] (25–40 см) залегают два иллювиальных горизонта [B1g,s] (40–52 см) и [B2g,s] (52–71 см). В гор. [B1g,s] проявляется столбчатая структура и белесоватость, но почва распадается на мелко-комковатые структурные отдельности. Гор. [B2g,s] имеет столбчатую структуру, собранную из комковатых агрегатов. Подстилает почву оглеенная почвообразующая порода Cg,s, которая прослеживается

**Таблица 1.** Физико-химические свойства изученных почв

| Горизонт, глубина, см | С орг | $CaCO_3$ | гипс | pH | | Обменные основания | | | | Гидролитическая кислотность | Емкость поглощения | Степень насыщенности основаниями | Содержание частиц, % | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | солевой | водный | $Ca^{2+}$ | $Mg^{2+}$ | $Na^+$ | $K^+$ | | | | <0.01 мм | <0.001 мм |
| | % | | | | | смоль(+)/кг | | | | | | % | | |
| **Почвы первой надпойменной террасы** | | | | | | | | | | | | | | |
| Солончак хлоридно-натриевый корковый глубокопрофильный (катена 1, разр. 1) | | | | | | | | | | | | | | |
| A тех,s, 0–25 | 0.9 | 0.8 | 0 | 4.2 | 5.5 | 1.2 | 0.2 | 7.1 | 0.4 | 4.1 | 13.0 | 68.7 | 60.7 | 41.0 |
| [A1s], 25–40 | 2.7 | 0.7 | 0 | 4.2 | 5.3 | 1.2 | 0.5 | 8.6 | 0.1 | 5.3 | 15.7 | 66.6 | 52.4 | 25.4 |
| [B1g,s], 40–52 | 1.2 | 0.7 | 0 | 3.9 | 4.9 | 1.9 | 0.5 | 4.7 | 0.1 | 6.5 | 13.7 | 52.3 | 60.9 | 31.3 |
| [B2g,s], 52–71 | 0.7 | 0.5 | 0.1 | 3.6 | 4.8 | 1.0 | 0.7 | 4.1 | 0.2 | 7.1 | 13.1 | 45.6 | 61.3 | 42.7 |
| Cg,s, 71–200 | 0.3 | 0.6 | 0 | 3.7 | 4.8 | 4.5 | 2.1 | 9.0 | 0.2 | 5.1 | 20.8 | 75.6 | 49.9 | 37.3 |
| Дерново-грунтово-глееватая малогумусная солончаковая слабозасоленная почва (катена 2, разр. 4) | | | | | | | | | | | | | | |
| A дер, 0–5 | 3.9 | 0.4 | 0 | 4.3 | 5.6 | 8.9 | 3.6 | 4.7 | 0.8 | 9.2 | 27.2 | 66.1 | 35.4 | 18.8 |
| A1, 5–33 | 1.2 | 0.2 | 0 | 4.0 | 5.9 | 10.9 | 4.8 | 2.1 | 0.2 | 7.4 | 25.4 | 70.9 | 47.1 | 27.1 |
| B1g, 33–57 | 0.3 | 0.4 | 0 | 3.6 | 5.7 | 14.3 | 8.8 | 1.3 | 0.2 | 6.3 | 30.9 | 79.7 | 48.0 | 33.0 |
| B2g, 57–95 | 0.2 | 0.5 | 0 | 3.8 | 5.5 | 17.1 | 10.2 | 0.7 | 0.2 | 4.9 | 33.1 | 85.1 | 59.0 | 39.7 |
| Cg, 95–125 | 0.1 | 0.3 | 0 | 4.1 | 5.5 | 15.7 | 8.0 | 0.3 | 0.2 | 2.6 | 26.8 | 90.4 | 47.0 | 34.1 |
| Дерново-грунтово-глееватая остаточно осолоделая малогумусная почва (катена 3, разр. 7) | | | | | | | | | | | | | | |
| A дер, 0–5 | 5.1 | 0.9 | 0 | 4.5 | 5.6 | 22.4 | 5.2 | 0.2 | 0.7 | 22.9 | 51.4 | 55.4 | 39.6 | 30.4 |
| A1, 5–24 | 2.2 | 0.8 | 0.1 | 4.0 | 5.7 | 19.8 | 4.7 | 0.3 | 0.2 | 9.2 | 34.2 | 73.1 | 60.9 | 37.6 |
| B1g, 24–45 | 0.3 | 0.8 | 0.1 | 3.7 | 5.9 | 15.4 | 5.6 | 0.2 | 0.1 | 6.3 | 27.6 | 77.3 | 48.0 | 33.9 |
| [A2g], 45–55 | 0.1 | 0.2 | 0 | 4.0 | 6.1 | 7.3 | 1.1 | 0.1 | 0.1 | 2.4 | 11.0 | 78.5 | 13.4 | 8.7 |
| [B2g], 55–90 | 0.1 | 0.5 | 0 | 3.9 | 5.8 | 10.8 | 2.6 | 0.1 | 0.1 | 3.1 | 16.7 | 81.3 | 26.0 | 22.3 |
| Cg, 90–134 | 0.3 | 0.6 | 0 | 4.1 | 5.9 | 11.5 | 10.3 | 0.2 | 0.1 | 4.1 | 26.2 | 84.2 | 38.7 | 27.1 |
| D1g, 134–170 | 0.1 | 0.5 | 0 | 4.3 | 6.3 | 8.0 | 1.8 | 0.1 | 0.1 | 1.8 | 11.8 | 84.6 | 18.0 | 12.8 |
| D2g, 170–195 | 0.3 | 0.3 | 0.1 | 3.7 | 5.0 | 7.3 | 1.5 | 0.1 | 0.1 | 5.5 | 14.5 | 62.2 | 27.7 | 19.0 |
| D3g, 195–200 | 0.9 | 0.6 | 0.1 | 4.4 | 5.2 | 12.0 | 4.3 | 0.1 | 0.3 | 4.9 | 21.6 | 77.2 | 36.0 | 22.5 |
| **Почвы высокой поймы** | | | | | | | | | | | | | | |
| Собственно аллювиальная луговая кислая солончаковая слабозасоленная почва (катена 1, разр. 2) | | | | | | | | | | | | | | |
| A1, 0–10 | 2.3 | 0.9 | 0.1 | 4.6 | 6.0 | 13.2 | 2.6 | 7.3 | 0.4 | 3.1 | 26.6 | 88.2 | 49.2 | 28.6 |
| Bg, 10–20 | 0.8 | 0.6 | 0 | 4.5 | 5.8 | 10.1 | 2.5 | 4.6 | 0.2 | 3.3 | 20.7 | 83.9 | 34.6 | 21.6 |
| C1, 20–40 | 0.2 | 0.2 | 0 | 4.8 | 6.0 | 3.9 | 0.8 | 1.9 | 0.1 | 1.3 | 8.0 | 83.6 | 12.0 | 7.5 |
| C2, 40–70 | 0.1 | 0.2 | 0.1 | 5.1 | 6.7 | 2.0 | 0.8 | 1.1 | 0.1 | 1.1 | 5.1 | 79.1 | 9.1 | 6.2 |
| Солончак хлоридно-натриевый корковый глубокопрофильный (катена 2, разр. 5) | | | | | | | | | | | | | | |
| A1s, 0–28 | 0.8 | 0.6 | 0 | 6.8 | 8.1 | 2.1 | 0.4 | 11.0 | 1.1 | 0.9 | 15.3 | 94.3 | 50 | 33.1 |
| Cg,s, 28–48 | 0.1 | 0.3 | 0 | 6.6 | 7.7 | 0.5 | 0 | 1.4 | 0.1 | 0.4 | 2.4 | 84.2 | 14.6 | 8.5 |
| D1g,s, 48–70 | 0.6 | 0.5 | 0 | 6.2 | 7.4 | 2.1 | 0.2 | 9.7 | 0.7 | 0.9 | 13.4 | 93.4 | 38.9 | 29.1 |
| D2g,s, 70–100 | 0.7 | 0.6 | 0 | 6.4 | 7.7 | 2.3 | 0.7 | 8.7 | 0.7 | 0.9 | 13.3 | 93.6 | 38.0 | 26.5 |
| Собственно аллювиальная луговая кислая почва (катена 3, разр. 8) | | | | | | | | | | | | | | |
| A дер, 0–3 | 1.7 | 0.6 | 0 | 4.8 | 5.8 | 18.4 | 3.9 | 0.1 | 0.6 | 4.5 | 27.5 | 83.6 | 39.8 | 21.4 |
| A1, 3–12 | 0.6 | 0.5 | 0 | 4.5 | 6.1 | 12.5 | 2.3 | 0.1 | 0.1 | 3.2 | 18.2 | 82.5 | 31.5 | 18.6 |
| B1g, 12–30 | 0.2 | 0.6 | 0 | 4.4 | 6.2 | 11.6 | 3.2 | 0.1 | 0.1 | 2.6 | 17.7 | 85.2 | 32.0 | 21.8 |
| B2g, 30–47 | 0.2 | 0.5 | 0 | 4.3 | 6.1 | 8.0 | 3.4 | 0.1 | 0.1 | 2.4 | 14.0 | 83.2 | 22.3 | 15.7 |
| B3g, 47–87 | 0.4 | 0.3 | 0 | 4.2 | 5.8 | 9.5 | 5.3 | 0.1 | 0.1 | 2.8 | 17.8 | 84.3 | 30.8 | 21.1 |
| Cg, 87–100 | 0 | 0.5 | 0 | 4.4 | 5.9 | 3.9 | 1.4 | 0.1 | 0.1 | 1.1 | 6.6 | 83.5 | 12.2 | 8.3 |
| **Почвы низкой поймы** | | | | | | | | | | | | | | |
| Аллювиальная луговая насыщенная слоистая примитивная солончаковая сильнозасоленная почва (катена 1, разр. 3) | | | | | | | | | | | | | | |
| Слой 1, 0–3 | 1.0 | 0.5 | 0 | 5.9 | 6.3 | 0.3 | 0.2 | 1.9 | 0.2 | 2.1 | 4.7 | 56.2 | 20.8 | 14.4 |
| Слой 2, 3–33 | 0.5 | 0.7 | 0.1 | 6.4 | 6.8 | 0.4 | 0.2 | 1.3 | 0.1 | 0.7 | 2.7 | 76.0 | 16.8 | 11.6 |
| Слой 3, 33–53 | 0.2 | 0.2 | 0.1 | 5.9 | 6.4 | 0.2 | 0.1 | 1.2 | 0.3 | 1.3 | 3.1 | 59.1 | 11.7 | 6.5 |
| Аллювиальная луговая насыщенная слоистая примитивная солончаковая слабозасоленная почва (катена 2, разр. 6) | | | | | | | | | | | | | | |
| Слой 1, 0–3 | 0.7 | 1.0 | 0 | 7.3 | 8.9 | 4.4 | 0.8 | 9.4 | 0.7 | 0.3 | 15.5 | 97.9 | 27.6 | 18.6 |
| Слой 2, 3–15 | 0.4 | 0.2 | 0 | 7.1 | 8.2 | 8.4 | 2.2 | 0.7 | 0.2 | 0.5 | 12.0 | 96.2 | 15.3 | 8.9 |
| Слой 3, 15–30 | 0.2 | 0 | 0 | 5.7 | 7.3 | 3.2 | 1.9 | 0.4 | 0.1 | 1.4 | 7.0 | 79.7 | 10.8 | 6.6 |
| Аллювиальная луговая кислая слоистая примитивная почва (катена 3, разр. 9) | | | | | | | | | | | | | | |
| Слой 1, 0–12 | 0.2 | 0.4 | 0 | 4.5 | 5.6 | 10.2 | 1.4 | 0.1 | 0.1 | 3.8 | 15.6 | 75.7 | 23.2 | 15.6 |
| Слой 2, 12–70 | 0.7 | 0.4 | 0 | 3.8 | 4.9 | 10.6 | 2.0 | 0.1 | 0.2 | 6.3 | 19.1 | 66.9 | 29.8 | 19.0 |

**Таблица 2.** Состав водной вытяжки изученных почв

| Горизонт, глубина, см | Плотный остаток | Сумма солей | Ионы водной вытяжки | | | | | | | Химизм почв | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $HCO_3^-$ | $Cl^-$ | $SO_4^{2-}$ | $Ca^{2+}$ | $Mg^{2+}$ | $K^+$ | $Na^+$ | по аниону | по катиону |
| | % | | смоль(−)/кг | | | смоль(+)/кг | | | | | |
| **Почвы первой надпойменной террасы** | | | | | | | | | | | |
| Солончак хлоридно-натриевый корковый глубокопрофильный (катена 1, разр. 1) | | | | | | | | | | | |
| A тех,s, 0–25 | 0.76 | 0.75 | 0 | 10.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0 | 16.7 | Cl | Na |
| [A1s], 25–40 | 0.82 | 0.79 | 0 | 13.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0 | 14.0 | Cl | Na |
| [B1g,s], 40–52 | 0.96 | 0.92 | 0 | 15.6 | 0.1 | 0.2 | 0.1 | 0 | 15.6 | Cl | Na |
| [B2g,s], 52–71 | 0.69 | 0.63 | 0 | 10.7 | 0 | 0.2 | 0.1 | 0 | 10.8 | Cl | Na |
| Cg,s, 71–200 | 0.65 | 0.62 | 0 | 10.2 | 0.1 | 0.3 | 0.2 | 0 | 10.6 | Cl | Na |
| Дерновая грунтово-глееватая малогумусная солончаковая слабозасоленная почва (катена 2, разр. 4) | | | | | | | | | | | |
| A дер, 0–5 | 0.18 | 0.10 | 0.1 | 1.3 | 0.2 | 0.1 | 0.2 | 0.1 | 1.4 | Cl | Na |
| A1, 5–33 | 0.19 | 0.05 | 0.1 | 0.5 | 0.2 | 0.1 | 0.4 | 0 | 0.4 | Cl | Na-Mg |
| B1g, 33–57 | 0.10 | 0.03 | 0.1 | 0.3 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0 | 0.2 | – | – |
| B2g, 57–95 | 0.05 | 0.04 | 0.1 | 0.4 | 0.1 | 0.1 | 0.2 | 0 | 0.2 | – | – |
| Cg, 95–125 | 0.06 | 0.04 | 0 | 0.6 | 0.1 | 0.3 | 0.3 | 0 | 0.2 | – | – |
| Дерновая грунтово-глееватая остаточно-осолоделая малогумусная почва (катена 3, разр. 7) | | | | | | | | | | | |
| A дер, 0–5 | 0.13 | 0.02 | 0 | 0.1 | 0.1 | 0.2 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | – | – |
| A1, 5–24 | 0.10 | 0.02 | 0 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | – | – |
| B1g, 24–45 | 0.23 | 0.01 | 0 | 0.1 | 0 | 0.1 | 0.1 | 0 | 0 | – | – |
| [A2g], 45–55 | 0.06 | 0.04 | 0.1 | 0.7 | 0.1 | 0.1 | 0.5 | 0 | 0 | – | – |
| [B2g], 55–90 | 0.06 | 0.02 | 0 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.5 | 0 | 0 | – | – |
| Cg, 90–134 | 0.04 | 0.02 | 0 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.5 | 0 | 0.1 | – | – |
| D1g, 134–170 | 0.04 | 0.01 | 0.1 | 0.1 | 0 | 0.1 | 0 | 0 | 0 | – | – |
| D2g, 170–195 | 0.05 | 0.01 | 0 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0 | 0 | – | – |
| D3g, 195–200 | 0.13 | 0.11 | 0 | 0.1 | 1.5 | 0.9 | 0.5 | 0.1 | 0.1 | – | – |
| **Почвы высокой поймы** | | | | | | | | | | | |
| Собственно аллювиальная луговая кислая солончаковая слабозасоленная почва (катена 1, разр. 2) | | | | | | | | | | | |
| A1, 0–10 | 0.23 | 0.18 | 0.1 | 1.7 | 1.2 | 0.2 | 0.2 | 0.1 | 1.9 | $SO_4$-Cl | Na |
| Bg, 10–20 | 0.19 | 0.15 | 0.1 | 2.1 | 0.4 | 0.1 | 0.2 | 0.1 | 2.0 | Cl | Na |
| C1, 20–40 | 0.14 | 0.09 | 0.1 | 1.4 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0 | 1.2 | Cl | Na |
| C2, 40–70 | 0.08 | 0.04 | 0.1 | 0.6 | 0 | 0.1 | 0.1 | 0 | 0.5 | $SO_4$-Cl | Na |
| Солончак хлоридно-натриевый корковый глубокопрофильный (катена 2, разр. 5) | | | | | | | | | | | |
| A1s, 0–28 | 1.03 | 0.75 | 0.7 | 11.1 | 0.9 | 0.3 | 0.2 | 0.2 | 11.3 | Cl | Na |
| Cg,s, 28–48 | 0.71 | 0.63 | 0.2 | 10 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.1 | 10.5 | Cl | Na |
| D1g,s, 48–70 | 1.01 | 0.95 | 0.2 | 14.4 | 1.7 | 0.3 | 0.2 | 0.1 | 14.6 | Cl | Na |
| D2g,s, 70–100 | 0.74 | 0.59 | 0.3 | 8.9 | 0.9 | 0.2 | 0.3 | 0.1 | 8.9 | Cl | Na |
| Грунтовая вода (г/л) | Не опр. | 12.5 | 0.5 | 6.7 | 0.3 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 4.9 | Cl | Na |
| Собственно аллювиальная луговая кислая почва (катена 3, разр. 8) | | | | | | | | | | | |
| A дер, 0–3 | 0.08 | 0.03 | 0.1 | 0.1 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | – | – |
| A1, 3–12 | 0.03 | 0.02 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0 | 0.1 | – | – |
| B1g, 12–30 | 0.05 | 0.02 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0 | 0.1 | – | – |
| B2g, 30–47 | 0.03 | 0.01 | 0.1 | 0.1 | 0 | 0.1 | 0 | 0 | 0 | – | – |
| B3g, 47–87 | 0.02 | 0.01 | 0 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0 | 0.1 | – | – |
| Cg, 87–100 | 0.02 | 0.01 | 0 | 0.1 | 0 | 0.1 | 0 | 0 | 0 | – | – |
| **Почвы низкой поймы** | | | | | | | | | | | |
| Аллювиальная луговая насыщенная слоистая примитивная солончаковая сильнозасоленная почва (катена 1, разр. 3) | | | | | | | | | | | |
| Слой 1s, 0–3 | 1.42 | 1.07 | 0.1 | 19.2 | 0.2 | 4.0 | 1.2 | 0.1 | 15.0 | Cl | Na |
| Слой 2, 3–33 | 0.51 | 0.43 | 0.1 | 7.2 | 0.1 | 1.7 | 0.4 | 0.1 | 5.4 | Cl | Ca-Na |
| Слой 3, 33–53 | 0.39 | 0.33 | 0.1 | 5.3 | 0.3 | 1.6 | 0.3 | 0.1 | 3.9 | Cl | Ca-Na |
| Грунтовая вода (г/л) | Не опр. | 11.9 | 0.2 | 6.5 | 0.8 | 0.9 | 0.2 | 0.2 | 3.1 | Cl | Ca-Na |
| Аллювиальная луговая насыщенная слоистая примитивная солончаковая слабозасоленная почва (катена 2, разр. 6) | | | | | | | | | | | |
| Слой 1, 0–3 | 0.34 | 0.28 | 1.2 | 2.3 | 0.9 | 0.1 | 0.2 | 0.1 | 3.5 | Cl-$HCO_3$ | Na |
| Слой 2, 3–15 | 0.06 | 0.05 | 0.4 | 0.4 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.4 | – | – |
| Слой 3, 15–30 | 0.05 | 0.03 | 0.1 | 0.2 | 0.2 | 0.1 | 0.2 | 0 | 0.2 | – | – |
| Аллювиальная луговая кислая слоистая примитивная почва (катена 3, разр. 9) | | | | | | | | | | | |
| Слой 1, 0–12 | 0.11 | 0.04 | 0.1 | 0.1 | 0.5 | 0.4 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | – | – |
| Слой 2, 12–70 | 0.10 | 0.06 | 0.1 | 0.1 | 0.7 | 0.5 | 0.2 | 0.1 | 0 | – | – |

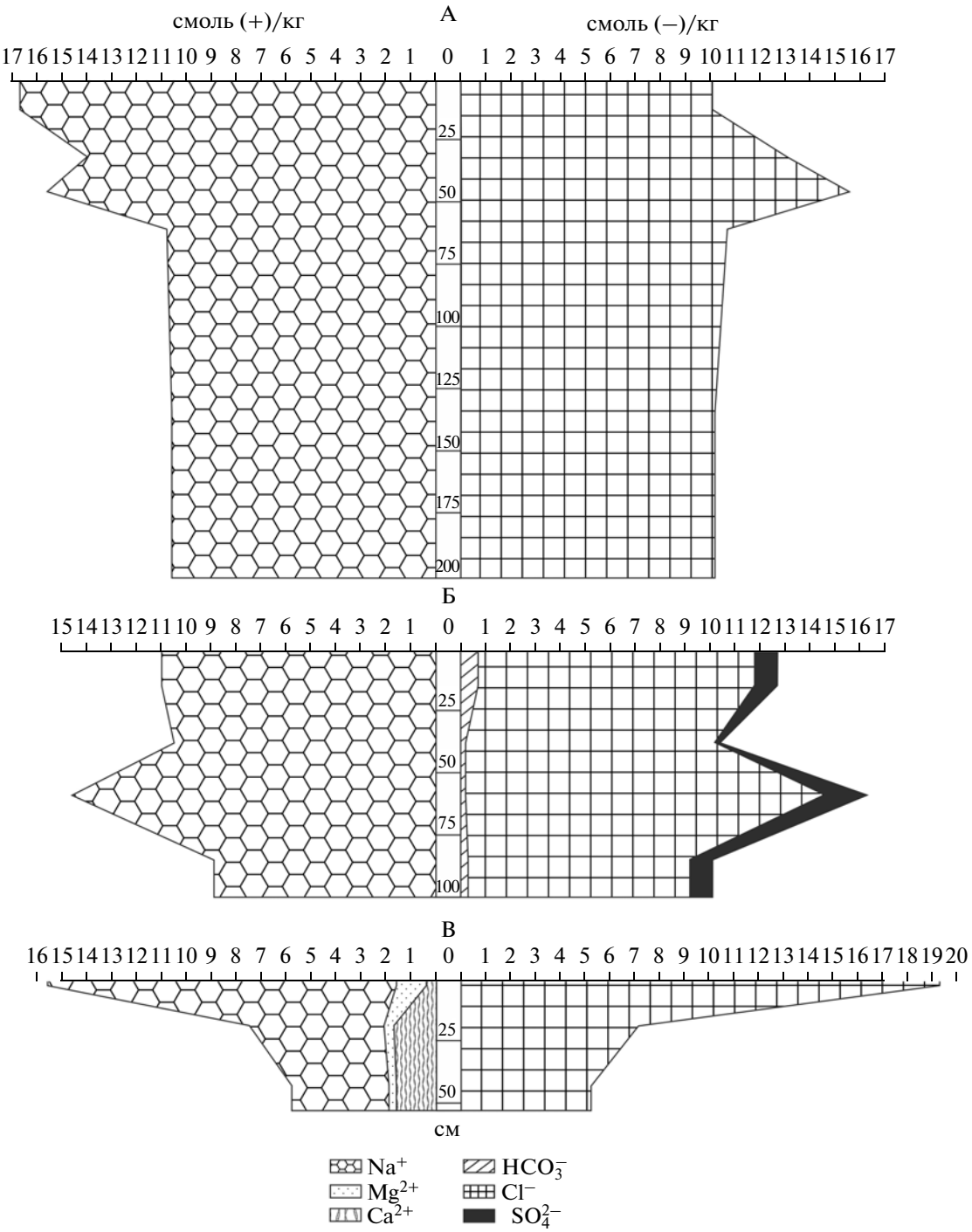



**Рис. 3.** Солевой профиль изученных почв: А – солончака хлоридно-натриевого коркового глубокопрофильного первой надпойменной террасы (разр. 1); Б – солончака хлоридно-натриевого коркового глубокопрофильного высокой поймы (разр. 5); В – аллювиальной луговой насыщенной слоистой примитивной солончаковой сильнозасоленной почвы (разр. 3).

до глубины 200 см. Почва насыщена солями по всему профилю. Выявлено увеличение суммы солей и содержания $Cl^-$ вниз по профилю от гор. A tex,s до [A1s], максимум засоления приурочен к гор. [B1g,s] (рис. 3).

Максимальная концентрация ионов $Na^+$ наблюдалась в поверхностном гор. A tex,s. В гор. [B2g,s] и в материнской породе содержание солей постепенно уменьшается. В то же время концентрации остальных анионов и катионов не превышают

0.3 смоль(экв)/кг. Для всего почвенного профиля характерен хлоридно-натриевый тип химизма. Степень засоления очень сильная. В связи с изменением солевого состава почвы отмечается увеличение содержания обменного $Na^+$ в почвенно-поглощающем комплексе. Оно составляет 30–55% от емкости поглощения. Одновременно происходит и значительное уменьшение содержания обменного $Ca^{2+}$ и $Mg^{2+}$. Однако изменения pH водной вытяжки исходно кислых почв в щелочную сторону в результате внедрения $Na^+$ в почвенно-поглощающий комплекс почв первой надпойменной террасы не отмечено, хотя подобный феномен наблюдался в техногенно-засоленных почвах [21, 23, 24]. Реакция верхних горизонтов слабокислая (pH водный 5.3–5.5) и кислая в нижней части профиля (pH водный 4.8–4.9). Уменьшения гидролитической и обменной кислотности (pH солевой вытяжки) в почве не выявлено, показатели остаются на фоновом уровне. Необходимо отметить, что признаков деградации гумусового горизонта в связи с поступлением солевых растворов не зафиксировано. Почва является *солончаком хлоридно-натриевым корковым глубокопрофильным* [12].

Таким образом, на основании сравнительного анализа морфологического строения и физико-химических свойств почв первой надпойменной террасы выявлены различия в их развитии. До начала воздействия скважины (предположительно середина 80-х гг. XX в.) в почвенном покрове изучаемой территории были представлены дерново-грунтово-глееватые почвы. Начало поступления артезианских вод хлоридно-натриевого состава привело к активизации солончакового процесса и трансформации этих почв на прискважинной части первой надпойменной террасы в солончаки хлоридно-натриевые корковые глубокопрофильные.

Почвы высокой и низкой поймы. Фоновый почвенный покров высокой поймы (катена 3) представлен *собственно аллювиальной луговой кислой почвой* [12]. Профиль состоит из дернины А дер (0–3 см), гумусового гор. А1 (3–12 см) и оглеенных иллювиальных гор. В1g (12–30 см), В2g (30–47 см), В3g (47–87 см) и почвообразующей породы Cg (87–100 см), которая представляет собой бесструктурную аллювиальную слоистую супесь.

Вблизи русла постоянного стока минерализованной воды в реку (катена 2) в результате трансформации собственно аллювиальной луговой кислой почвы сформировался *солончак хлоридно-натриевый корковый глубокопрофильный* (разр. 5) [12]. Морфологическое строение профиля характеризуется слабой дифференциацией на генетические горизонты. Профиль состоит из одного солончакового гор. A1s, сохранившего реликтовые признаки гумусового и иллювиального горизонтов. Деградация этих горизонтов, по-видимому, связана с увеличением растворимости органического вещества почвы за счет образования гуматов и фульватов натрия, отмеченное в районах воздействия техногенного галогенеза [23]. Новообразованный горизонт A1s (0–28 см) является солончаковым, на поверхности зафиксирована белая корка солей. В нем минимально содержание гумуса (0.8%) по сравнению с остальными почвами высокой поймы, что свидетельствует о слабом восполнении запасов органического вещества почвы в связи с деградацией растительного покрова.

Гор. A1s переходит в оглеенную аллювиальную слоистую почвообразующую породу Cg,s (28–48), Ниже залегает подстилающая порода Dg,s, которая дифференцируется на два подгоризонта: D1g,s (48–70 см) и D2g,s (70–100 см). С глубины 50 см поступает грунтовая вода. Почва пропитана солями по всему профилю, а концентрация $Cl^-$ и $Na^+$ максимальна в верхней части подстилающей породы D1g,s.

Максимум суммы солей также приурочен к этому горизонту. Химизм всех горизонтов хлоридно-натриевый, степень засоления – очень сильная. В гор. A1s наблюдается максимум содержания $HCO_3^-$ (0.7 смоль(–)/кг) и pH водный 8.1. Возможно, повышенная щелочность исходно кислых почв связана с органической щелочностью. В то же время в научной литературе [15] отмечено изменение реакции исходно кислых почв в щелочную сторону в результате их орошения минеральными подземными источниками, содержащими гидрокарбонат ион. Концентрация аниона $HCO_3^-$ уменьшается в почвообразующей породе, реакция становится слабощелочной (pH водный = 7.4–7.7). Как и в солончаке первой террасы, в рассматриваемой почве произошли изменения состава обменных оснований: увеличение содержания обменного $Na^+$ до 60–70% от общей суммы поглощенных катионов и обеднение обменными $Ca^{2+}$ и $Mg^{2+}$. Зафиксировано уменьшение гидролитической кислотности до 0.4 смоль(+)/кг и увеличение обменной кислотности (pH сол = 6.0–7.0) по сравнению с фоновой почвой.

Почва в районе скважины (катена 1, разр. 2) в химическом отношении изменена по сравнению с фоновым аналогом. Дернина отсутствует. Гумусовый гор. A1 (0–10 см) содержит повышенные концентрации $Cl^-$ и $Na^+$. В солевом профиле максимум концентраций анионов $Cl^-$ и катионов $Na^+$ наблюдается в иллювиальном гор. Bg (10–20 см), в почвообразующей породе C1 (20–40 см) их содержание уменьшается, а в гор. C2 (40–70 см) – близки к минимуму. Гор. Bg и C1 имеют хлоридно-натриевое засоление. Степень засоления гор. A1 и C1 слабая, иллювиального гор. Bg –

средняя, породу (С2) следует считать незасоленной. Содержание обменного $Na^+$ повышено по сравнению с фоновой почвой. Реакция pH составляет 5.8–6.0, что соответствует фоновым значениям. Почва является *собственно аллювиальной луговой кислой солончаковой слабозасоленной* [12].

Таким образом, развитие собственно аллювиальных луговых кислых почв высокой поймы вблизи ручья минерализованных вод направлено на образование солончаков хлоридно-натриевых корковых глубокопрофильных со слабощелочной и щелочной реакцией. Морфологическое строение этих солончаков существенно изменено по сравнению с фоновыми почвами в связи с трансформацией гумусового и иллювиального горизонтов. При удалении от фонтана скважины и ручья минерализованных вод изменения почвенного типа не происходит, в то же время собственно аллювиальные луговые кислые почвы в слабой степени подвержены воздействию солончакового процесса. Это находит отражение в солевом составе почв и морфологическом строении профиля.

Фоновый почвенный покров низкой поймы представлен *аллювиальной луговой кислой слоистой примитивной почвой* [12] (катена 3, разр. 9). Профиль состоит из двух слоев: слоя 1 (0–12 см) и слоя 2 (12–70 см). Вода сочится с глубины 70 см. Данная почва кислая и слабокислая (pH водный = = 4.9–5.6). Степень насыщенности основаниями высока (65–75%).

Фоновый тип почв низкой поймы значительно изменяется вблизи русла временного стока (катена 1, разр. 3). По химическому составу почва отличается высокими концентрациями анионов $Cl^-$ и катионов $Na^+$. В верхнем слое (0–3 см) зафиксированы максимальные для почв исследуемой территории концентрации анионов $Cl^-$ (19.2 смоль(–)/кг), а также высокий показатель суммы солей – 1.07%.

В сухое время года на поверхности почвы наблюдалась белая корка. Химизм слоя 1 хлоридно-натриевый, степень засоления очень сильная. Засоление уменьшается вниз по профилю. В нижних слоях степень засоления сильная и средняя, химизм хлоридно-кальциево-натриевый. С глубины 53 см отмечено активное поступление воды. Зафиксировано, что в данной почве pH водной вытяжки нейтральный (6.0–7.0), pH солевой вытяжки составляет 5.9–6.4. Эти показатели больше, чем в фоновом аналоге. Почва является переходной между типами аллювиальной луговой кислой к аллювиальной луговой насыщенной. Тем не менее, высокие значения pH водной вытяжки, несмотря на низкую степень насыщенности основаниями (менее 90%) позволяют классифицировать ее как *аллювиальную луговую насыщенную слоистую примитивную солончаковую сильнозасоленную почву* [12].

Вблизи русла постоянного стока (катена 2) солевой состав почвы также претерпел изменения. В ней зафиксирована максимальная концентрация анионов $HCO_3^-$. В слое 1 (0–3 см) она составляет 1.1 смоль(–)/кг. Вниз по профилю, в слое 2 (3–15 см) и слое 3 (15–30 см) концентрация $HCO_3^-$ уменьшается, как и концентрация $Cl^-$ и $Na^+$. Тип химизма слоя 1 сульфатно-гидрокарбонатно-хлоридно-натриевый, степень засоления средняя. Остальные слои не засолены. С глубины 30 см фиксируется активное поступление грунтовой воды. В связи с накоплением аниона $HCO_3^-$ зафиксировано увеличение щелочности. В слое 1 повышенное содержание аниона $HCO_3^-$ обусловливает реакцию, близкую к сильнощелочной (pH водный 8.9), реакция в слое 2 щелочная (pH водный 8.2), а в слое 3 – слабощелочная (pH водный 7.3). Реакция солевой вытяжки в слое 1 и 2 составляет pH сол 7.3 и 7.1, что свидетельствует об уменьшении обменной кислотности почвы по сравнению с фоновым аналогом. Почва определена как *аллювиальная луговая насыщенная слоистая примитивная солончаковая слабозасоленная* [12].

Таким образом, аллювиальные луговые кислые слоистые примитивные почвы низкой поймы р. Аремзянка в результате воздействия минерализованных вод трансформировались в аллювиальные луговые насыщенные слоистые примитивные солончаковые слабозасоленные и сильнозасоленные почвы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Следствием поступления артезианских минерализованных вод хлоридно-натриевого состава из фонтана скважины № 36-РГ в почвы долины р. Аремзянка является активизация солончакового процесса, который за 25-летний период воздействия нарушил естественное развитие интразональных почв первой надпойменной террасы, а также высокой и низкой пойм. Изменение закономерностей развития четко прослеживается при сравнении морфологического строения и физико-химических свойств почв с фоновыми аналогами.

На первой надпойменной террасе дерново-грунтово-глееватые почвы в радиусе 30 м от скважины трансформировались в солончаки хлоридно-натриевые корковые глубокопрофильные. При удалении от фонтана скважины на 80 м в пределах данного геоморфологического уровня сформировались засоленные варианты дерново-грунтово-глееватых почв.

На высокой пойме вблизи ручья минерализованных вод собственно аллювиальные луговые кислые почвы трансформировались в солончаки

хлоридно-натриевые корковые глубокопрофильные со слабощелочной и щелочной реакцией. Морфологическое строение этих солончаков отличается от фоновых почв слабой дифференциацией на генетические горизонты и сохраняет реликтовые признаки гумусового и иллювиального горизонтов. При удалении от ручья минерализованных вод на 100 м наблюдаются слабозасоленные варианты аллювиальных луговых кислых почв.

В пределах низкой поймы р. Аремзянка аллювиальные луговые кислые слоистые примитивные почвы трансформировались в аллювиальные луговые насыщенные слоистые примитивные солончаковые слабозасоленные и сильнозасоленные почвы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Антипов-Каратаев И.Н. и др.* Мелиорация солонцов в СССР. М.: Изд-во АН СССР, 1953. 562 с.
2. Атлас Тюменской области. М.–Тюмень: ГУГК СССР, 1971. Вып. 1. 27 л.
3. *Габбасова И.М., Сулейманов Р.Р.* Трансформация серых лесных почв при техногенном засолении и осолонцевании и в процессе их рекультивации в нефтедобывающих районах Южного Приуралья // Почвоведение. 2007. № 9. С. 1120–1128.
4. *Гайнутдинов М.З., Гилязов М.Ю., Храмов И.Т.* Изменение агрохимических свойств выщелоченных черноземов под влиянием нефтепромысловых сточных вод и их рекультивация // Агрохимия. 1982. № 7. С. 111–116.
5. *Гедройц К.К.* Избранные сочинения. Солонцы, их происхождение, свойства и мелиорация. М.: Сельхозгиз, 1955. Т. 1. 141 с.
6. *Гедройц К.К.* Коллоидальная химия в вопросах почвоведения. Ч. 1. Коллоидальные вещества в почвенном растворе. Образование соды в почве. Солонцы и солончаки. СПб.: Бюро по земледелию и почвоведению Уч. комиссии Гл. упр-я землеустройства и земледелия, 1912. 58 с.
7. *Гедройц К.К.* Осолодение почв. Л.: Тип. “Коминтерн”, 1926. 49 с.
8. *Глинка К.Д.* Солонцы и солончаки Азиатской части СССР (Сибирь и Туркестан). М.: Новая деревня, 1926. 73 с.
9. *Каретин Л.Н.* Почвы Тюменской области. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1990. 286 с.
10. *Ковда В.А.* Происхождение и режим засоленных почв. Т. I. М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1946. 576 с.
11. *Ковда В.А.* Происхождение и режим засоленных почв. Т. II. М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1947. 376 с.
12. Классификация и диагностика почв СССР. М.: Колос, 1977. 224 с.
13. *Коновалов И.А.* Экологические последствия воздействия пластовых вод из устья геологоразведочных скважин. Автореф. дис. ... канд. биол. н. Омск, 2012. 19 с.
14. *Леднев А.В.* Изменение свойств дерново-подзолистых суглинистых почв под действием загрязнения продуктами нефтедобычи и приемы их рекультивации. Автореф. дис. ... докт. с.-х. н. Ижевск, 2008. 43 с.
15. *Лопатовская О.Г., Осадовский З.* Галогенез почв и гидрохимия минеральных источников предгорий Хамар-Дабана (Бурятия) // Известия Иркутского государственного университета. Сер. биология. Экология. 2008. Т. 1. № 2. С. 128–131.
16. *Новикова А.В.* О проявлении и особенностях солонцовых свойств в почвах степной и сухостепной зон юга Украины // Почвоведение. 2007. № 7. С. 811–822.
17. *Орловский Н.В.* Вопросы улучшения солонцов и солонцеватых почв Западной Сибири. Омск, 1937. 162 с.
18. *Орловский Н.В.* Исследования по генезису, солевому режиму и мелиорации солонцов и других засоленных почв Барабинской низменности // Тр. Почв ин-та им. В.В. Докучаева. М., 1955. Т. 17.
19. Отчет о результатах геологоразведочных работ по объекту “Инвентаризация и определение состояния скважин на пресную и минеральную воду, пробуренных в южной части Тюменской области”. Отчет управления по недропользованию по Тюменской области и территориального центра “Тюменьгеомониторинг”. Тюмень, 2008. 221 с.
20. *Панкова Е.И., Воробьева Л.А., Гаджиев И.М., Горохова И.Н., Елизарова Т.Н., Королюк Т.В., Лопатовская О.Г. и др.* Засоленные почвы России. М.: ИКЦ “Академкнига”, 2006. 854 с.
21. *Ронжина Т.В.* Геохимическая трансформация дерново-подзолистых почв Калининградской области при разливах минерализованных вод. Автореф. дис. ... канд. геогр. н. М., 2011. 23 с.
22. *Соколовский А.Н.* Засоленные почвы как одно из солепроявлений наземной поверхности // Почвоведение. 1941. № 7–8.
23. *Солнцева Н.П.* Добыча нефти и геохимия ландшафта. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1998. 376 с.
24. *Солнцева Н.П., Садов А.П.* Влияние сточных минерализованных вод на почвы в районе Уренгойского нефтегазоконденсатного месторождения (Западная Сибирь) // Почвоведение. 1997. № 3. С. 322–329.
25. *Солнцева Н.П., Садов А.П.* Техногенный галогенез в почвах лесотундровых и северотаежных ландшафтов Западной Сибири // Почвоведение. 2000. № 9. С. 1119–1127.
26. *Хитров Н.Б.* Выбор диагностических критериев существования и выраженности солонцового процесса в почвах // Почвоведение. 2004. № 1. С. 18–31.
27. *Хитров Н.Б.* Физико-химические условия развития солонцового процесса в почвах // Почвоведение. 1995. № 3. С. 298–307.

*ПОЧВОВЕДЕНИЕ, 2014, № 3, с. 375–382*

## ДЕГРАДАЦИЯ, ВОССТАНОВЛЕНИЕ И ОХРАНА ПОЧВ

*УДК 631.4*

# КРАСНАЯ КНИГА ПОЧВ ЕВРАЗИИ: РОССИЯ И СОПРЕДЕЛЬНЫЕ СТРАНЫ*

**© 2014 г. Е. Д. Никитин[1], Е. Б. Скворцова[2], Е. П. Сабодина[1]**

*[1]Музей землеведения МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы*
*e-mail: nikitin.museum@yandex.ru*
*[2]Почвенный институт им. В.В. Докучаева Россельхозакадемии, 119017, Москва, Пыжевский пер., 7*
*e-mail: eskvora@mail.ru*

Поступила в редакцию 28.02.2013 г.

Поставлена задача формирования Красной книги почв Евразии, являющейся своевременным ответом на экологический вызов, порожденный интенсивной, истощительной эксплуатацией почвенных ресурсов. Раскрыта долгосрочная стратегия взаимоотношений человека и окружающей среды, направленная на создание условий для развития страны и сбережения природы посредством новых правовых возможностей в сохранении почвенного разнообразия и особо ценных почвенных ресурсов, развития почвоведения как фундаментальной науки, формирования ориентированных на гармонизирующее развитие социально-природных связей. Анализируется более чем 30-летний период почвенно-краснокнижной деятельности в России и делается ряд обобщений, позволяющих более эффективно продолжать работу по особой охране почв в РФ и сопредельных странах.

*Ключевые слова:* Красная книга почв, экосистемы, особая охрана почв, экологические функции почв, биосфера, почвоведение.

**DOI:** 10.7868/S0032180X14030071

## ВВЕДЕНИЕ

Шестой съезд Общества почвоведов им. В.В. Докучаева, состоявшийся 13–18 августа 2012 г. в Петрозаводске, прошел под девизом “Знания о почве – развитию страны”. Очевидно, что укрепление, а тем более развитие России немыслимо без принципиального усиления взаимодействия с сопредельными государствами в различных областях, в том числе в области особой охраны почв.

Вышедший в свет в 2009 г. первый выпуск “Красной книги почв России” (научные редакторы Г.В. Добровольский, Е.Д. Никитин) [10] содержал раздел, касающийся некоторых аспектов особой охраны почв стран ближнего зарубежья, который можно рассматривать как начало перехода почвенно-краснокнижных работ на континентальный, а затем мировой уровни. Этому способствует прежде всего нарастающая потребность в создании на правовой основе в различных странах сопряженного почвенно-экологического каркаса, направленного на существенное ослабление негативных изменений окружающей среды.

## ОБСУЖДЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ И РЕЗУЛЬТАТОВ

Перед тем как перейти к обсуждению проблемы использования зарубежьем накопленного в России опыта по подготовке Красной книги и особой охране почв, кратко осветим сущность этого опыта. Анализ более чем 30-летнего периода работ по созданию Красной книги почв в нашей стране позволяет сформулировать ряд основных положений.

Прежде всего, необходимо ясное понимание, почему нужна Красная книга почв различных уровней – регионального, федерального и др. и почему произошло явное запаздывание процесса ее создания? Ответ на этот вопрос содержится в ряде публикаций [13, 14, 16], и суть его сводится к следующему.

Выходившие в свет Красные книги, вплоть до начала XXI в., касались сугубо биологических объектов (растений и животных). Другие детища природы, в том числе почвы, в них не попадали. Это связано с историей природоохранного дела. Известно, что природоохранное движение зародилось еще до промышленного бума XIX–XX вв.

* Авторы благодарят академика РАН Г.В. Добровольского за поддержку данной статьи и консультации, полученные при ее подготовке.

**Таблица 1.** Основные этапы почвенно-краснокнижных работ в России

| Этап | Годы реализации |
|---|---|
| Теоретические и методические обоснования необходимости создания и реализации Красной книги и особой охраны эталонных, редких и исчезающих почв | 1979–1989 |
| Организация рабочей группы по созданию Красной книги почв при Докучаевском обществе почвоведов | 1989 |
| Преобразование рабочей группы в подкомиссию по Красной книге и особой охране почв. Организация Комиссии по Красной книге почв при Совете РАН по изучению и охране культурного и природного наследия | 1996, 2000 |
| Проведение специальных заседаний подкомиссии на съездах Общества почвоведов с публикацией тезисов докладов в трудах съездов. Подготовка предложения о включении специальной почвенно-краснокнижной статьи (62) в закон РФ “Об охране окружающей среды” и принятие закона | 1996, 2000, 2004, 2008, 2012 |
| Публикация Красных книг почв субъектов Российской Федерации: | |
| Красная книга почв и экосистем Калмыкии | 2000 |
| Красная книга почв Оренбургской области | 2001 |
| Редкие и исчезающие почвы природных парков Волгоградской области | 2006 |
| Красная книга почв Ленинградской области | 2007 |
| Красная книга почв Белгородской области | 2007 |
| Редкие и исчезающие почвы Пермского края | 2010 |
| Красная книга почв Республики Татарстан | 2012 |
| Публикация первого выпуска Красной книги почв России | 2009 |
| Развертывание работ по подготовке Красной книги почв Евразии: Россия и сопредельные страны | В настоящее время |

Гроув [3] отмечает: “Природоохранному движению на Западе уже по меньшей мере 200 лет, началось оно уже при освоении тропиков” (с. 6). Так, на о. Тобаго в 1764 г. были созданы лесные заповедники, на о. Сент-Винсент в 1791 г. принят кингсхильский акт о защите лесов, на о. Тасмания в 1860 г. вступил в действие закон о защите птиц, в 1804 г. была организована Индийская лесная служба. В России указами Петра Великого запрещалась рубка приречных лесов и бесконтрольная охота в государственных заказниках; сохранялись лесных засеки в лесостепной зоне и др.

Несмотря на достаточно давнее зарождение охраны природы, работы в этой области длительное время не являлись комплексными и отличались в основном ботанико-зоологической направленностью, распространяясь главным образом на животных и растения. Почва не привлекала к себе внимание природоохранных организаций. Значительное внимание на почву стали обращать, когда существенно расширилась эрозия и загрязнение почвенного покрова. И, начиная со второй половины XX в., стал нарастать процесс регионально-глобальной деградации почвенных ресурсов. Тем не менее и в это время почвоохранная политика не была всесторонней и не включала в себя проблему особой охраны почв, предполагающую сохранение их эколого-генетического разнообразия и естественных экосистемных и глобальных функций, от чего прямо зависит поддержание биосферных констант планеты.

Создание учения об экологических функциях почв [6, 7, 12, 13, 22, 23 и др.] позволило принципиально расширить цели и задачи их сохранения и выделить в самостоятельное направление особую охрану наиболее ценных почвенных ресурсов и проблему подготовки Красной книги эталонных, редких и исчезающих почв. Осознанию научной общественностью важности данной работы, несомненно, содействовало появление в законе об охране окружающей среды РФ специальной статьи 62:

1. Редкие и находящиеся под угрозой исчезновения почвы подлежат охране государством, и в целях их учета и охраны учреждается Красная книга почв Российской Федерации и красные книги почв субъектов Российской Федерации, порядок ведения которых определяется законодательством об охране почв.

2. Порядок отнесения почв к редким и находящимся под угрозой исчезновения, а также порядок установления режимов использования земельных участков, почвы которых отнесены к редким и находящимся под угрозой исчезновения, определяются законодательством. (Федеральный закон “Об охране окружающей среды” Принят Государственной Думой 20 декабря 2001 года. Одобрен Советом Федерации 26 декабря 2001 года; Опубликован: “Российская газета” от 12 января 2002 года № 6 (№ 2874).

Развертывание реальных работ (табл. 1) по подготовке Красной книги почв России показало следующее.

Во-первых, имеет место явное затягивание самого первого этапа – осознания целесообразности и необходимости эффективной почвенно-краснокнижной деятельности. Так, с момента высказывания в печати в 1979 г. идеи о целесообразности учреждения специальной Красной книги эталонных, редких и исчезающих почв [12] до организации рабочей группы по ее созданию прошло 10 лет. Эта группа была образована на VIII Всесоюзном съезде почвоведов в Новосибирске в 1989 г. (председатель – Е.Д. Никитин, секретарь – Е.Б. Скворцова). Также была затянута публикация первых региональных работ по Красным книгам почв. Они появились в 2000 и 2001 гг. [9, 20].

Существенной активизации работ по особой охране почв, кроме публикации первых региональных книг, способствовало, как было отмечено выше, принятие федерального закона "Об охране окружающей среды РФ", с включением в него специальной статьи о необходимости учреждения региональных и федеральной Красных книг почв. В результате в России с 2006 по 2012 гг. появилось шесть Красных книг почв [1, 2, 8–11].

Таким образом, сказанное свидетельствует, что при появлении новых точек роста *почвенно-краснокнижной деятельности* в субъектах Российской Федерации и в странах ближнего и дальнего зарубежья следует учесть в полной мере полученный почвоохранный опыт в России. Этот опыт ясно говорит о необходимости активизации особой охраны почв, если созрели предпосылки для подготовки очередной почвенной Красной книги. Крайне важно, сформировав группу специалистов по подготовке Красной книги почв, как можно быстрее вооружить их юридическим основанием их деятельности. Для этого необходима подготовка и публикация правовой документации (законных и подзаконных актов) и принятие соответствующих административно-правовых решений по рассматриваемому вопросу.

Несомненно, важное значение имеет формирование соответствующего общественного мнения с помощью средств массовой информации. Так, для разъяснения научной и практической значимости Красной книги почв использовались: публикации значительным тиражом брошюр в издательстве "Знание", публикации в газетах, выходящих массовым тиражом, выступления по радио и телевидению, подготовка музейных экспозиций и выставок, регулярные выступления на российских и международных форумах, встречи с депутатами Государственной Думы и др.

Дадим сжатую характеристику опубликованных в России с 2000 по 2012 гг. Красных книг почв [1, 2, 8–11, 20].

1. *Л.Н. Ташнинова* "Красная книга почв и экосистем Калмыкии" (ответственный редактор Е.Д. Никитин), 2000. Эта работа подготовлена на основе результатов экспедиционных и аналитических исследований с дополнительным использованием литературных и фондовых материалов. Приведены данные по эталонным и редким почвам, уникальным природным экосистемам Калмыкии. Книга может служить пособием при проектировании природоохранных мероприятий, а также интересна и полезна широкому кругу специалистов в области почвоведения, ландшафтоведения и экологии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Джона Д. и Кэтрин Т. Макартуров (грант № 98-52231) в рамках Конкурса индивидуальных исследовательских проектов по глобальной безопасности и устойчивому развитию.

2. *А.И. Климентьев, А.А.Чибилев, Е.В. Блохин, И.В. Грошев* "Красная книга почв Оренбургской области" (научные консультанты Г.В. Добровольский и Е.Д. Никитин), 2001. Это почвенная Красная книга крупного региона России – Южного Урала (Оренбургская обл.), отличающегося сложными природными условиями и высокой степенью освоения территории. Обосновано, что изучение и сохранение почв, особенно ценных, редких и эталонных, позволяет разрабатывать подходы к реализации важных функций почв по поддержанию необходимых условий жизни на планете.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета по природоохранной деятельности и мониторингу окружающей среды администрации Оренбургской области, ФЦНТП "Биологическое разнообразие", грант № 134.

3. *В.М. Кретинин, В.В. Брагин, К.Н. Кулик, В.М. Шишкунов* "Редкие и исчезающие почвы природных парков Волгоградской области", 2006. Представлен первый опыт составления Красной книги почв одного из крупнейших регионов страны – Нижнего Поволжья. На начальном этапе обобщены материалы по природным паркам Волгоградской области. Показано, что изучение и сохранение целинных и, особенно, редких и исчезающих почв позволяет наиболее полно познать их генезис, оценить функциональные возможности, уточнить бонитет, стоимость, ущерб от деградации, выработать практические рекомендации для производства и принять необходимые меры по предупреждению и устранению негативных последствий антропогенного воздействия на почвенный покров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета природных ресурсов и охраны окружающей среды администрации Волгоградской области.

4. *Б.Ф. Апарин, Г.А. Касаткина, Н.Н. Матинян, Е.Ю. Сухачева* “Красная книга почв Ленинградской области”, 2007. На основании многолетних исследований дана характеристика почв Ленинградской области – объектов Красной книги – и рекомендации по их охране.

Ленинградская область уникальна в почвенном отношении. Она расположена на территории бассейна Балтийского моря со своеобразным сочетанием факторов почвообразования и сложной историей развития, что обусловило исключительное разнообразие почв. Мощное антропогенное влияние создает реальную угрозу потери особо ценных, редких и уникальных почвенных разностей, обеспечивающих сохранение биоразнообразия и нормальное функционирование экосистем.

Книга подготовлена и опубликована при финансовой поддержке Правительства Ленинградской области, Центрального музея почвоведения, Биологического института СПбГУ, Российского фонда фундаментальных исследований.

5. *В.Д. Соловиченко, С.В. Лукин, Ф.Н. Лисецкий, П.В. Голеусов* “Красная книга почв Белгородской области”, 2007. В книге содержится информация о типичных, редких и уникальных почвах Белгородской области. Представлено детальное морфологическое, агрофизическое и агрохимическое описание профильных разрезов этих почв. Приводятся сведения о географическом распространении исследуемых почвенных типов, дано обоснование придания им охраняемого статуса и предложены защитные меры по сохранению их естественного плодородия.

Издание подготовлено при поддержке губернатора Белгородской области и Белгородского государственного университета.

6. “Красная книга почв России: объекты Красной книги и кадастра особо ценных почв” (научные редакторы Г.В. Добровольский, Е.Д. Никитин), 2009. В работе приводятся систематизированные основные данные по объектам первого выпуска Красной книги почв России. Освещаются ее главные теоретические, методологические и междисциплинарные положения. Книга призвана консолидировать усилия организаций и специалистов по сохранению почвенного и природного разнообразия страны и содействовать дальнейшей практической реализации особой охраны эталонных, редких и исчезающих почв.

Работа подготовлена при поддержке МГУ им. М.В. Ломоносова, Российской академии наук, Почвенного института им. В.В. Докучаева РАСХН, Российской экологической академии.

7. *О.З. Еремченко, Т.Г. Филькин, И.Е. Шестаков* “Редкие и исчезающие почвы Пермского края”, 2010. Описаны редкие почвы Пермского края, подлежащие первоочередной охране с целью предотвращения их антропогенной деградации. Обоснована необходимость включения редких и находящихся под угрозой исчезновения почв в региональную почвенную Красную книгу.

Издание подготовлено при финансовой поддержке РФФИ (грант № 07-04-96046) и Федеральной целевой программы “Научные и научно-педагогические кадры России” № 2009-1.1-201-018, а также при финансовой поддержке Министерства промышленности, инноваций и науки Пермского края.

8. *А.Б. Александрова, Н.А. Бережная, Б.Р. Григорьян, Д.В. Иванов, В.И. Кулагина.* “Красная книга почв Республики Татарстан”, 2012. Приводятся результаты работ по созданию Красной книги почв Татарстана, начатые в 2008 г. по инициативе Института проблем экологии и недропользования республиканской Академии наук.

Эти исследования были поддержаны Министерством экологии и природных ресурсов и Министерством лесного хозяйства Республики Татарстан.

Какой главный вывод можно сделать, опираясь на анализ и краткую характеристику опубликованных в России Красных книг почв? Есть все основания считать, что с публикацией почвенных краснокнижных произведений и включением в закон об охране окружающей среды РФ специальной статьи 62, стимулирующей подготовку федеральной и региональных Красных книг почв открылись качественно новые правовые возможности в сохранении почвенного разнообразия и особо ценных почвенных ресурсов, поскольку фактически было обосновано и узаконено новое природоохранное направление – особая охрана эталонных, редких и исчезающих почв.

При этом можно выделить два основных подхода в реализации возможностей воплощения особой охраны почв в жизнь. Первый, как нам представляется, стержневой подход [9], заключается в выявлении наиболее ценных почвенных объектов: эталонных, редких и исчезающих, представляющих повышенную научную, практическую и биосферную значимость (табл. 2) и потому нуждающихся в реальном сбережении с оформлением на них соответствующей правовой документации. Эта документация фиксирует их включение в сеть особо охраняемых объектов, юридически защищенных от прямого уничтожения, застройки, загрязнения и других негативных процессов. Успешная реализация данного подхода предполагает серьезную предварительную работу по выявлению объектов Красной книги почв, их изучению и подготовке научного обоснования для включения в сеть особо охраняемых территорий (**ООТ**) [10, 14]. В настоящее время разработана структура Экологического паспорта ценного почвенного объекта (**ЦПО**), включаю-

**Таблица 2.** Виды почвенных объектов особой охраны

| Объект | Основные формы охраны |
|---|---|
| Целинные эталонные почвы | Комплексные и почвенные заповедники и заказники |
| Редкие целинные и освоенные почвы | Почвенные заповедники, заказники и памятники природы |
| Почвы мемориального значения | Памятники истории, почвенные заказники |
| Почвы опорных пунктов исследовательских учреждений | Почвенные заказники |
| Почвы ключевых учебных полигонов | То же |
| Сильноокультуренные почвы – модели высокого плодородия | Агропочвенные заказники, опытные станции, государственные сортоиспытательные участки |
| Почвы как среда обитания растений и животных, включенных в Красную книгу | Комплексные заповедники и заказники |
| Реперные почвы – объекты мониторинга | Ценные почвенные объекты специального использования |
| Огородные высокоокультуренные почвы | Ценные почвенные объекты, защищаемые от застройки и загрязнения |
| Ископаемые природные почвы | Почвенно-палеонтологические заказники |
| Почвы археологических объектов | Почвенно-археологические заказники и памятники |
| Городские почвы повышенной экологической значимости | Ценные почвенные объекты, защищаемые от застройки и загрязнения |

щего следующие показатели: 1 – название ЦПО, площадь (в га), кто является землепользователем; 2 – значение ЦПО, характер использования; 3 – административный район, область; 4 – состояние и стадия оформления охраны ЦПО; 5 – Ф.И.О. рекомендовавших ЦПО для особой охраны, год рекомендации; 6 – местоположение ЦПО, схема расположения с указанием масштаба; 7 – геолого-географические условия и экзогенные процессы в районе ЦПО; 8 – почвы, генетические горизонты и их мощность; 9 – антропогенные процессы, изменения ЦПО и прилегающих территорий, прогнозные оценки изменений; 10 – основные особенности ЦПО, являющиеся основанием для занесения его в Красную книгу почв; 11 – рекомендуемые мероприятия по особой охране ЦПО, по режиму охраны, ответственные за охрану организации; 12 – основная литература по ЦПО (если имеется или готовится).

Второй подход ориентирован главным образом на изучение почв уже существующей сети ООТ с тем, чтобы определить, какие из них достойны ранга особо ценных. Добиваться статуса специальной охраны для таких почв, как правило, не надо, так как они уже располагаются в пространстве ООТ. Можно лишь добавить к тому или иному объекту, входящему в ООТ (заповеднику, заказнику, национальному парку) еще небольшую площадь с обнаруженной особо ценной почвой [2].

Жизнь показала, что необходим также комбинированный подход [10, 20], включающий в себя компоненты из первого и второго из указанных подходов к особой охране почв.

Кратко охарактеризуем основные задачи дальнейшего развития охраны наиболее ценных почвенных объектов с подготовкой новых региональных почвенных Красных книг и созданием Красной книги почв Евразии (России и сопредельных стран).

Первое, что необходимо сделать, – это добиться, чтобы уже вышедшие в России Красные книги почв имели не только рекомендательный характер. Они должны обладать статусом почвенно-краснокнижного правового свода, узаконенного для исполнения.

Однако одним словесным призывом данный вопрос не решить, необходимо прежде всего разработать механизм реализации высказанных в Красных книгах почв рекомендаций и сделать его осуществление обязательным.

Другой важной задачей, несомненно, является выпуск Красных книг почв для субъектов РФ, еще не имеющих их. Здесь работа предстоит очень большая, поскольку пока вышло в свет лишь семь региональных Красных книг, причем для Сибири и Дальнего Востока эти книги находятся еще в стадии доработки (табл. 1, рисунок).

При создании новых почвенных Красных книг в ряде случаев целесообразно, чтобы субъекты РФ, оказавшиеся в числе лидеров сохранения ценных почвенных объектов, стали бы инициаторами подготовки утвержденных интегральных Красных книг почв экономических районов, в которые они входят [17]. Польза от этого очевидна. Ведь статус реально охраняемых ЦПО получают не только особо ценные почвенные объекты, уже попавшие в изданные Красные книги почв субъектов Российской Федерации, но и те из них, которые лишь представлены для особой охраны в той или иной области или республике РФ, но не




Распределение объектов, включенных в Красную книгу почв, по субъектам Российской Федерации. Условные обозначения: *1* – субъекты Федерации, в которых не выделены объекты для Красной книги почв [10]; *2* – 1–5 объектов включены в Красную книгу почв России; *3* – 6–12 объектов включены в Красную книгу почв России; *4* – 13–25 объектов включены в Красную книгу почв России; *5* – более 26 объектов включены в Красную книгу почв России; *6* – субъекты Федерации, в которых изданы отдельные региональные Красные книги почв.

вошли в соответствующую региональную утвержденную Красную книгу почв в связи с ее отсутствием или сильно затянувшейся подготовкой к изданию.

Характерным примером может служить Центрально-Черноземный экономический район (**ЦЧЭР**), объединяющий Белгородскую, Воронежскую, Курскую, Липецкую, Тамбовскую, а также Орловскую области. Среди экономических районов РФ здесь наименьшая лесистость и высокая распаханность – 63.7%. При этом большинство почвенных подтипов распахано на 90% и более от площади почв сельскохозяйственных угодий [21].

Объективная необходимость в подготовке интегральной Красной книги почв ЦЧЭР очевидна. Во-первых, реализация почвенно-краснокнижной деятельности на любом уровне – это важный шаг к расширению очень скромной сети особо охраняемых природных территорий (**ООПТ**) в лесостепных и степных регионах страны. Так, отмечается [21], что “при высокой степени освоенности степных ландшафтов, особенно в европейской части России, только 0.11% площади степной зоны (включая горные степи) обеспечено заповедной охраной. Не в каждом субъекте РФ, где существуют зональные степные ландшафты, имеются ООПТ федерального уровня” (с. 103).

Успешный опыт в кооперации краснокнижной деятельности между отдельными субъектами РФ уже имеется, примером чего служит издание Красной книги Среднего Урала, распространяющейся на Пермскую и Свердловскую области [10]. Важно такой опыт существенно расширить, чему, несомненно, будет способствовать подготовка и издание интегральных Красных книг почв экономических регионов России.

Плодотворной реализации данного начинания может содействовать и руководство федеральных округов, в которые входят субъекты Федерации, решившие объединить свои усилия в благородном деле сохранения почвенного богатства страны.

В число актуальных почвенно-краснокнижных задач следует включить постоянное разъяснение социальной, экологической и экономической значимости работ по Красной книге почв. Установлено, что освоение сверх определенных пределов какой-либо крупной территории значительно снижает общую сумму социально-экономических полезностей от ее использования [4]. Полное же освоение дает лишь 25% от возможно-

го максимума [7]. При этом в связи с загрязнением почв, ухудшением качества урожая, качества питьевой воды и воздуха, существенно ухудшается экологическая обстановка и здоровье населения [4, 7]. Работы по Красной книге и особой охране почв в определенной мере блокируют указанные негативные процессы, так как ведут к сохранению и восстановлению природных и природно-культурных экосистем [4, 10], повышают результативность почвенно-экологических исследований и мероприятий благодаря сбережению эталонных и редких почв, а также природного разнообразия в целом. Эти работы способствуют, кроме того, расширению трудовой занятости населения и его экологическому воспитанию.

Относительно самостоятельную группу образуют задачи создания Красной книги почв Евразии: России и сопредельных стран. Следует сразу же оговориться, что решение данных задач не является легким, но объективная потребность в движении в почвенно-евразийском направлении весьма велика. Начинать здесь надо прежде всего с налаживания и усиления контактов российских почвоведов со специалистами ближнего зарубежья.

Существенную помощь может оказать Общество почвоведов им. В.В. Докучаева. В последние годы оно стремится актуализировать межгосударственные контакты специалистов. На VI съезде почвоведов в Петрозаводске (13–18 августа 2012 г.) было сообщено, что в обществе почвоведов России организовали несколько совместных с нами ячеек наши соседи: Украина, Белоруссия, Узбекистан, Азербайджан и др. Следует учесть, что еще во времена Советского Союза, в 1990 г., Казахстан выразил желание работать с подкомиссией по Красной книге и особой охране почв. Не случайно, что в приложении к первому выпуску Красной книги почв России (2009) присутствует ряд ценных почвенных объектов, представленных к особой охране почвоведами Украины, Грузии, Киргизии [10].

При развертывании работ по почвенной Красной книге в странах ближнего зарубежья необходимо в первую очередь использовать следующие российские наработки и обобщения по проблеме особой охраны почв:

В теоретическом плане Красная книга и особая охрана почв рассматривается как одно из важнейших следствий учения о почвенных экологических функциях, которое фиксирует равноправное высокое значение почв, наряду с другими составляющими природного комплекса, в благополучии геобиосоциосферы [4, 5, 7], что предполагает их сопряженную охрану.

В Красную книгу почв могут заноситься как природные, так и природно-культурные почвенные объекты, для которых существует или возникает угроза разрушения или деградации. Связано это с единым подходом к изучению и сохранению природного и культурного наследия страны, что, в частности, подчеркивается академиками РАН Г.В. Добровольским и Е.П. Челышевым. Сошлемся на их высказывание в информационном бюллетене Научного совета РАН по изучению и охране культурного и природного наследия: “В своей деятельности наш Совет неизменно руководствуется принципом неделимости природного и культурного наследия. В его трудах подчеркивалось, что для преодоления истощения ресурсов биосферы необходимо активизировать весь потенциал культуры... Сохранение среды обитания органически связано с задачами защиты культуры от разрушения и деградации, с воспитанием в человеке ответственности за состояние природной и духовной среды” (цит. по [18], с. 235).

При организации работ по почвенной Красной книге в странах ближнего зарубежья целесообразно учесть ряд методических положений, на которые опирались российские специалисты, – положений, делающих работу по особой охране почв более эффективной. Во-первых, должен быть определен и утвержден перечень объектов, могущих попасть в сеть особо охраняемых территорий (табл. 2). Во-вторых, опыт показывает, что нельзя ограничиваться только списками особо ценных почвенных объектов, рекомендованных к сохранению. Весьма важна также подготовка кадастра особо ценных почвенных объектов с составлением экологических паспортов на ЦПО и правовым, а также административным утверждением их в качестве претендентов на занесение в сеть ООПТ [10, 14].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение следует специально подчеркнуть исключительную актуальность расширения участия почвоведов в междисциплинарных программах по сохранению природного и культурного наследия России и зарубежья.

Однако необходимо отдавать себе отчет, что вышеизложенные соображения по особой охране и Красной книге почв различных уровней (региональном, федеральном, континентальном и др.) только тогда могут получить реальное практическое воплощение, когда усилия отдельных ученых и организаций будут подкреплены соответствующей государственной политикой и деятельностью по рациональному использованию, сохранению и восстановлению различных природных ресурсов, в том числе почв и почвенного покрова.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Александрова А.Б., Бережнов Н.А., Григорян Б.Р., Иванов Д.В., Кулагина В.И.* Красная книга почв

Республики Татарстан. Казань: Фолиант, 2012. 192 с.

2. *Апарин Б.Ф., Касаткина Г.А., Матинян Н.М., Сухачева Е.Ю.* Красная книга почв Ленинградской области. СПб.: Аэроплан, 2007. 320 с.
3. *Гроув Р.Х.* Зарождение на Западе движения в защиту окружающей среды // В мире науки. 1993. № 9–10. С. 6–64.
4. *Добровольский Г.В., Никитин Е.Д.* Сохранение почв как незаменимого компонента биосферы. М.: Наука, 2000. 185 с.
5. *Добровольский Г.В., Никитин Е.Д.* Функции почв в биосфере и экосистемах. М.: Наука, 1990. 270 с.
6. *Добровольский Г.В., Никитин Е.Д.* Экологические функции почвы. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1986. 135 с.
7. *Добровольский Г.В., Никитин Е.Д.* Экология почв. Учение об экологических функциях почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2012. 415 с.
8. *Еремченко О.З., Филькин Т.Г., Шестаков И.Е.* Редкие и исчезающие почвы Пермского края. Пермь, 2010. 93 с.
9. *Климентьев А.И., Чибилев А.А., Блохин Е.В., Грошев И.В.* Красная книга почв Оренбургской области. Екатеринбург: Уро РАН, 295 с.
10. Красная книга почв России / Под ред. Г.В. Добровольского, Е.Д. Никитина М.: МАКС-Пресс, 2009. 575 с.
11. *Кретинин В.М., Брагин В.В., Кулик К.Н., Шишкунов В.М.* Редкие и исчезающие почвы природных парков Волгоградской области. Волгоград: Изд-во ВолГУ, 2006. 144 с.
12. *Никитин Е.Д.* Жизнь и будущее почв. М.: Знание, 1979. 45 с.
13. *Никитин Е.Д.* Основа жизни на Земле: почва – Россия – цивилизация. М.: МАКС-Пресс, 2010. 240 с.
14. *Никитин Е.Д.* О создании Красной книги почв // Почвоведение. 1989. № 2. С. 113–121.
15. *Никитин Е.Д.* Роль почв в жизни природы. М.: Знание, 1982. 50 с.
16. *Никитин Е.Д., Скворцова Е.Б., Кочергин А.Н. и др.* Комплексная Красная книга природных ресурсов // Почвоведение. 2007. № 3. С. 365–372.
17. *Никитин Е.Д., Щеглов Д.И., Сабодина Е.П.* Интегральная Красная книга почв экономического района страны и ее социальное и экологическое значение // Вестник Воронежского гос. ун-та. Сер. химия, биология, фармация. 2011. № 1. С. 100–104.
18. *Сабодина Е.П., Никитин Е.Д., Кочергин А.Н., Шоба С.А.* Развитие экологических движений. М.: МАКС-Пресс, 2008. 275 с.
19. *Соловиченко В.Д., Лукин С.В., Лисецкий Ф.Н., Голеусов П.В.* Красная книга почв Белгородской области. Белгород: Изд-во БелГУ, 2007. 190 с.
20. *Ташнинова Л.Н.* Красная книга почв и экосистем Калмыкии. Элиста, 2000. 250 с.
21. *Титова С.В.* Особо охраняемые территории степной зоны России: репрезентативность, эффективность в сохранении ландшафтов // Известия РАН. Сер. география. 2010. № 1. С. 103–111.
22. *Bockhein J.G., Gennadiev A.N.* Soil-factorial models and earth-system science // Geoderma. 2010. V. 159. P. 243–251.
23. *Nikitin E.D.* Life basis of the Earth: soil – Russia – civilization. M.: МАКС-Пресс, 2010. 195 p.

*ПОЧВОВЕДЕНИЕ, 2014, № 3, с. 383–384*

**НЕКРОЛОГ**

# ПАМЯТИ ПРОФЕССОРА ВИТАЛИЯ АЛЕКСАНДРОВИЧА ДЁМКИНА

**DOI:** 10.7868/S0032180X14030034



27 июля 2013 г. на 62-ом году жизни скоропостижно скончался заместитель директора по научной работе Института физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН, заведующий лабораторией археологического почвоведения, член редколлегии журнала “Почвоведение”, член Научного совета по проблемам почвоведения РАН, член Президиума Центрального совета Докучаевского общества почвоведов, доктор биологических наук, профессор Виталий Александрович Дёмкин.

Родился Виталий Александрович 23 февраля 1952 г. на Украине, в с. Сенча Лохвицкого р-на Полтавской обл. После окончания школы в 1969 г. он поступил в Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова на почвенное отделение биолого-почвенного факультета. В 1974 г. после окончания МГУ Виталий Александрович поступил в аспирантуру Института агрохимии и почвоведения АН СССР (ныне – Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН, Пущино Московской обл.), и с того времени вся его жизнь была неразрывно связана с этим институтом, где он прошел путь от аспиранта до заместителя директора по научной работе и заведующего лабораторией. В 1983 г. В.А. Дёмкин защитил в Московском государственном университете кандидатскую диссертацию, а через 10 лет там же докторскую диссертацию на тему “Почвы сухих и пустынных степей Восточной Европы в древности и средневековье”. Эта работа послужила основой для нового научного направления в почвоведении – археологического почвоведения.

География исследований Виталия Александровича охватывала Южный Урал, Западный Казахстан, Нижнее и Среднее Поволжье, Волго-Донское междуречье. В многочисленных экспедициях Виталий Александрович принимал непосредственное личное участие: в первые годы как участник, а с начала 80-х годов как руководитель почвенно-археологических экспедиций. Экспедиции под руководством Виталия Александровича всегда отличались тщательно продуманной организацией, в них с большим интересом принимали участие начинающие молодые исследователи, для которых эти поездки становились настоящей научной и жизненной школой.

В.А. Дёмкин являлся видным специалистом в области генетико-эволюционных проблем почвоведения. В основу его исследований был положен оригинальный комплексный подход к изучению грунтовых археологических сооружений как памятников природы, в которых погребенные почвы выступают в качестве уникального источника информации о природных условиях в древности и средневековье. Итогом этих исследований явилась разработка теоретических и методических основ нового научного направления – археологического почвоведения, имеющего отечественный и мировой приоритет. По инициативе и под руководством Виталия Александровича в 2004 г. была организована первая и единственная в стране лаборатория археологического почвоведения – междисциплинарный научный коллектив, в состав которого вошли почвоведы, микробиологи, геохимики, геоэкологи, археологи.

Виталий Александрович подготовил 6 кандидатов наук, десятки студентов и магистрантов прошли практику в его лаборатории и экспедициях.

В.А. Дёмкиным лично, либо при его участии, была разработана новая хронология и периодизация развития почв и природной среды восточноевропейских степей в голоцене; предложена кон-

цептуальная модель пространственно-временной изменчивости палеоэкологических условий аридных областей России за историческое время и выявлена роль природного фактора в хозяйственном укладе, расселении и миграциях степных племен эпох бронзы, раннего железного века и средневековья; впервые исследовано состояние микробных сообществ палеопочв разновозрастных археологических памятников степной зоны. Показана возможность использования микробиологических параметров для оценки палеоэкологических условий и характеристики древних экосистем; комплексное использование палеопочвенных, агрохимических, микробиологических, минералогических методов в изучении памятников древней и средневековой истории общества позволило предложить новые пути решения ряда этноархеологических проблем.

За время научной деятельности В.А. Дёмкиным было опубликовано более 500 работ, в том числе 18 монографий, из них две за рубежом. Монография “Почвоведение и археология: интеграция в изучении природы и общества” (Пущино, 1997) – приобрела широкую известность и до сих пор остается настольной книгой для многих исследователей. Его статьи издавались в центральных отечественных журналах различного профиля (“Доклады РАН”, “Известия РАН”, “Почвоведение”, “Микробиология”, “Российская археология”, “Геоэкология”, “География и природные ресурсы”, “Аридные экосистемы”, “Проблемы освоения пустынь”, “Этнографическое обозрение”, “Природа”, “Наука в России”, “Экология”, “Вестник МГУ”) и зарубежных изданиях (“Quaternary Research”, “Palaeogeography”, “Palaeoclimatology”, “Palaeoecology”; “Global and Planetary Change”, “Geochimica et Cosmochimica Acta”, “Mineralogical Magazine”) и др. Особым признанием высокого уровня научных публикаций В.А. Дёмкина и его соавторов являлся тот факт, что в 2004 и 2011 гг. возглавляемый им авторский коллектив стал победителем престижного конкурса издательства МАИК “Наука/Интерпериодика” за лучший цикл научных публикаций.

Труды Виталия Александровича Дёмкина широко известны как в естественнонаучных, так и в археологических кругах. Неподдельный интерес к публикациям В.А. Дёмкина со стороны историков и археологов обусловлен его успешными и плодотворными исследованиями на стыке естественных и гуманитарных дисциплин, глубокими знаниями и пониманием проблем современной археологии.

Высокий уровень проводимых В.А. Дёмкиным исследований подтверждался и получаемыми грантами (руководитель или соисполнитель) Международного научного фонда Сороса, Российского фонда фундаментальных исследований, Российского гуманитарного научного фонда, Федеральной целевой программы “Интеграция”, Федеральной целевой научно-технической программы приоритетных исследований, Программы фундаментальных исследований Президиума РАН, National Natural Science Foundation (Китай), NATO Linkage Grant ENVIR (Англия). В.А. Дёмкин был лауреатом Государственной научной стипендии в 1997–2000 и 2000–2003 гг.

В.А. Дёмкин принимал участие в организации и проведении многих международных и всероссийских научных совещаний; являлся постоянным членом оргкомитета ряда крупных научных конференций.

Говоря о кипучей энергии и целеустремленности, высококвалифицированном профессионализме, широкой популярности работ В.А. Дёмкина, невозможно не упомянуть о его доброте, исключительной порядочности и честности. Увлеченность наукой, открытый характер и оптимизм позволили Виталию Александровичу вовлечь в сферу своей деятельности десятки соавторов, представителей самых различных научных направлений, в число которых вошли как выдающиеся, так и только начинающие свой путь в науке ученые. В этой связи особенно важно заметить, что обаяние и широта личности Виталия Александровича как наставника и руководителя увлекала студентов и аспирантов настолько, что они на всю свою жизнь становились его творческими соратниками. Виталий Александрович проявлял искреннюю отеческую заботу в сочетании с чуткостью к самостоятельному научному росту молодых исследователей. Все они признаны, востребованы в сферах почвоведения и археологии, и многие из них уже нашли свою собственную нишу в научных изысканиях.

Виталий Александрович остается живым в своих публикациях, в сердцах своих близких, коллег, учеников и друзей.

Вечная ему память.

*Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН*

*Общество почвоведов им. В.В. Докучаева*

*Редколлегия и редакция журнала “Почвоведение”*