

E.V.Shamrikova

Soil Acidity in the  
Taiga and Tundra  
Zones of the  
European  
North-East  
of Russia

«НАУКА»

Е. В. Шамрикова

КИСЛОТНОСТЬ ПОЧВ ТАЕЖНОЙ И ТУНДРОВОЙ ЗОН  
ЕВРОПЕЙСКОГО СЕВЕРО-ВОСТОКА РОССИИ

Е.В.Шамрикова

КИСЛОТНОСТЬ  
ПОЧВ ТАЕЖНОЙ И  
ТУНДРОВОЙ ЗОН  
ЕВРОПЕЙСКОГО  
СЕВЕРО-ВОСТОКА  
РОССИИ

«НАУКА»

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
КОМИ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР  
ИНСТИТУТ БИОЛОГИИ

E.V. Shamrikova

---

Soil Acidity  
in the Taiga  
and Tundra Zones  
of the European  
North-East  
of Russia



SAINT-PETERSBURG  
«NAUKA»  
2013

Е. В. Шамрикова

---

Кислотность  
почв таёжной  
и тундровой зон  
Европейского  
Северо-Востока  
России



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ  
«НАУКА»  
2013

УДК 631.415.1:[631.445.1/.12+631.445.2](470.1)

ББК 41.3

Ш 19

**Шамрикова Е. В. Кислотность почв таежной и тундровой зон Европейского Северо-Востока России.** — СПб.: Наука, 2013. — 157 с.

ISBN 978-5-02-038358-6

Представлены оригинальные результаты изучения природы кислотности почв тундровой и таежной зон Европейского Северо-Востока России (на примере Республики Коми). Выявлен состав компонентов, обуславливающих разные виды кислотности в почвах и горизонтах, с применением фундаментальных законов химии и использованием современных физико-химических методов. Установлены взаимосвязи образования низкомолекулярных водорастворимых органических кислот с особенностями гидротермического режима почв, составом биоты и степенью гумификации органического субстрата. Составлена база данных, полученных за последние 60 лет, о кислотно-основном состоянии почв. Проведена оценка варьирования показателей кислотности, дан анализ связей между ними. Выявлено сходство изучаемых объектов по характеристикам кислотности в связи с проблемой почвенной классификации.

Книга может быть полезной для преподавателей, аспирантов и студентов, изучающих кислотность почв, а также представлять интерес как для почвоведов, так и специалистов, работающих в смежных областях, — экологов, географов, геохимиков, гидрохимиков, агрохимиков и представителей других естественных наук.

Ответственный редактор *В. А. Безносиков*

Рецензенты: д-р биол. наук, проф. *Г. В. Мотузова*,

д-р биол. наук, проф. *Г. К. Андросов*

*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.*

**Shamrikova E. V. Soil Acidity in the Taiga and Tundra Zones of the European North-East of Russia.** — SPb.: Nauka, 2013. — 157 p.

ISBN 978-5-02-038358-6

The monograph contains original study results on soil acidity nature in the tundra and taiga zones of the European North-East of Russia (on sample of the Komi Republic). Composition of components responsible for different acidity types in soils and soil horizons has been estimated using basic chemistry laws and modern physical-chemical methods. Interrelations between formation of low-molecular-weight water-soluble organic acids and soil hydrothermal regime, between biota composition and organic matter humification (decomposition) degree have been identified. The database on acid-base status of soils for a period of the last sixty years has been compiled. Variation of acidity estimates has been evaluated; links between estimates have been analyzed. The study sites have been assessed for similarity in soil acidity characters in view of soil classification problem.

The monograph can be useful for lecturers, postgraduates, and undergraduates who are interested in soil acidity questions, and is recommended not only for soil scientists but also for ecologists, geographers, hydro- and agrochemists, and other representatives of natural sciences. The contents of the book can help in preparing lectures on soil science, soil chemistry, ecology and other higher school subjects.

Editor-in-chief Dr. Prof. *V. A. Beznosikov*

Reviewers: Dr. Prof. *G. V. Motuzova*, Dr. Prof. *G. K. Androsov*

*The work was financially supported by the Program of the Ural Branch RAS «Biogeochemical grounds of soil acidity in cryolithozone: analysis of scientific heritage for 1950—2010 years, utilization of modern instrumental methods», N 12-У-4-1013.*

© Е. В. Шамрикова, 2013

© Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, 2013

© Редакционно-издательское оформление. Издательство «Наука», 2013

ISBN 978-5-02-038358-6

## ВВЕДЕНИЕ

Кислые почвы имеют широкое распространение — это почти все почвы гумидных областей планеты. России принадлежат самые большие в мире площади почв с избыточной кислотностью, в Республике Коми практически все почвы характеризуются кислой реакцией (Атлас почв., 2010). Познание кислотности имеет важное значение для освещения вопросов генезиса почв, процессов почвообразования, характеристики почвы как среды обитания растений и почвенных животных, разработки и обоснования практических мероприятий по повышению плодородия кислых почв. Кисотно-основное состояние обуславливает емкость катионного обмена, подвижность химических элементов, состав обменных катионов, ферментативную активность почв. Реакция среды оказывает существенное влияние и на другие процессы, протекающие в почвах, — окислительно-восстановительные реакции, комплексообразование, осаждение и растворение.

К настоящему времени в трудах отечественных и зарубежных исследователей сформулирована концепция кислотности почв. Однако ее природа и методы определения остаются одними из наиболее сложных и спорных разделов почвоведения (Орлов, 2001). Несмотря на многочисленные почвенно-экологические исследования, показавшие многообразие и неразрывность взаимосвязей почв с разнообразием органического мира (Добровольский, 2011), аспекты «биогенной кислотности» (Кауричев и др., 1996; Яшин и др., 2012) на настоящий момент освещены недостаточно. В этой связи изучение почв с системных позиций на разных уровнях структурной организации позволяет раскрыть механизмы и факторы их подкисления.

Значимость изучения данного направления возрастает из-за растущего промышленного загрязнения почв при освоении и эксплуатации месторождений. Республика Коми — важная составляющая топливно-ресурсной базы Европейского Севера России. На северо-западе республики, в подзоне северной тайги, расположен Средне-Тиманский бокситовый рудник — крупнейший объект горно-рудной промышленности России, функционирующий с 1998 г. Основным источником загрязнения — красная бокситовая пыль, содержащая оксиды алюминия, железа и кремния. Проведение с 2002 г. экологического мониторинга на прилегающих к производственной зоне участках выявило патологические изменения деревьев (дехромация, усыхание крон), признаки деградации

мохового покрова, изменение видового состава лишайников. В 2009 г. установлено превышение содержания ионов железа и алюминия во мхах соответственно в 9 и 12 раз, в эпифитных лишайниках, наиболее чувствительных к аэротехногенному загрязнению, — соответственно в 51 и 60 раз. В органогенных горизонтах почв также отмечена тенденция к повышению содержания алюминия (Кузнецова, Пыстина, 2010).

Проблема кислотных дождей на территории республики связана с явлением трансграничного переноса кислотообразующих поллютантов из промышленно развитых регионов Центральной Европы, с загрязнением атмосферы от медно-никелевого металлургического производства на Кольском полуострове, а также от электрических и тепловых станций промышленных и урбанизированных центров в Воркуте, Усинске, Инте, Печоре, Ухте, Сыктывкаре (Калабин, Моисеенко, 2011). В 2009 г. выбросы в атмосферу оксида серы (IV) и оксидов азота в республике составили 51.6 и 29.3 тыс. тонн соответственно, причиной более половины объема выбросов оказалось производство и распределение электроэнергии, газа и воды.<sup>1</sup> В почвах бореальных лесов, подверженных аэротехногенному загрязнению кислотными агентами, минеральные кислоты существенно дополняют природные источники протонов (Лукина и др., 2003).

Воздействие кислых растворов на почвы Республики Коми проявляется в снижении значений рН, увеличении обменной и гидролитической кислотности. Главный механизм нейтрализации протонов — вытеснение обменных  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . В условиях промывного водного режима вытесненные катионы выщелачиваются из почвы. Общей тенденцией для соединений алюминия является переход менее подвижных форм в более подвижные — снижаются запасы аморфных форм, возрастает количество алюминия в жидкой фазе и обменной форме (Шамрикова и др., 2005а). Концентрация ионов алюминия, марганца в почвенном растворе может возрастать до токсичного для растений и микроорганизмов уровня.

В республике имеются крупные предприятия, в выбросах которых присутствуют щелочные компоненты: в средней подзоне тайги — ОАО «Монди Сыктывкарский лесопромышленный комплекс», в тундровой зоне — ООО «Воркутацемент». Щелочные поллютанты негативно влияют на компоненты лесных и тундровых экосистем, эволюционно адаптированных к определенной внешней среде. Под действием загрязнений значительно меняется видовое разнообразие и густота подроста, снижается встречаемость ацидофильных видов, обедняется видовой состав эпифитных лишайников. Более того, угнетается деятельность целлюлозоразрушающих организмов, что ведет к накоплению опада, росту мощности лесной подстилки, значительному подщелачиванию верхних горизонтов почв, повышению содержания гумуса (Virtanen et al., 2002; Walker et al., 2003; Торлопова, Робакидзе, 2003; Пристова, Шамрикова, 2010; Шамрикова и др., 2010).

---

<sup>1</sup> Государственный доклад «О состоянии окружающей природной среды Республики Коми в 2009 году» / Министерство природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Коми, ГУ «ТФИ РК». Сыктывкар, 2010.

В силу природно-климатических условий Республика Коми не относится к регионам с развитым сельским хозяйством. Максимальные объемы производства сельскохозяйственной продукции были достигнуты в конце 80-х годов XX столетия, самый резкий спад происходил в период перехода к рыночной экономике. В последнее десятилетие сельскохозяйственное производство в республике развивается нестабильно. В настоящее время на сельскохозяйственные угодья приходится менее 1 % общей земельной площади республики.<sup>2</sup> Сокращение объемов известкования вызвало подкисление почв, доля пашни с повышенной кислотностью составляет более 70 %.<sup>3</sup> В предлагаемой монографии изложены материалы многолетних исследований природы кислотности почв криолитозоны в генетических, зональных, диагностических, экологических, а также методических аспектах. С использованием инструментальных физико-химических методов, метода рК-спектроскопии, расчетов термодинамических уравнений химических равновесий выявляется качественный и количественный состав компонентов, обуславливающих различные виды кислотности почв. Приводится анализ, статистическая обработка, оценка варьирования показателей кислотности почв Республики Коми, собранных из архивных документов, источников литературы и собственных материалов за период 1952—2010 гг. и объединенных в базу данных. Результаты проведенных исследований существенно расширяют знания о закономерностях формирования водорастворимых низкомолекулярных органических кислот в рядах автоморфных и гидроморфных почв тундровой и таежной зон (подзон) в связи с составом биоты.

Автор признателен своим учителям и коллегам: д-ру с.-х. наук, проф. И. В. Забоевой, д-ру с.-х. наук, проф. В. А. Безносикову, д-ру биол. наук И. Б. Арчеговой, канд. хим. наук Е. В. Ванчиковой, д-ру хим. наук, проф. М. А. Рязанову, В. Г. Казакову, канд. хим. наук В. В. Сталюгину, канд. хим. наук Н. В. Грищенко, канд. хим. наук В. В. Пунегову, канд. хим. наук И. В. Груздеву, канд. биол. наук Е. М. Лаптевой, д-ру биол. наук Ф. М. Хабибуллиной, И. В. Раппоте за помощь, поддержку, консультации и ценные советы при проведении исследований и подготовке рукописи; ведущим инженерам Н. Е. Игнатовой, Т. С. Сыгарь, О. М. Зуевой, а также студентам Н. В. Бубековой, Е. П. Шехониной, А. А. Ветошкиной, О. С. Кубик, Н. Б. Александровой за помощь в проведении химических анализов.

Считаю своим долгом обратиться к светлой памяти Е. Н. Ивановой (1889—1973). Работа Евгении Николаевны «Основные закономерности в распределении почв вдоль трассы Печорской ж.д.» (Иванова, 1952), признанная «научным фундаментом исследований почв Республики Коми»

<sup>2</sup> Правительство Республики Коми. Об утверждении долгосрочной республиканской целевой программы «Развитие сельского хозяйства и регулирование рынков сельскохозяйственной продукции, сырья и продовольствия (2010—2012 годы)», 2009. Постановление от 14.09.2009 г. № 261.

<sup>3</sup> Государственный доклад «О состоянии окружающей природной среды Республики Коми в 2009 году» / Министерство природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Коми, ГУ «ТФИ РК». Сыктывкар, 2010.



(Забоева, Каратаева, 2009), явилась для автора неиссякаемым источником знаний и идей.

Выражаю глубочайшую признательность д-ру биол. наук, проф. Татьяне Алексеевне Соколовой — главному наставнику, под руководством которого началась и выполнялась данная работа, за постоянную, искреннюю помощь, поддержку и доброжелательное отношение, возможность всестороннего обсуждения идей и результатов исследования, ценные советы и критические замечания, за веру в мои силы.

## INTRODUCTION

Acid soils are widely distributed; humid areas on the planet are mainly acid soils. Russia has world-largest soil areas with excessive acidity; in the Komi Republic all soils are acid (Атлас почв., 2010). Soil acidity problem provides for better understanding soil genesis, soil formation, soil characterization as living medium of plants and soil animals, for development and substantiation of practical measures on acid soil fertility improvement. Acid-base balance is responsible for cation exchange capacity, mobility of chemical elements, composition of exchangeable cations, soil enzyme activity. Medium reaction also largely affects other soil processes as redox reactions, complex formation, subsidence and dilution.

Nowadays, the idea on soil acidity is defined in the works of native and foreign researchers. But its nature and determination methods are still a complicated and arguable part of soil science (Орлов, 2001). Despite numerous soil-ecological studies that have shown diversity and continuity of interdependences between soils and organic world representatives (Добровольский, 2011), «biogenic acidity» aspects (Кауричев и др., 1996; Яшин и др., 2012) are now understudied. So, soil survey using the system approach at different structural organization levels allows for mechanisms and factors of soil acidification.

Importance of this survey increases in relation to steadily growing industrial soil pollution at mining areas. The Komi Republic is a substantial supplier of fuel resources in the European North-East of Russia. The Middle-Timan bauxite mine, the Russian-biggest metal mining industry subject, occupies the north-western part of the republic in the north taiga subzone and dates back to 1998. The principal pollution source is red bauxite dust that includes aluminum, iron, and silicon oxides. Started in 2002, ecological monitoring procedures on mine-neighboring areas have revealed pathologic tree changes (dechromatization, tree crown drying), mossy cover degradation signs, and lichen species composition change. In 2009 tests, iron and aluminum oxides in mosses exceeded the norm by 9 and 12 times and in epiphytic lichens being most sensible to air-technogenic pollution — by 51 and 60 times, correspondingly. Organic soil horizons were also identified for increase in aluminum content (Кузнецова, Пыстина, 2010).

Acid rains on the territory of the republic are related to transboundary transport of acid-forming pollutants from industrial regions of Central Europe, to air pollution by copper-nickel metallurgical production at the Kola

Peninsula, and by electro- and heat production stations at industrial and urban centers as Vorkuta, Usinsk, Inta, Pechora, Ukhta, Syktyvkar (Калабин, Моисеенко, 2011). In 2009, sulfur oxide (IV) and nitrogen oxide emissions in the republic comprised 51.6 and 29.3 thousand t, correspondingly. More than a half of emissions were formed during production and distribution of electric power, gas, and water.<sup>1</sup> In boreal forest soils being polluted by acid agents, mineral acids are largely supplemented by natural proton sources (Лукина и др., 2003).

Impact of acid solutions on soils of the Komi Republic becomes visual in less pH, higher exchangeable and hydrolytic acidity values. The main mechanism of proton neutralization is displacement of exchangeable  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$ . In conditions of percolative regime, displaced cations are leached from soil. A general trend for aluminum compounds is transition of less mobile forms into more mobile with successive decrease in stock of amorphous forms and increase in quantity of aluminum in liquid phase and exchangeable form (Шамрикова и др., 2005а). Concentration of aluminum, manganese ions in soil solution can increase to levels being toxic for plants and microorganisms.

In the republic, there are big enterprises whose emissions contain alkali components as the *ОАО «Mondi Syktyvkar Forest Industry Complex»* in the middle taiga subzone and the *ООО «Vorkutacement»* in the tundra zone. Alkali pollutants have a negative effect on components of forest and tundra ecosystems which are evolutionary adapted to particular environment. Polluting agents considerably change species diversity and density of undergrowth trees, reduce number of acidophilus species, and limit species composition of lichen epiphytes. Additionally, they depress living activity of cellulose-decomposing organisms and so provide for accumulation of tree waste products, for thickening of forest litter, significant alkalization of upper soil horizons, high humus content (Virtanen et al., 2002; Walker et al., 2003; Торлопова, Робакидзе, 2003; Пристова, Шамрикова, 2010; Шамрикова и др., 2010).

Because of specific natural-climatic conditions, the Republic of Komi does not belong to regions with efficient agriculture. The highest volumes of agricultural production were attained in the end eighties of the twentieth century; the deepest decline happened at the transition period to market economy. The last decade is characterized by instable development of agriculture. At now, agricultural lands take less than 1% of total land area of the republic.<sup>2</sup> Reduction in liming volumes has resulted in soil acidification; part of arable land with excessive acidity makes more than 70 %.<sup>3</sup>

---

<sup>1</sup> State Report «On the environmental status in the Komi Republic in 2009» / Ministry of Natural Resources and Environmental Protection of the Komi Republic, *GU «TFI RK»*. Syktyvkar, 2010.

<sup>2</sup> Government of the Komi Republic. About authorization of the perennial republican target program Development of agriculture and regulation of agricultural production, raw and food market (2010—2012), 2009. Decision of 14.09.2009. № 261.

<sup>3</sup> State Report «On the environmental status in the Komi Republic in 2009» / Ministry of Natural Resources and Environmental Protection of the Komi Republic, *GU «TFI RK»*. Syktyvkar, 2010.

The present monograph contains the materials of perennial studies on soil acidity nature in cryolithozone from genetic, zonal, diagnostic, ecologic, and methodological points. Qualitative and quantitative composition of components responsible for different soil acidity types is determined by means of instrumental physico-chemical methods, p*K*-spectroscopy, and calculation of thermodynamic equations of chemical balances. The book includes analysis, statistical treatment, and evaluation of a range of soil acidity estimates for the Komi Republic collected from archive documents, literature sources, own materials for the period of 1952—2010 and unified into a database. The study results considerably enrich our knowledge on formation regularities of water-soluble low-weight organic acids in automorphic and hydromorphic soils of the tundra and taiga zones (subzones) in relation to biota composition.

The author is grateful to her teachers and colleagues Dr. Prof. I. V. Zaboeva, Dr. Prof. V. A. Beznosikov, Dr. I. B. Archegova, Cand. Sc. E. V. Vanchikova, Dr. Prof. M. A. Ryazanov, V. G. Kazakov, Cand. Sc. V. V. Stalyugin, Cand. Sc. N. V. Grishchenko, Cand. Sc. V. V. Punegov, Cand. Sc. B. M. Kondratenok, Cand. Sc. I. V. Gruzdev, Cand. Sc. E. M. Lapteva, Dr. F. M. Khabibullina, I. V. Rappota for help, support, and valuable advice during research work and preparing the manuscript; the author also thanks leading engineers N. E. Ignatova, T. S. Sytar, O. M. Zueva, and students N. V. Bubekova, E. P. Shekhonina, A. A. Vetoshkina, O. S. Kubik, N. B. Alexandrova for assistance in chemical analyzing.

I feel it my duty to cherish the memory of E. N. Ivanova (1889—1973). Her work «Principal regularities in distribution of soils along the Pechora rail road» (Иванова, 1952) is acknowledged «a scientific foundation for soil studies in the Komi Republic» (Забоева, Караваева, 2009) and has served a continuous source of knowledge and ideas for the author.

I express my deepest gratitude to Dr. Prof. Tatyana Alekseevna Sokolova, my Teacher, under her supervision this work was started and fulfilled to the end, for continuous and whole help, support and friendly attitude, for comprehensive discussion of study ideas and results, valuable advice and critical remarks, for belief in myself.

## ГЛАВА 1

# СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПРИРОДЕ КИСЛОТНОСТИ ПОЧВ

Кислотность почв является одним из базовых понятий почвоведения. В трудах отечественных ученых (Г. Каппен, В. А. Ковда, К. К. Гедройц, Д. Л. Аскинази, С. Н. Алешин, Н. П. Ремезов, Н. П. Карпинский, А. А. Роде, В. А. Чернов, А. В. Соколов, Д. С. Орлов, Л. А. Воробьева, Т. А. Соколова, И. М. Яшин) и зарубежных исследователей (Т. Вейтч, Г. Дайкухара, N. Coleman, G. Thomas, W. Hargrove, D. Johnson, J. Reuss) сформулирована теория кислотности почв и разработаны подходы к ее изучению. Среди важнейших показателей, характеризующих кислотность почв, выделяют актуальную и потенциальную кислотность. В России потенциальную кислотность подразделяют на обменную и гидролитическую (Орлов, 1992), а в большинстве зарубежных стран — на обменную и необменную (Соколова и др., 2007). Актуальная кислотность почв дает представление об активности ионов водорода в жидкой фазе почв, потенциальная — показывает количество кислотных компонентов, способных переходить из твердой фазы в жидкую.

Являясь одним из фундаментальных свойств почвы, кислотность не может быть рассмотрена вне зависимости от состава и функционирования биоты. Выдающимися отечественными учеными показано, что между почвами и населяющими их сообществами живых организмов существует теснейшая связь и взаимозависимость. Наиболее отчетливо эта согласованность проявляется в сформулированном В. В. Докучаевым (1950) законе широтной и вертикальной зональности почв. Однако в пределах каждой природной зоны эти зависимости проявляются достаточно отчетливо, обуславливая наряду с другими факторами разнообразие почв и почвенного покрова (Соколова и др., 2011). Это относится к связям структурно-функциональным, эволюционно-историческим, биогеохимическим, экологическим, географическим (Докучаев, 1950; Роде, 1958; Пономарева, Плотникова, 1980; Вернадский, 1990; Карпачевский, 1993; Кривоуцкий, 1994; Кауричев и др., 1996; Заварзин, 1997; Звягинцев, Зенова, 2001; Добровольский, Урусевская, 2004; Роль почвы., 2011; Соколова, 2011; Яшин и др., 2012). Вместе с тем в настоящее время комплексных работ, посвященных согласованному изучению природы кислотности почв криолитозоны и состава биоты, явно недостаточно.

## 1.1. ФАКТОРЫ ПОДКИСЛЕНИЯ ПОЧВ

Анализ естественных и антропогенных факторов подкисления почв детально проведен Т. А. Соколовой с соавторами (2007), также он содержится в работах: E. Matzner (1983), B. Ulrich (1983, 1986), J. Reuss, D. Johnson (1986), M. Ochs (1996), K. Nierop, P. Vuurman (1998), N. van Breemen et al. (2000), P. Maurice et al. (2001), Д. Г. Звягинцев, Г. М. Зенова (2005), B. Griffiths et al. (2009), B. Strobel (2001), P. Van Hees et al. (1999, 2000, 2002, 2005). Отмечено, что интенсивность подкисления почв в естественных условиях вполне соизмерима с таковой при антропогенной деятельности (исключая экстремальные катастрофические ситуации). В обоих случаях количество поступающих в почву протонов измеряется единицами киломолей на гектар в год.

Важнейшим механизмом *естественного* кислотообразования почв является функционирование микроорганизмов и почвенных животных. Раздельно оценить роль различных групп организмов чрезвычайно сложно, так как они существуют в тесном взаимодействии (Аристовская, 1965; Strobel, 2001; Широких, Широких, 2004; Звягинцев, Зенова, 2005; Яшин и др., 2012). Грибы продуцируют низкомолекулярные органические кислоты, углекислый газ и соответственно угольную кислоту за счет нейтральных питательных веществ (в особенности углеводов). Ярко выраженной способностью к кислотообразованию отличаются микроскопические грибы, особенно представители родов *Penicillium*, в меньшей степени *Trichoderma*, а также *Mortierella*, *Geomyces pannorum* и актиномицеты рода *Streptomyces*. К числу наиболее часто образуемых относят щавелевую, глюконовую и лимонную (и ее изомеров) кислоты, причем выделение последней — наиболее распространенный у грибов биохимический процесс (Аристовская, 1965). Важнейший источник органических кислот в почвах — эктомикоризные грибы, экссудатами которых помимо выше названных являются, например, яблочная, шикиминовая, малоновая и муравьиная кислоты (Ehrlich, 1996; Звягинцев, Зенова, 2005; Griffiths et al., 2009). Бактерии и другие организмы также продуцируют низкомолекулярные органические кислоты, в частности молочную, а также слизи, состоящие из внеклеточных полисахаридов, которые в определенных условиях могут иметь кислую реакцию (Аристовская, 1965; Ullman et al., 1996). Анаэробный фиксатор азота *Clostridium pasteurianum*, обнаруженный во всех изучаемых почвах, образует масляную и уксусную кислоты (Емцев, 1966; Звягинцев, Зенова, 2005).

Представители микро- и мезофауны влияют на кислотно-основные равновесия среды через регулирование видового состава и численности микрофлоры, а соответственно через соотношение процессов минерализации и гумификации. Так, присутствие даже одного вида коллембол может увеличивать скорость разложения органических остатков, при этом реакция среды смещается в нейтральную область. Существует мнение, что микроартроподы противодействуют отрицательному влиянию «кислотных дождей», оказывая нейтрализующее действие на выпадающие кислотные дожди (Кузнецова, 2005).

Кислотные компоненты образуются в почве также в процессе функционирования растений (Abrahamsen, Stuanes, 1986; Quideau et al., 2001). Лесная растительность, в которой преобладают хвойные породы, поставляет в почву остатки, бедные зольными элементами и азотом, но богатые трудно разлагаемыми органическими соединениями (смолы, воски, лигнин), при разложении которых образуются различные органические кислоты. В химическом составе лишайников особое место занимают «лишайниковые кислоты» — в основном моно- и полиядерные ароматические оксикислоты, способные легко участвовать в окислительно-восстановительных реакциях (Аристовская, 1965; Определитель лишайников СССР, 1974; Lichen biology, 1996).

Кислотные свойства болотных экосистем в значительной мере определяются ботаническим составом торфа, степенью его разложенности и зольностью. Особенно низкими значениями pH характеризуются сфагновые торфяники. Клеточные стенки сфагновых мхов содержат сфагнол — гликозид с фенольной основой, создающий кислую среду, химическая формула которого до сих пор точно неизвестна. Данное вещество наряду с яблочной, лимонной, уксусной, муравьиной, а также различными ароматическими оксикислотами мхи выделяют в почвенный раствор (Флора споровых., 1952). Следует подчеркнуть, что низкомолекулярные органические кислоты являются источником не только  $H^+$ , но и хелатообразующих лигандов, которые обеспечивают более сильное растворяющее действие указанных кислот по сравнению с минеральными кислотами, имеющими такие же значения  $pK_a$  (Raulund-Rasmussen et al., 1998). В этой связи активная водная миграция органических кислот способствует мобилизации в раствор из минералов ионно-молекулярных форм алюминия и железа (Яшин и др., 2012).

Таким образом, в биогеоценозах тайги и тундры в результате функционирования зональной растительности и микробно-фаунистического комплекса образуется большое количество соединений кислой природы. С экологической точки зрения направленное воздействие водорастворимых органических кислот на минеральный субстрат является примером эффективного поиска и симбиозного усвоения живыми организмами макро- и микроэлементов питания, находящихся в труднодоступном и рассеянном состоянии (Кауричев, Яшин, 1996; Яшин и др., 2012). Приспособлением растений к усвоению продуктов питания является также ограниченное распространение вглубь минеральной толщи основной массы корней, и чем более суровы гидротермические условия, тем ближе к дневной поверхности располагается основная масса питающих корней (Арчегова, Федорович, 2003). С помощью указанных явлений живые организмы успешнее адаптируются к суровым почвенно-биоклиматическим условиям криолитозоны, в той или иной мере воздействуя на среду обитания и изменяя ее (Пономарева, Плотникова, 1980; Кауричев и др., 1996).

Ареал распространения кислых почв имеет тенденцию к расширению, что можно объяснить совокупным влиянием нескольких, в том числе *антропогенных*, факторов. Так, интенсивное использование почв в земледелии является одним из наиболее важных антропогенных факторов их подкисления. Растения поглощают большее количество эле-

ментов питания в катионной форме, чем в форме анионов, электростатическое равновесие в системе «биота ↔ почвенный раствор» поддерживается с помощью перехода протонов из корней растений в раствор с корневыми выделениями. В полной мере это положение справедливо для большинства сельскохозяйственных культур. Многолетнее отчуждение с урожаем растительной продукции приводит к выносу из почвы основных катионов и соответствующей аккумуляции протонов. Масштаб подкисления зависит от продолжительности культуры возделывания и от свойств почвы.

Существенный источник подкисления почв — кислотные атмосферные выпадения. Их образование связано с техногенными выбросами в атмосферу оксидов азота и серы, источниками которых являются предприятия, например, черной и цветной металлургии, химической промышленности, ТЭЦ, работающие на угле низкого качества, выхлопные газы автотранспорта. В странах с развитым интенсивным животноводством в атмосферу поступает значительное количество  $\text{NH}_3$ , образующегося при разложении навоза. Оксиды азота и серы, соединяясь с атмосферными осадками, образуют азотную и серную кислоты, которые поступают на поверхность почвы с дождями и снегом. Некоторое количество кислотных реагентов при этом может образовываться также и в самой почве, так как газообразные соединения азота и серы проникают в почву, где, реагируя с жидкой фазой, образуют соответствующие кислоты.

## 1.2. ВИДЫ КИСЛОТНОСТИ

### *Актуальная кислотность почв*

Важнейшим источником актуальной кислотности почв являются угольная и многочисленные специфические и неспецифические кислоты, а также соединения  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  (табл. 1). Определенный вклад в развитие кислотности почв вносят процессы гумификации (Орлов, 1990). Вопрос о лидирующем продуценте протонов в органогенных горизонтах таежных и тундровых почв в настоящее время остается дискуссионным.

Определение содержания индивидуальных низкомолекулярных водорастворимых органических кислот (НВОК) в почвах остается достаточно сложной задачей, данные об их содержании ограничены. Это обусловлено малыми концентрациями данных соединений, их физико-химическими свойствами — химической лабильностью и подверженностью деструкции в процессе экстракции и концентрирования, а также уровнем технического оснащения исследовательских центров. Главный метод определения кислот — высокоэффективная жидкостная хроматография. Массовая доля углерода низкомолекулярных водорастворимых органических кислот  $\omega(\text{C}_{\text{НВОК}})$ , определенных данным методом, составляет менее 10, а зачастую и менее 3 % (Fox, Comerford, 1990; Kaiser et al., 2001; Honge et al., 2001; Strobel, 2001; Van Hees et al., 1999, 2005; Мотузова и др., 2005; Артемкина и др., 2011) (табл. 2). Вместе с



Таблица 1

Константы кислотности  $pK_a$ \*

Компонент	$pK_a$	Компонент	$pK_a$
HAn $\leftrightarrow$ H <sup>+</sup> + An <sup>-</sup>		Me <sup>n+</sup> + H <sub>2</sub> O $\leftrightarrow$ H <sup>+</sup> + MeOH <sup>(n-1)+</sup>	
Галловая	4.26, 8.70, 11.45	Al <sup>3+</sup>	4.99
Гликолевая	3.83	Fe <sup>3+</sup>	2.19
Капроновая	4.84	Fe <sup>2+</sup>	6.70
Лимонная	3.06, 4.74, 5.34	Ca <sup>+</sup>	12.60
Малоновая	3.40, 5.50	Mg <sup>2+</sup>	11.50
Малеиновая	1.92, 6.23	Mn <sup>2+</sup>	10.10
Масляная	4.82	Na <sup>+</sup>	14.80
3-Оксимасляная	3.85		
Молочная	3.85		
Муравьиная	3.75		
Пералгоновая	4.96		
Субериновая	4.83, 5.50		
Фенол	10.00		
Фумаровая	4.38		
Щавелевая	1.19, 4.21		
Энантовая	4.85		
Яблочная	3.46, 5.05		

\* Моррисон, Бойд, 1974; Лурье, 1989; Воробьева, 1995; Янсон по: Амелъничик, Воробьева, 2003; Jansen et al., 2003.

Таблица 2

Массовая доля углерода низкомолекулярных водорастворимых органических кислот  $\omega(C_{\text{НВОК}})$  от общего содержания углерода водных вытяжек органогенных горизонтов лесных почв

Почва (древостой)	Способ извлечения раствора из почвы	$\omega(C_{\text{НВОК}})$ , %	Количество идентифицированных кислот	Автор
Al-Fe-гумусовые подзолы (ель, сосна)	Водная вытяжка	< 1	Алифатические — 3	Мотузова и др., 2005
Подзол (сосна)	Центрифугирование	< 5	Алифатические — 6	Van Hees et al., 2002
Подзолистые (ель, сосна)	То же	1—3	Алифатические — 6	Van Hees et al., 1999
Подзолистые (ель, сосна, береза)	Лизиметрические воды	0—12	Алифатические — 12, ароматические — 5	Honge et al., 2001

тем, как показано И. С. Кауричевым с соавторами (1996), оценка роли водорастворимых органических соединений в почвенно-геохимических процессах не должна оцениваться с позиций «масштабного эффекта». Нативные гумусовые соединения и водорастворимые органические вещества, хотя и взаимосвязаны генетически, в биоценозах Севера выполняют принципиально разные функции. В гумусовых соединениях на какой-то промежуток времени затормаживается круговорот углерода и других элементов, а с помощью водорастворимых органических соединений, напротив, интенсифицируется почвенно-геохимический круговорот веществ (Кауричев, Яшин, 1996).

Результат анализа растворов из почв на содержание органических соединений определяют различные факторы. Во-первых, возможности метода определения кислот и пробоподготовка объектов исследования, т. е. методика выполнения эксперимента (Strobel, 2001; Шамрикова и др., 2011a). Во-вторых, состав почвенных растворов существенно зависит от способа их получения (Strobel, 2001; Тимофеева и др., 2007; Караванова, Тимофеева, 2009). Наконец, в-третьих, даже для одного типа почв значение  $\omega(C_{\text{НВОК}})$  определяется биоценозом, географическим положением, рельефом участка, временем отбора проб, климатическими особенностями года наблюдений (Кауричев и др., 1996; Лизиметры., 1998; Мотузова и др., 2005; Малинина, Иванилова, 2008; Шамрикова и др., 2011a; Van Hees et al., 1999, 2002; Johnson, Pregitzer, 2007). Методом высокоэффективной жидкостной хроматографии главным образом определяют 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 — 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.

В растворах подзолистых почв большая часть (до 85 %) ионов алюминия (Van Hees et al., 2000) связана в комплексные ионы с анионами органических кислот (Jansen et al., 2003; Lunstrom et al., 2000; Van Hees et al., 2000), половина из них — с анионами низкомолекулярных органических кислот (Lunstrom et al., 2000). Многоосновные карбоновые кислоты (в частности, щавелевая), являясь полидентантными лигандами, образуют весьма прочные комплексные соединения (Кауричев, Ноздрунова, 1962; Jansen et al., 2003). Однако самые стабильные металлоорганические комплексы образуют ароматические оксикислоты (Bache, 1974; Bertsch et al., 1986; Martell, Motekaitis, 1988; Sposito, 1989; Sikora, McBride, 1990; Shuk-Ching, McColl, 1991; Argen, Gacks 1991), далее по снижению устойчивости — производные предельных кислот и незамещенные предельные кислоты. Существенный вклад в стабильность комплексных ионов вносит относительное расположение заместителей в бензольном кольце (Martell, Motekaitis, 1988). Наиболее высокой прочностью обладают металлоорганические комплексные ионы, лигандами которых являются *орто*-изомеры, например салициловая кислота (Sikora, McBride, 1990), в связи с максимальным сближением влияющих групп (Моррисон, Бойд,

Таблица 3

Константы устойчивости комплексных соединений ионов алюминия с органическими кислотами ( $\beta$ ), образующимися в почвах

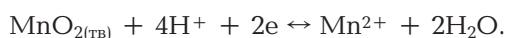
Кислота	$\beta$	Автор
Янтарная	2.09	Argen, Jacks, 1991
Лимонная	7.90	Bache, 1974
Щавелевая	6.1, 11.1, 15.12	Adams, 1989
Фульвокислоты	8.60	Sposito, 1989
Протокатехиновая	15.33	Bache, 1974
Салициловая	12.9, 23.2, 29.8	Adams, 1989
Галловая	14.24, 25.36, 33.32	Bertsch et al., 1986

1974). Менее устойчивы *meta*- и еще менее *para*-изомеры. Дальнейшая стабилизация комплексного соединения, образованного  $Al^{3+}$  и анионом ароматической оксикислоты, возможна при наличии гидроксид- и метоксигрупп (протокатехиновая, галловая кислоты; табл. 3) за счет возникновения межмолекулярных водородных связей (Там же).

Низкомолекулярные органические кислоты образуют устойчивые, растворимые в воде, комплексные соединения не только с  $Al^{3+}$ , но с ионами  $Fe^{2+(3+)}$ ,  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ . Существенное влияние на устойчивость комплексных ионов оказывает значение pH раствора. Доля ионов алюминия в форме металлоорганических комплексов в общем содержании иона в растворе резко снижается при увеличении кислотности: при pH 4.5 она составляет более 90 %, при pH < 4 стремится к нулю (Driscoll et al., 1985; Martell, Motekaitis, 1988; Gerke, 1994; Jansen et al., 2003).

Реакция среды оказывает существенное влияние на другие процессы, протекающие в почвах: окислительно-восстановительные реакции, комплексообразование, осаждение и растворение малорастворимых соединений (Орлов, 1992; Воробьева, 1995; Амелянчик, Воробьева, 1999; Соколова и др., 2007; Таланов, Житный, 2007).

*Влияние кислотности на окислительно-восстановительные реакции.* Значение pH раствора непосредственно влияет на окислительно-восстановительный потенциал и направление протекания окислительно-восстановительной реакции в случае, когда в ней фигурируют кислородсодержащие анионы, а следовательно, в полуреакции принимают участие протоны (или гидроксогруппы), например:



В данном примере увеличение кислотности способствует течению прямой реакции, увеличению окислительно-восстановительного потенциала и возрастанию силы окисленной формы. Подщелачивание вызывает обратные эффекты. Таким образом, изменяя кислотность среды, можно менять направление протекания окислительно-восстановительной реакции.

Значение pH среды определяет свойства окислительно-восстановительной пары и в том случае, когда участвующие ионы бескислородны

и в формальной записи полуреакции  $\text{H}^+$  ( $\text{OH}^-$ ) не приведены. Примером такой реакции является:



Влияние обуславливается тем, что простые катионы металлов в водном растворе ведут себя как кислоты, т. е. участвуют в реакциях протолиза (гидролиза). Данная реакция свойственна изучаемым нами почвам, в которых имеет место процесс глееобразования. При увеличении рН раствора равновесие смещается в сторону прямой реакции, что влечет за собой снижение концентрации ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в результате их превращения в гидроксокатионы  $\text{FeOH}^{2+}$ . Это, в свою очередь, уменьшает потенциал рассматриваемой окислительно-восстановительной пары. В результате окислительные свойства катиона  $\text{Fe}^{3+}$  с увеличением рН раствора ослабевают, а восстановительные свойства  $\text{Fe}^{2+}$  усиливаются.

*Влияние кислотности на реакции комплексообразования.* Кислотность среды в большей степени влияет на устойчивость комплексных соединений, если их лигандами являются анионы слабых кислот, обладающие более или менее ярко выраженными свойствами оснований. При этом устойчивость комплексов при подкислении их растворов определяется константами протолиза (диссоциации) слабой кислоты  $K_a$  и устойчивости комплексного соединения  $\beta$ . Влияние константы протолиза состоит в следующем: чем более основными свойствами обладает анион-лиганд, т. е. чем слабее сопряженная с ним кислота, тем при более высоких значениях рН начинается распад комплекса при подкислении его раствора. Устойчивость комплексного иона не зависит от кислотности среды при значениях рН  $> \text{p}K_a$ . В этой области значений рН комплекс присутствует в растворе в недиссоциированном состоянии. При подкислении раствора, при рН  $< \text{p}K_a$ , комплекс все более разрушается, и тем в большей степени, чем более кислым является раствор, т. е. чем ниже его значение рН (Ritchie, Posner, 1982). Влияние константы устойчивости комплексного соединения  $\beta$  весьма существенно: чем выше эта константа, т. е. чем изначально устойчивее растворимый комплекс, тем менее он чувствителен к подкислению раствора. Так, например, устойчивые комплексные ионы  $[\text{AlF}_6]^{3-}$ ,  $\text{p}\beta_6 = 20.67$ ,  $I = 0$  (Лурье, 1989) не разрушаются в заметной степени даже при очень низких значениях рН.

*Влияние кислотности на реакции образования и растворения малорастворимых соединений.* Малорастворимые соединения чаще всего представлены гидроксидами и солями. Как гидроксиды, так и соли слабых кислот содержат в своем составе частицы, чувствительные к кислотности среды. В случае гидроксидов — это гидроксогруппы, а в случае солей слабых кислот — это анионы, которые в зависимости от кислотности раствора в большей или меньшей степени подвергаются протолизу. В обоих случаях на гетерогенное равновесие накладываются процессы, сопровождающиеся переносом протона, что существенно влияет на растворимость малорастворимого соединения.

В общем случае гидроксиды являются амфолитами, т. е. могут вести себя и как основания ( $\text{MOH} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{M}^+ + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{p}K_{a1}$ ), и как кислоты

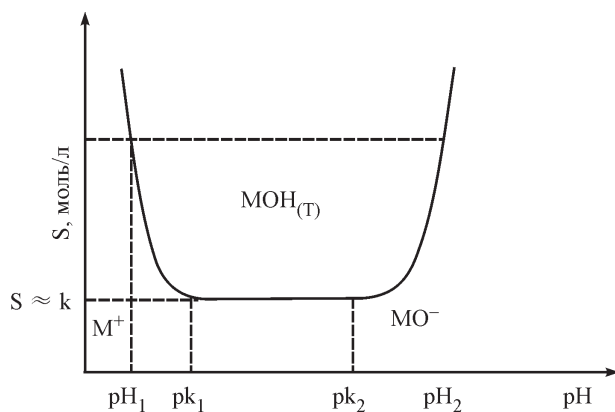


Рис. 1. Взаимосвязь значений pH и растворимости гидроксида.

( $\text{MOH} \leftrightarrow \text{MO}^- + \text{H}^+$ ,  $\text{p}K_{a2}$ ). Гидроксиды, которые обычно причисляют к основаниям или кислотам, можно рассматривать как предельные случаи, когда доминирующей является либо основная, либо кислотная функция. В общем случае для амфотерного гидроксида существует определенный интервал значений pH, внутри которого он существует в виде малорастворимого осадка. Идеальная кривая растворимости гипотетического гидроксида представлена на рис. 1. Кривые растворимости реальных малорастворимых в воде гидроксидов часто отличны от этой простой схемы. Отклонения от идеальной кривой, а иногда и полная ее трансформация происходят по разным причинам. Если катион гидроксида обладает достаточно сильными кислотными свойствами, то вся кривая растворимости сильно сдвигается влево. Поэтому в некоторых случаях левая ветвь кривой полностью отсутствует. Типичным примером может служить  $\text{Si}(\text{OH})_4$ . В том случае когда катион малорастворимого гидроксида обладает кислотными свойствами в ничтожно малой степени, вся кривая растворимости сильно сдвигается вправо и на ней может отсутствовать правая восходящая ветвь, отвечающая растворению гидроксида в сильно щелочной среде. Это случай малорастворимых гидроксидов, у которых значительно преобладают основные свойства, например гидроксиды  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  (см. табл. 1).

Искажение идеальной кривой растворимости происходит в результате целого ряда побочных явлений. Так, для гидроксидов, имеющих две и более гидроксогруппы в своем составе, в ходе изменения кислотности раствора возможно образование основных солей, которые зачастую являются малорастворимыми соединениями. В этом случае кривая растворимости меняет свой вид, потому что на поведение собственно гидроксида накладывает отпечаток и образующаяся на определенном этапе основная соль, свойства которой (в частности, растворимость) могут существенно отличаться от свойств рассматриваемого гидроксида. Другим «возмущающим фактором», способным повлиять на закономерности образования и растворения гидроксида, является образование гидроксокомплексов (Таланов, Житный, 2007).

### Потенциальная кислотность почв

*Обменная кислотность почв.* В настоящее время под обменной кислотностью почв ( $H_{об}$ ) понимают общее количество кислотных компонентов, которое удерживается на поверхности коллоидных частиц, преимущественно электростатическими силами, и вытесняется катионами в раствор нейтральной соли. В качестве раствора чаще всего используется раствор KCl с молярной концентрацией  $c = 1$  моль/дм<sup>3</sup>. Природа обменной кислотности почв достаточно сложна. В первой половине прошлого столетия она была предметом оживленных дискуссий и трактовалась с позиций двух гипотез, которые многими авторами рассматривались как альтернативные (Орлов, 1992). В соответствии с первой гипотезой, сторонником которой был К.К. Гедройц, обменная кислотность почв формируется преимущественно обменным водородом. В результате взаимодействия с раствором соли в растворе образуется соляная кислота по схеме:



Эта гипотеза основывалась на общем положении о том, что в почвах с промывным режимом в условиях выноса обменных катионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и непрерывного образования органических кислот — источника протонов — именно  $\text{H}^+$  должен входить в почвенный поглощающий комплекс (ППК), обеспечивая формирование обменной кислотности почв.

В соответствии со второй гипотезой, сформулированной американским исследователем Вейчем и японцем Дайкухара, носителем обменной почвенной кислотности является обменный  $\text{Al}^{3+}$ , который вытесняется ионами калия в раствор KCl с образованием  $\text{AlCl}_3$ :



Последующий гидролиз  $\text{AlCl}_3$  приводит к образованию в растворе соляной кислоты:



В. А. Чернов (1947) экспериментально показал, что носителем обменной кислотности в минеральных горизонтах большинства кислых почв являются ионы  $\text{Al}^{3+}$ . Более того, в ходе многочисленных экспериментальных работ было установлено, что большая часть глинистых минералов не способна долго существовать в Н-форме, — они самопроизвольно и довольно быстро переходят в форму, насыщенную преимущественно  $\text{Al}^{3+}$ . Обменный водород в минеральных горизонтах почв или вообще отсутствует, или содержится в очень небольших количествах. Присутствие обменного водорода как носителя обменной кислотности почв возможно в органогенных горизонтах почв, в минеральных горизонтах кислых сульфатных глеевых и некоторых других почв, развитых на

пиритсодержащих породах, где при окислении пирита непрерывно образуется серная кислота, а также в горизонтах, содержащих значительные количества органических соединений. Крупнейшим открытием В. А. Чернова было также установление факта, что обменный алюминий в почвенном поглощающем комплексе может быть представлен не только ионом  $Al^{3+}$ , но и гидроксокомплексами  $Al^{3+}$  разной основности, т. е. частицами  $Al(OH)^{2+}$  и  $Al(OH)_2^+$ . Позднее было показано, что источником обменной кислотности почв могут быть ионы железа, а также его гидроксокомплексы разной основности (Thomas, Hargrov, 1984; Воробьева, 1995).

При изучении обменной почвенной кислотности в качестве одного из показателей широко используется определение значений рН в КСl-вытяжке. Однако при определении рН<sub>КСl</sub> регистрируют активность свободных протонов при том равновесном значении рН, которое установилось в вытяжке КСl. При определении же обменной кислотности вытяжки дополнительно титруют до рН 8.2 еще, т. е. учитывают и более слабокислотные компоненты. Эти компоненты при равновесном значении рН КСl-вытяжки находятся в недиссоциированном состоянии, но при титровании до рН 8.2 отдают протон и таким образом участвуют в формировании обменной кислотности. Из сказанного можно сделать вывод о том, что по значению рН<sub>КСl</sub> можно судить о наличии в почве только наиболее сильнокислотных обменных компонентов (Соколова и др., 2007).

*Необменная кислотность почв.* В кислых почвах присутствуют кислотные компоненты, которые не вытесняются катионом в раствор нейтральной соли, но переходят в раствор солей, имеющих вследствие протолитиза (гидролиз) щелочную реакцию среды. Для обозначения этих компонентов в различных странах мира используются разные термины, а для их определения — разные методы. Одним из наиболее широко используемых терминов для указанных кислотных компонентов является термин «необменная кислотность». Природа необменной кислотности почв также достаточно сложна и до конца не изучена. Известно, что одним из основных носителей необменной кислотности являются функциональные группы специфических и неспецифических органических кислот, которые характеризуются сильно варьирующими значениями констант диссоциации и, соответственно, депротонируются при титровании основанием в широком диапазоне значений рН.

Минеральные компоненты, которые обеспечивают формирование необменной кислотности, представлены минералами гидроксидов  $Fe^{3+}$  и  $Al^{3+}$ , аллофанами, имоголитом, боковыми сколами глинистых силикатов. Непосредственными носителями кислотности в этих компонентах являются поверхностные гидроксильные группы, способные отдавать протон в определенном интервале значений рН и таким образом участвовать в создании необменной кислотности. Поскольку количество способных к депротонированию функциональных групп и на органических, и на минеральных компонентах тем выше, чем выше значения рН равновесного раствора, для обозначения необменной кислотности часто используется термин «рН-зависимая кислотность». Из сказанного следует, что необменная кислотность формируется преимущественно за счет

диссоциации  $H^+$ , находящихся на поверхностных функциональных группах органических и минеральных компонентов.

Унифицированной методики определения необменной кислотности не существует. Чаще всего необменную кислотность определяют по разности между полной емкостью катионного обмена (ЕКО), определяемой с использованием раствора  $BaCl_2$  (в присутствии буферного раствора триэтанолamina) с рН 8.2—8.3 и суммой обменных катионов и обменной кислотности.

### *Степень насыщенности почвенного поглощающего комплекса*

В качестве одного из показателей кислотности почв используется доля обменных  $Al^{3+}$  и  $H^+$  в почвенном поглощающем комплексе, выраженная в процентах (или в долях единицы). Рассчитанная в процентах от емкости катионного обмена, эта величина носит название «степень насыщенности почв основаниями» или просто «насыщенность» почвенного поглощающего комплекса. В отечественном почвоведении степень насыщенности почвенного поглощающего комплекса определяют чаще всего по формуле:

$$Q_{гуг} = \frac{S}{S + H_{гуг}} \cdot 100\%,$$

где  $S$  — сумма концентраций обменных  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ ,  $H_{гуг}$  — гидролитическая кислотность.

Показатель  $[100 - Q_{гуг}]$  называется степенью ненасыщенности ППК. Некоторые авторы рассчитывают степень ненасыщенности по аналогичному уравнению, но вместо гидролитической кислотности подставляют значения обменной кислотности. Очевидно, что в этом случае степень ненасыщенности всегда выше и будет соответствовать доле суммы обменных  $Al^{3+}$  и  $H^+$  от эффективной ЕКО. В зарубежных странах также нет единообразия при определении этого показателя — разные авторы определяют ненасыщенность почвенного поглощающего комплекса в долях от емкости катионного обмена полной (определенной при рН 8.2) или ЕКО эффективной (определенной как сумма обменных катионов и обменной кислотности).

## 1.3. МЕТОДИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КИСЛОТНОСТИ

*Обменная кислотность почв.* Наиболее распространенным во всем мире является метод определения обменной кислотности раствором  $KCl$  с последующим титрованием вытяжки до значения рН 8.2 в присутствии фенолфталеина. По результатам титрования отдельной аликвоты вытяжки после добавления к ней  $NaF$  определяют содержание обменно-



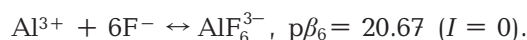
го  $\text{H}^+$ , поскольку весь  $\text{Al}^{3+}$  связывается с  $\text{F}^-$  в устойчивые комплексные ионы (ГОСТ 26483-85 — ГОСТ 26490-85). Значение рН 8,2, до которого обычно проводят титрование вытяжек при определении обменной и других форм кислотности, выбрано по следующим соображениям. Это значение рН устанавливается при парциальном давлении  $\text{CO}_2$ , соответствующем  $p_{\text{CO}_2}$  атмосферного воздуха, в водной суспензии почвы, полностью насыщенной основаниями и содержащей  $\text{CaCO}_3$  в составе твердой фазы. Использование вместо  $\text{KCl}$  растворов других солей при определении обменной кислотности нецелесообразно, так как ион  $\text{K}^+$  обеспечивает более полное вытеснение обменных кислотных компонентов по сравнению с ионом  $\text{Na}^+$  или другими катионами, входящими в состав нейтральных растворов солей (Авдонькин, 2005).

Раздельное определение концентраций  $\text{H}^+$  и  $\text{Al}^{3+}$  в составе обменной кислотности почв по методике А. В. Соколова (Агрохимические методы..., 1975) широко используется при химической характеристике почв. Однако в большинстве случаев неизвестно, какие именно равновесия определяют соотношение кислотных компонентов в жидкой фазе (Орлов, 2001). Можно выделить несколько равновесий, влияющих на точность определения обменных  $\text{H}^+$  и  $\text{Al}^{3+}$ .

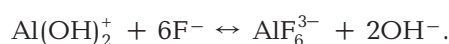
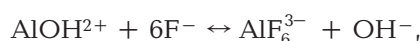
Однократная обработка образцов почв раствором хлорида калия с молярной концентрацией  $c = 1$  моль/дм<sup>3</sup> не обеспечивает перехода всех кислотных компонентов из поглощающего комплекса почв в жидкую фазу. Коэффициент на неполноту вытеснения варьирует в пределах 1.47—1.76 (Воробьева, Авдонькин, 2003).

Определение содержания кислотных компонентов в  $\text{KCl}$ -вытяжках осуществляют титрованием раствором  $\text{NaOH}$ . Точку эквивалентности (ТЭ) фиксируют визуально по фенолфталеину. Интервал значений рН перехода окраски фенолфталеина, соответствующий точке концевания титрования (ТКТ), равен 8.2—10.0 (Лурье, 1989). В аналитической практике идеальным считается случай, когда  $\text{pH}(\text{ТЭ}) \approx \text{pH}(\text{ТКТ})$ . Нахождение обменной кислотности подобным способом дает завышенные значения (Крешков, 1970; Logan et al., 1985; Амелянчик, Воробьева, 2003; Шамрикова и др., 2003б, 2005а), так как результаты анализа значительно искажаются из-за высокой чувствительности фенолфталеина к действию угольной кислоты (Крешков, 1970). Добиться устранения вредного влияния  $\text{H}_2\text{CO}_3$  на точность титрования — довольно трудная задача. Для этого необходимо кипятить титруемый раствор ( $\text{KCl}$ -вытяжку) и использовать лишенную  $\text{CO}_2$  дистиллированную воду, что предполагает метод А. В. Соколова, хотя в прописях есть различия в начальных и конечных значениях рН растворов или вытяжек, используемых в процессе определения обменной кислотности (Орлов, 2001). Более того, некоторые авторы считают обязательным приготовление стандартного раствора  $\text{NaOH}$  и раствора  $\text{NaF}$  в условиях, исключающих попадание в них атмосферного углекислого газа (Крешков, 1970). От условий эксперимента, в частности состава солей, присутствующих в растворе, сильно зависит изменение окраски индикатора (Logan et al., 1985). Поэтому рекомендуют определять обменную кислотность методом потенциометрического титрования, а обменный алюминий (III) — с помощью ализарина красного (интервал значений рН перехода окраски 10.0—12.0; Лурье, 1989).

Определение количества ионов алюминия (III) при нахождении обменной кислотности по А. В. Соколову основан на образовании комплексного иона, исходя из предположения, что весь алюминий (III) в растворе представлен аквакомплексом  $Al^{3+}$ :



Наличие гидроксокомплексов алюминия может приводить к завышению количества обменного  $Al^{3+}$  и соответственно — к занижению результатов определения обменного  $H^{+}$  (Воробьева, 1998), так как образовавшиеся в результате реакций гидроксид-ионы нейтрализуют часть обменных  $H^{+}$ :



Большая часть ионов алюминия в растворе в подзолистых почвах связана в алюмоорганические комплексные соединения. Основное требование, предъявляемое к применяемым в методах комплексообразования реакциям, следующее: образующиеся комплексные ионы должны характеризоваться большей константой устойчивости. Следовательно, разрушение Al-органического комплексного иона и связывание алюминия во фторидный комплекс возможно лишь в том случае, если  $\beta_n$  первого ниже  $\beta_6$  второго. В противном случае алюминий (III), связанный в наиболее кинетически инертные органоминеральные комплексы, при определении обменной кислотности оказывается неучтенным. Примером таких комплексов являются соединения, в которых в качестве лигандов выступают анионы идентифицированных в почвах салициловой (Adams, 1989) и галловой (Bertsch et al., 1986) кислот, а также фульвокислот (Sposito, 1989). Высокая устойчивость таких соединений связана с хелатным эффектом. На долю прочных комплексов приходится по крайней мере одна треть всех связей  $Al^{3+}$  с фульвокислотами (Evans, 1988; Sposito, 1989; Argen, Jacks, 1991). Следует отметить, что в сильно кислых почвах эти эффекты не играют большой роли, так как доля гидроксо- и металлоорганических комплексов  $Al^{3+}$  заметно снижается при уменьшении значений pH (Martell, Motekaitis, 1988; Gerke, 1994).

Солевые вытяжки образцов с  $pH_{KCl} < 3.5$  (такowymi являются вытяжки некоторых органогенных и минеральных горизонтов глееподзолистых почв) могут содержать ионы  $Fe^{3+}$  (Лаптева и др., 2001). Расчет количества ионов алюминия (III) при определении обменной кислотности по А.В. Соколову основан на образовании комплексного иона:  $AlF_6^{3-}$ ,  $p\beta_6 = 20.67 (I = 0)$ . Однако ионы  $Fe^{3+}$  также образуют прочный, но бесцветный фторидный комплексный ион  $FeF_6^{3-}$  ( $p\beta_6 = 16.1, I = 0$ ; Лурье, 1989), поэтому расчетные концентрации  $Al^{3+}$  в составе обменной кислотности могут оказаться завышенными.

Понятие «обменный»  $Al^{3+}$  для таких объектов, как лесные подстилки или торфяные горизонты, используется условно, поскольку в их вещественном составе преобладают неразложившиеся и слабо разложившиеся растительные остатки, в том числе живой моховой олес и остатки сфагновых мхов (Шамрикова и др., 2005а). Этот материал является главным источником ионов алюминия (III), представленного Al-органическими комплексными ионами различной устойчивости. Наиболее прочно связанные с органическими лигандами  $Al^{3+}$  не вытесняются  $K^+$  в жидкую фазу при обработке раствором KCl (Thomas, Hargrov, 1984). Переходу  $Al^{3+}$  в раствор соли препятствует также снижение растворимости органических соединений в условиях кислой среды (Макаров, Надбаев, 1994). В то же время при низких значениях pH и большой ионной силе раствора растворимость некоторых соединений Al, малорастворимых в воде, в растворе KCl может повышаться. Кроме того, при значениях pH 3.0—4.0 начинается растворение минеральных соединений, содержащих  $Al^{3+}$ . В результате в KCl-вытяжку переходит не только  $Al^{3+}$ , который был в нативной почве в обменном состоянии, но и его необменные формы.

Таким образом, методические проблемы определения обменных  $H^+$  и  $Al^{3+}$  могут влиять на результат анализа — как завышать его, так и занижать. В зависимости от содержания обменных катионов, качественного и количественного состава водорастворимых органических соединений, значений  $pH_{KCl}$  выраженность этих проблем может быть неодинакова. Возможно, в отдельных случаях эффекты нивелируются, вместе с тем о присутствии таких равновесий следует помнить.

*Необменная кислотность почв.* В отечественном почвоведении понятие «необменная кислотность» в некоторой степени соответствует термину «гидролитическая кислотность» ( $H_{гид}$ ). Находят этот показатель (общее количество кислотных компонентов) титрованием раствором основания до значения pH 8.2—8.3 в присутствии фенолфталеина NaOAc-вытяжки из почвы (молярная концентрация  $c(NaOAc) = 1$  моль/дм<sup>3</sup>). Полученное значение кислотности умножают на эмпирический коэффициент 1.75, вводя поправку на неполноту вытеснения, поскольку стандартная процедура определения гидролитической кислотности предусматривает лишь однократную обработку почвы раствором ацетата натрия. Найденные таким методом значения гидролитической кислотности обычно бывают достоверно ниже необменной кислотности тех же образцов, рассчитанной по разности между полной емкостью катионного обмена (определена при pH 8.2) и суммой обменных катионов и обменной кислотности. Это различие объясняется тем, что равновесное значение pH NaOAc в большинстве образцов кислых почв варьирует в интервале 6.0—6.5, в то время как полная ЕКО определяется из раствора  $BaCl_2$  (в присутствии буферного раствора триэтаноламина), имеющего pH 8.2.

Некоторые авторы рекомендуют термин «гидролитическая кислотность» относить не к общей сумме кислотных компонентов, переходящих в NaOAc-вытяжку, а к разности между количеством кислотных компонентов, переходящих в NaOAc и KCl-вытяжки. Эта рекомендация основана на предположении о том, что в раствор ацетата натрия пере-

ходят и обменные  $Al^{3+}$  и  $H^+$  с позиций с постоянным зарядом, и кислотные компоненты с зависимых от рН позиций, а в КСI-вытяжку — только обменные  $Al^{3+}$  и  $H^+$ . Однако расчеты такого рода весьма условны. Ионы калия по отношению к  $H^+$  и  $Al^{3+}$  являются более сильным вытеснителем, чем ионы натрия. Поэтому возможно, что во многих кислых почвах в КСI-вытяжку переходят определенные кислотные компоненты с независимых от рН позиций, которые NaOAc-вытяжкой не извлекаются. Очевидно, что в этом случае рассчитывать разность между количеством кислотных компонентов в этих двух вытяжках некорректно. Кроме того, какое-то количество собственно обменного  $H^+$  может переходить в вытяжку NaOAc с независимых от рН позиций с постоянным зарядом, а в вытяжку КСI — определенное количество протонов с зависимых от рН позиций.

## ГЛАВА 2

# ОБЪЕКТЫ, МЕТОДОЛОГИЯ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 2.1. ХАРАКТЕРИСТИКА РАЙОНА ИССЛЕДОВАНИЙ

Территория Республики Коми расположена на северо-востоке европейской части России. Площадь республики 416 тыс. км<sup>2</sup>. Почвообразующими породами почти повсеместно, кроме Урала и отдельных вершин Тимана, являются четвертичные отложения: древнеаллювиальные и флювиогляциальные, главным образом кварцевые пески; двучленные наносы — пески и супеси, подстилаемые с глубины 60—80 см моренными суглинками, а также моренные (19.2 % площади республики) и покровные (пылеватые) суглинки (8.6 %). Большая часть почвообразующих пород имеет кислую реакцию. В пылеватых суглинках на глубине более четырех метров встречаются карбонатные включения. Суглинки, несмотря на островное распространение, имеют мало зависящий от климатических условий и степени гидроморфизма однородный гранулометрический и минералогический состав (Структурно-функциональная., 2001). Значительная протяженность республики с севера на юг и преимущественно равнинный характер ее поверхности (она ограничена с востока Уральским хребтом и пересечена с северо-запада на юго-восток Тиманским кряжем) создали четкую смену климата и обусловили широтную зональность в развитии растительности и почв.

Климат Республики Коми характеризуется как умеренно-континентальный умеренно-холодный. Республика входит в пределы арктической, атлантико-арктической и атлантико-континентальной климатических областей (Алисов, 1956). К арктической области относят самую северную часть — к северу от полярного круга, атлантико-арктическую — центральные районы, расположенные к югу от полярного круга до 63° с. ш., в атлантико-континентальную — всю остальную часть территории. Количество осадков с юга на север республики существенно не изменяется. Однако значительно понижается среднегодовая температура воздуха, что обуславливает небольшой расход влаги на испарение и способствует повышению влажности климата и увеличению периода переувлажнения, поэтому многолетний среднегодовой коэффициент увлажнения возрастает (табл. 4). В таежных почвах влажность наиболее изменчива в поверхностном 30-сантиметровом слое. Континентальность увеличивается к востоку. На севере республики распространена многолетняя мерзлота грунтов. Глубина залегания верхней границы многолет-

Таблица 4

## Климатическая характеристика природных зон и подзон\*

Зона, подзона	Метеостанция	Показатель					
		I	II	III	IV	V	VI
<i>Тундра</i>							
Тундра ерниковая	Воркута	−6.20	+12.0	−20.5	548	130	2.64
<i>Тайга</i>							
Крайне-северная	Усть-Цильма	−1.70	+14.6	−16.9	541	284	1.90
Северная	Ухта	−1.05	+15.9	−17.2	540	—	—
Средняя	Сыктывкар	+0.40	+16.7	−15.2	560	442	1.27
Южная	Объячево	+1.10	+16.9	−14.6	622	—	—

\* Кононенко, 1986; Атлас почв., 2010.

*Примечание.* Показатели: I — среднегодовая температура воздуха (°C), II — средняя температура июля (°C), III — средняя температура января (°C), IV — количество осадков за год (мм), V — испаряемость (мм), VI — коэффициент увлажнения по Н. А. Иванову. Прочерк — данные отсутствуют.

немерзлотной толщи в значительной степени варьирует (Кононенко, 1986; Мажитова, 2008; Атлас почв., 2010).

Различия гидротермических режимов вызывают изменения в составе биоты. Наиболее активные биологические процессы приурочены также к верхней части профиля, основная масса корней растений расположена в подстилке, где сосредоточено и наибольшее количество, разнообразие микроорганизмов и мезофауны (Хабибуллина, 2009; Состояние биотического..., 2011; Виноградова и др., 2012). Глубина распространения корней подземных органов в тундровой зоне в основном ограничивается глубиной 20, в северной и средней подзонах тайги — 30 и 50 см соответственно (Полынцева, 1952; Арчегова, Забоева, 1974; Бобкова, 1987; Атлас почв., 2010).

Республика расположена в пределах двух физико-географических зон. Крайний северо-восток и север относятся к тундровой зоне с подзонами южных гипоарктических тундр и северной лесотундры, где господствуют ерниковые моховые тундры, преимущественно ивняково-крупноерниковые. Напочвенный покров образован зелеными, политриховыми и сфагновыми мхами, лишайниками (Атлас почв., 2010). Более 80 % пространства занимает лесная зона с подзонами южной лесотундры, крайнесеверной, северной, средней и южной тайги (Юдин, 1954; Мартыненко, 1990). В пределах таежной зоны основной тип растительности, определяющий ландшафт, — однотипные еловые леса (Иванова, 1952; Производственные силы., 1954; Забоева, 1975; Бобкова, 1987; Леса Республики Коми, 1999). В подзонах крайнесеверной и северной тайги преобладают еловые леса долгомошной и зеленомошно-сфагново-долгомошной группы V бонитета. В южной тайге широко распространены еловые кислотно-зеленомошные и кислотно-папоротниковые леса II, III класса бонитета. В травяно-кустарничковом ярусе на дренированных

местообитаниях значительна примесь трав. В средней и северной тайге участие травянистой растительности очень незначительно (Иванова, 1952; Атлас почв., 2010).

Преобладающим компонентом микробной биомассы являются грибы (Рыбалкина, 1952; Стенина, 1964; Подзолистые почвы., 1980; Хабибуллина, 2009; Состояние биотического., 2011). Биомасса грибов увеличивается в направлении от тундры к северной и средней тайге, где достигает своего максимума, затем в южной тайге несколько снижается. Несмотря на то, что общим для всех почв является присутствие грибов рода *Penicillium*, во всех подзонах таежной зоны представители данного рода являются преобладающими, а в тундровой — второстепенными. Видовое разнообразие этого рода закономерно снижается от средней тайги к северной, а затем к тундре: от 30 видов к 11 и 6 соответственно. В южной и средней подзонах тайги присутствуют представители рода *Trichoderma* и *Mucor*, в северной тайге — *Mortierella* и *Geomyces pannorum*, которые приспособлены к существованию в холодных условиях и наряду с представителями актиномицетов рода *Streptomyces* доминируют в тундре. В таежной зоне ель находится в облигативном взаимодействии с эктомикоризными грибами. Разнообразие типов эктомикориз зависит от гидротермических условий: в средней тайге корневые окончания ели характеризуются образованием двенадцати подтипов грибных чехлов, в крайнесеверной тайге — трех, среди которых преобладают плектенхиматические чехлы подтипов А и В. Пространственное распределение микоризных корней ели определяет видовой состав микромицетов — в ризоплане корней присутствуют шесть видов микромицетов, в основном представители рода *Penicillium*, которые не были обнаружены в лесной подстилке (Творожникова, 2009). Бактериальное население автоморфных суглинистых почв средней и северной тайги Республики Коми наиболее полно исследовано Т. А. Стениной (1964), тундровых почв — А. В. Рыбалкиной (1952). Во всех почвах наиболее широко распространенным организмом является *Clostridium pasteurianum*. Подзональной особенностью почв средней тайги является существенное повышение количества *Clostridium pasteurianum* по сравнению с северными регионами. Актиномицеты не характерны для подзолистых почв (Рыбалкина, 1952).

В почвенном покрове подзональные особенности наиболее четко просматриваются в ряду автоморфных суглинистых почв дренированных ландшафтов. При сходстве почвообразующих пород суглинистого состава и положения в рельефе местности данные почвы формируются в разных гидротермических условиях (Кононенко, 1986; Атлас почв., 2010). В южной подзоне тайги формируются дерново-подзолистые, в средней — типичные подзолистые, в северной и крайнесеверной — глееподзолистые почвы. В южной подзоне тундры развиты тундровые поверхностно-глеевые почвы. По температурному режиму все изучаемые таежные почвы относятся к типу умеренно-холодных сезоннопромерзающих. Вместе с тем дерново-подзолистые почвы заметно теплее типичных подзолистых, которые, в свою очередь, лучше прогреваются по сравнению с глееподзолистыми почвами (Забоева, 1975). Тундровые поверхностно-глеевые почвы относятся к холодным почвам — к длительно промерзающему типу от умеренно холодного до очень холодного

подтипа (Димо, 1972). Подзолистые почвы развиваются в условиях промывного водного режима. В глееподзолистых почвах в течение вегетационного периода преобладают условия избыточного увлажнения (Забоева, 1975). Водный режим тундровых поверхностно-глеевых почв застойно-промывной, интенсивность промывания значительно ниже, чем в таежной зоне. Для глеевого тиксотропного и верхней части переходного горизонтов характерен застойный режим. Избыток влаги обусловлен снижением температуры, уменьшением расхода влаги на испарение и свойствами самой почвы. В итоге глееподзолистые и тундровые поверхностно-глеевые почвы по сравнению с автоморфными подзолистыми, находящимися в аналогичных позициях рельефа, но развивающимися в более южных подзонах, оказываются в условиях повышенного гидроморфизма (Кононенко, 1986).

Одновременно с изменением процесса почвообразования на хорошо дренируемых элементах рельефа от южной к северной подзоне тайги наблюдается общее сокращение плакорных территорий и увеличение площадей, занятых болотно-подзолистыми и болотными почвами. Торфянисто-подзолисто-глееватые почвы формируются в условиях застойно-промывного водного режима. Нарастание степени гидроморфизма почв обуславливает последовательную смену зеленомошного напочвенного покрова зеленомошно-долгомошным и долгомошно-сфагновым, а также уменьшение количества и сужение видового разнообразия микромицетов. В болотно-подзолистых почвах преобладают грибы рода *Penicillium*, однако присутствуют виды, такие как *Chaetomium indicum*, *Trichoderma album*, *Aspergillus sp.* и др., не встречающиеся в автоморфной почве (Хабидулина, 2009). Последние способны разлагать лигнин до пропановых цепей и ароматических колец (Мюллер, Лефлер, 1995), при окислении и демитилировании которых образуются различные замещенные и незамещенные алифатические и ароматические кислоты (Орлов, 1992).

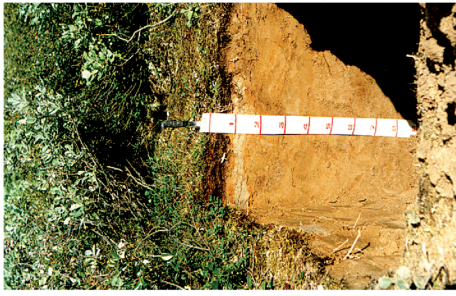
В тундровой зоне усиление увлажнения почв может зависеть не только от позиции в рельефе, определяющей распределение атмосферных осадков, но и наличия многолетнемерзлой толщи. Так, исследуемые тундровые поверхностно-глеевые и торфянисто-тундровые глеевые почвы различаются местоположением (вершина и склон увала соответственно), уровень залегания мерзлоты в первой равен 140—150, во второй — 40—60 см. В результате торфянисто-тундровая глеевая почва хуже прогревается в летнее время и сильнее выхолаживается зимой (Кононенко, 1986), вследствие чего температурные условия более резко ухудшаются с глубиной, в том числе в пределах органогенного горизонта (Мажитова, 2008). Указанные обстоятельства определяют особенности распределения биоты (Атлас почв., 2010; Состояние биотического., 2011).

## 2.2. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

*Авторские материалы.* В качестве объектов исследований использовали почвы разной степени увлажнения, сформированные на ровных суглинках и расположенные в различных природных зонах и подзонах Республики Коми (рис. 2). В южной подзоне тайги — дерново-



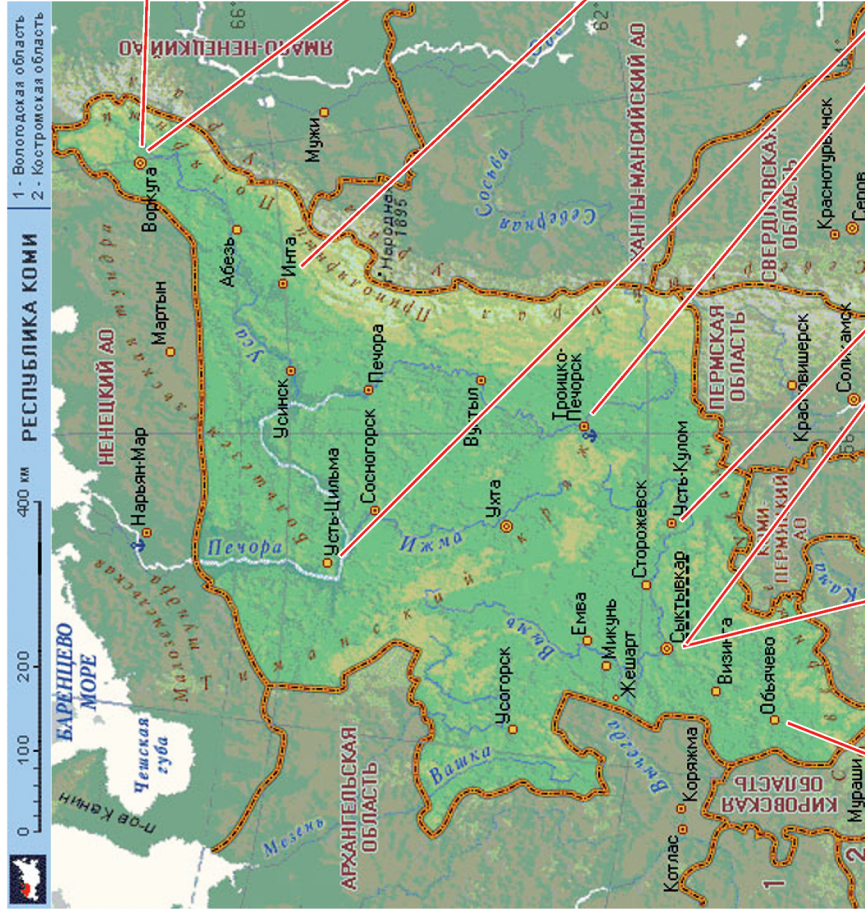
Тундровая поверхностно-глеевая



Торфяно-тундровая глеевая



Рис. 2. Схема районов проведения полевых работ, ландшафты и профили исследуемых почв.



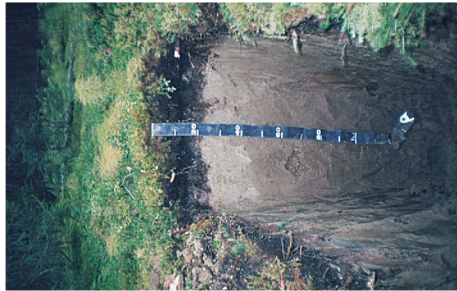
Торфяно-подзолисто-  
глеевая



Глееподзолистая



Торфянисто-подзолисто-  
глеевая



Типично-подзолистая



Дерново-подзолистая



Таблица 5

Корреляция наименований типов равнинных почв Республики Коми\*

Классификация почв Республики Коми		
«Классификация и диагностика почв СССР» (1977)	«Классификация и диагностика почв России» (2004)	«Мировая коррелятивная база почвенных ресурсов» (World reference.., 2006)
Тундровые поверхностно-глеевые	Глееземы криометаморфические и криометаморфические почвы, в том числе глееватые	Stagnic Cambisols, Stagnic Cambisols (Gelic), Stagnic Cambisols (Gelic, Turbic)
Торфянисто-тундровые глеевые	Глееземы криометаморфические мелкоторфянистые и торфянистые	Histic Gleysols, Histic Gleysols (Gelic), Histic Gleysols (Gelic, Turbic)
Глееподзолистые	Глееподзолистые, в том числе с микропрофилем подзола, и светлоземы иллювиально-железистые	Stagnic Albeluvisols (Siltic), Stagnic Cutanic Albeluvisols (Siltic), Luvisc Gleysols
Типичные подзолистые	Подзолистые, в том числе с микропрофилем подзола	Haplic Albeluvisols
Дерново-подзолистые	Дерново-подзолистые и подзолистые грубогумусовые	Umbric Albeluvisols, Umbric Albeluvisols (Siltic)
Торфянисто-подзолисто-глееватые	Торфянисто-подзолисто-глееватые	Stagnic Histic Albeluvisols
Торфяно-подзолисто-глеевые	Торфяно-подзолисто-глеевые	Gleyic Histic Podzols

\* Составлено при участии д-ра с.-х. наук В. Д. Тонконогова.

подзолистая неоглеенная, дерново-подзолистая глееватая (П<sub>д</sub>), дерново-подзолистая глеевая почвы; в средней подзоне — типичная подзолистая (П), подзолистая поверхностно-глееватая (П<sup>тп</sup>), торфянисто-подзолисто-глееватая (Пб<sub>1</sub>); в северной — глееподзолистая (П<sup>г</sup>), торфянисто-подзолисто-глееватая; в крайнесеверной подзоне — торфяно-подзолисто-глеевая (Пб<sub>2</sub>) почвы. В тундровой зоне изучали тундровую поверхностно-глеевую (Т<sup>тп</sup>) и торфянисто-тундровую глеевую (Тб<sub>1</sub>) почвы. В последних — наиболее холодных почвах — состав низкомолекулярных водорастворимых органических кислот определяли не только в органогенных горизонтах, но и в живых частях растений, так как растения наряду с органогенными и минеральными горизонтами почв являются важнейшей средой обитания почвенных организмов (Кузнецова, 2005; Звягинцев, Зенова, 2005; Чернов и др., 2011). В тундровых почвах подобное расселение организмов отражает адаптацию сообществ к условиям среды.

Наименование исследуемых нами почв в монографии дано в соответствии с номенклатурой, принятой в «Классификации и диагностике почв СССР» (1977). Для сопоставления наименований почв в соответствии с «Атласом почв Республики Коми» (2010) приведена корреляция с номенклатурой по «Классификации и диагностике почв России» (2004)

**Таблица 6**  
**Объекты исследований**

Зона, подзона	Почва	Координаты участка		Морфологическое описание, химическая характеристика
Тайга южная	Дерново-подзолистая неоглеенная	Летский стационар, 59°38'25" с. ш., 49°22'40" в. д.		Канев, 2001; табл. 7
	Дерново-подзолистая глееватая			
	Дерново-подзолистая глеевая			
Тайга средняя	Типичная подзолистая	Максимовский стационар (6 км к западу от г. Сыктывкара), 61°41' с. ш., 50°50' в. д., Усть-Куломский р-н, 62°38'10" с. ш., 54°35'20" в. д.		Путеводитель..., 2002; Шамрикова и др., 2005а; табл. 7
	Подзолистая поверхностно-глееватая			
	Торфянисто-подзолисто-глееватая			
Тайга северная	Глееподзолистая	Троицко-Печорский р-н	62°41'20" с. ш., 56°08'20" в. д.	Почвы зоны переброски..., 1983; Лодыгин и др., 2007; Шамрикова и др., 2007; табл. 7
	Торфянисто-подзолисто-глееватая		62°41'25" с. ш., 56°08'20" в. д.	
Тайга крайне-северная	Глееподзолистая	Усть-Цилемский р-н, 65°26'30" с. ш., 52°29'20" в. д.		Табл. 7
	Торфяно-подзолисто-глеевая	Интинский р-н, 60°16'30" в. д.	65°58'30" с. ш.,	То же
Тундра	Тундровая поверхностно-глеевая	Воркутинский р-н	67°31'58" с. ш., 64°07'09" в. д.	Атлас почв..., 2010; табл. 7
	Торфянисто-тундровая глеевая		67°35'27" с. ш., 64°09'54" в. д.	

и системой мировой базы почвенных ресурсов (World reference..., 2006) (табл. 5).

Характеристика объектов приведена в табл. 6 и 7, морфологическое описание дано в работах (Почвы зоны переброски..., 1983; Процессы в целинных..., 1991; Канев, 2001; Шамрикова и др., 2005а, 2007; Лодыгин и др., 2007; Атлас почв..., 2010; Безносиков, Лодыгин, 2012).

*База данных.* На основе выборки из работ 1952—2010 гг. (Барановская, 1952; Иванова, Полынцева, 1952; Полынцева, 1952; Почвы Коми АССР, 1958; Беляев и др., 1959; Почвы Печорского..., 1965; Арчегова, 1972, 1976, 1985; Материалы по почвам Коми..., 1972; Арчегова, Забоева, 1974; Забоева, 1975, 1989; Почвы восточно-европейской..., 1976;

**Таблица 7**  
**Характеристика почв**

Горизонт (глубина, см)	С <sub>обит</sub> , %	рН <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	рН <sub>KCl</sub>	Обменные катионы						Гидролитическая кислотность	Выяжка Тамма		
				Са <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Са <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup>	H <sup>+</sup>	Al <sup>3+</sup>	H <sup>+</sup> , Al <sup>3+</sup>		Al <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup>
<i>Дерново-подзолистая неоглеенная почва, южная тайга (разрез 21-Ш)</i>													
A0(0-3)	22.1	5.11	4.58	244.1	40.1	284.2	6.4	15.2	21.6	402.0	—	—	
A1(3-4)	13.7	4.21	3.66	69.3	12.3	81.6	4.6	71.8	76.4	393.0	—	—	
A2(4-12)	1.1	4.31	3.76	3.4	1.5	4.9	0.2	40.8	50.0	68.1	—	—	
A2B(12-22)	0.9	4.57	3.84	9.9	3.2	13.1	0.1	30.6	30.7	54.8	—	—	
A2B(22-37)	0.7	4.65	3.71	20.4	8.6	29.0	0.1	36.7	36.8	58.5	—	—	
B1(40-60)	0.7	4.65	3.56	65.1	34.7	99.8	0.1	42.2	42.3	79.2	—	—	
B2(60-85)	0.7	4.83	3.61	80.9	44.8	125.7	0.3	27.6	27.9	68.1	—	—	
B3(85-120)	—	4.93	3.78	83.6	45.1	128.7	0.2	15.2	15.4	49.2	—	—	
BC(120-130)	0.90	5.21	3.90	93.1	52.0	145.1	0.2	8.2	8.4	41.4	—	—	
<i>Дерново-подзолистая глееватая почва, южная тайга (разрез 22-Ш)</i>													
A0(0-2)	29.5	5.48	4.94	219.1	42.2	261.3	5.5	96.6	102.1	239.0	—	—	
A1(2-5)	12.2	4.66	3.94	259.2	62.4	321.6	0.6	115.5	116.1	138.0	—	—	
A2g(5-19)	1.1	4.70	3.86	14.2	4.7	18.9	0.1	28.9	29.0	50.3	—	—	
A2B(19-50)	0.8	4.93	3.76	41.4	16.4	57.8	0.1	28.2	28.3	59.8	—	—	
B1(50-68)	0.9	4.91	3.79	75.2	33.7	108.9	0.1	22.0	22.1	52.5	—	—	
B2(68-84)	0.6	5.02	3.88	94.2	42.4	136.6	0.1	12.6	12.7	47.1	—	—	
BC(84-110)	0.5	5.13	3.93	93.9	43.2	137.1	0.2	10.2	10.4	40.5	—	—	



Таблица 7 (продолжение)

Горизонт (глубина, см)	C <sub>обм</sub> , %	pH <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	pH <sub>KCl</sub>	Обменные катионы						Гидролитическая кислотность	Вытяжка Тамма		
				Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup>	H <sup>+</sup>	Al <sup>3+</sup>	H <sup>+</sup> , Al <sup>3+</sup>		Al <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup>
<i>Подзолистая поверхностно-глееватая, средняя тайга (разрез 11-ВП)</i>													
A0(0-5)	32.4	4.2	3.6	180	51	231	18.8	22.4	41.2	806	102	28	130
A2gh(5-6)	4.3	4.0	3.4	14	3	17	1.0	37.8	38.8	112	116	25	139
A2g(6-20)	1.4	4.6	3.8	7	2	9	0.2	34.3	34.5	64	110	43	153
A2Bg(20-45)	0.4	4.8	3.9	12	4	15	0.3	26.9	27.2	42	147	50	197
B2g(60-80)	0.3	5.1	4.2	93	53	146	0.4	9.6	10.0	47	177	25	202
Cg <sub>Ca</sub> (140-150)	0.3	7.2	5.8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>Торфянисто-подзолисто-глееватая почва, средняя тайга (разрез 8-ВП)</i>													
O1(0-6)	44.3	4.8	3.6	187	29	217	8.8	53.9	62.7	1200	73	38	111
O2(6-10)	43.8	4.6	3.4	94	28	122	15.7	119.6	135.2	965	48	46	94
O3(10-14)	28.9	4.5	3.3	105	16	121	7.5	81.9	89.4	1010	95	52	147
A2gh(14-25)	1.7	4.7	3.8	15	2	17	0.2	38.2	38.4	65	170	31	201
A2Bg(25-40)	0.7	4.9	4.0	11	6	17	0.4	36.6	37.0	64	123	52	175
B2g(70-90)	0.2	5.3	4.1	93	52	145	0.3	6.7	7.0	30	174	50	224
Cg(120-130)	0.2	5.6	4.3	107	53	160	0.1	0.4	0.5	19	133	20	153

Таблица 7 (продолжение)

Горизонт (глубина, см)	С <sub>обит</sub> %	рН <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	рН <sub>KCl</sub>	Обменные катионы						Гидролитическая кислотность	Вытяжка Тамма		
				n(1/2 X <sup>z+</sup> )/m, ммоль/кг							Al <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup>
				Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup>	H <sup>+</sup>	Al <sup>3+</sup>	H <sup>+</sup> , Al <sup>3+</sup>				
<i>Торфянисто-поглозлистоглееватая почва, средняя тайга (разрез 54-01)</i>													
A01(0-8)	44.4	3.97	2.95	215.5	46.2	261.7	22.0	51.9	73.9	754.0	24	3	27
A02(9-16)	44.4	3.77	2.80	112.2	26.3	138.5	15.8	168.0	183.8	944.0	247	8	255
A2gh(16-25)	4.3	3.74	3.25	9.3	2.4	11.7	5.3	83.8	89.1	22.1	183	21	204
A2g(25-37)	0.6	3.92	3.59	10.0	2.1	12.1	0.1	56.7	56.8	96.4	124	19	143
A2B(40-50)	0.3	4.40	3.71	10.5	2.4	12.9	0.1	46.6	46.7	66.9	112	13	125
B1(60-70)	0.3	4.90	3.70	30.6	18.5	49.1	0.1	32.5	32.6	56.1	82	17	99
B2(75-85)	0.3	4.97	3.77	58.6	32.5	91.1	0.1	173	17.4	44.2	82	12	94
BC(100-125)	0.3	5.30	4.14	92.1	50.3	142.4	0.1	3.7	3.8	28.0	82	11	93
<i>Глееподзолистая почва, северная тайга (разрез 57-01)</i>													
A0(0-8)	36.6	4.32	3.71	168.8	46.2	215.0	16.8	37.4	54.2	806.0	—	—	—
A2g(9-16)	1.4	3.91	3.30	10.5	4.6	15.1	0.1	58.1	58.2	122.0	—	—	—
A2f(16-25)	0.7	4.49	3.95	16.1	5.1	21.2	0.1	48.5	48.6	103.0	—	—	—
A2B(40-50)	0.3	4.49	3.85	18.1	5.6	23.7	0.1	46.0	46.1	81.1	—	—	—
B1(60-70)	0.2	4.60	3.77	20.8	13.7	34.5	0.1	39.4	39.5	96.4	—	—	—
B2(75-85)	0.1	4.96	3.81	42.0	33.6	75.6	0.1	17.2	17.3	39.6	—	—	—
BCg(100-125)	0.1	5.27	4.00	68.4	42.9	111.3	0.1	7.0	7.1	24.6	—	—	—



Таблица 7 (продолжение)

Горизонт (глубина, см)	С <sub>общ</sub> , %	рН <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	рН <sub>KCl</sub>	Обменные катионы						Гидролитическая кислотность	Вытяжка Тамма		
				n(1/z X <sup>z+</sup> )/л, ммоль/кг							Al <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup>
				Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup>	H <sup>+</sup>	Al <sup>3+</sup>	H <sup>+</sup> , Al <sup>3+</sup>				

Торфянисто-подзолисто-глееватая почва, северная тайга (разрез 58-01)

A01(0-10)	41.3	4.15	3.14	108.6	47.2	155.8	19.8	59.4	79.2	61.6	112	3	115
A02(10-18)	43.5	3.94	3.21	28.0	5.0	33.0	2.6	254.8	257.4	84.4	565	56	621
A2g(18-25)	1.8	3.97	3.49	8.9	2.4	11.3	0.2	47.6	47.8	98.4	141	6	147
A2B1g(25-38)	0.2	4.55	3.75	13.5	9.4	22.9	0.1	32.5	32.6	56.1	135	14	149
B1(38-65)	0.2	4.54	3.74	14.1	9.8	23.9	0.1	32.6	32.7	52.5	112	11	123
B2(65-90)	0.2	4.79	3.81	45.8	29.1	74.9	0.1	20.6	20.7	45.2	130	11	141
BC(90-100)	0.1	5.10	3.94	70.1	40.5	110.6	0.1	9.4	9.5	34.0	124	9	133

Глееподзолистая почва, крайнесеверная тайга (разрез 56-01)

A0(0-6)	38.4	4.42	3.76	140.8	34.3	175.1	19.3	35.3	54.7	825.0	77	6	83
A2g(6-12)	1.5	4.07	3.34	10.0	4.5	14.5	0.3	71.4	71.7	139.0	171	19	190
A2B1(12-35)	0.2	4.73	3.85	26.5	12.1	38.6	0.1	33.7	33.8	79.2	71	23	94
B1(35-60)	0.2	4.74	3.59	69.3	27.7	97.0	0.1	20.5	20.6	68.1	82	8	90
B2(60-100)	0.2	5.09	3.83	73.2	37.0	110.2	0.1	7.8	7.9	47.1	76	11	87
BC(100-120)	0.2	6.07	4.71	105.4	45.2	150.6	0.1	0.9	1.0	24.1	94	9	103
C>120	0.1	6.22	4.90	117.2	39.2	156.4	0.1	0.8	0.9	20.7	77	8	85

Таблица 7 (продолжение)

Горизонт (глубина, см)	C <sub>общ</sub> , %	pH <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	pH <sub>KCl</sub>	Обменные катионы					Гидролитическая кислотность	Вытяжка Тамма			
				Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup>	H <sup>+</sup>	Al <sup>3+</sup>		H <sup>+</sup> , Al <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup>
<i>Торфяно-погозолисто-глеявая почва, крайнесеверная тайга (разрез 12-Ш)</i>													
T1(0-15)	44.2	3.98	3.13	63.9	18.3	82.2	14.7	57.7	72.4	633.0	—	—	
T2(15-25)	43.5	3.91	3.22	83.5	17.2	100.7	7.6	87.4	95.0	721.0	—	—	
T3(25-28)	42.8	3.95	3.37	55.2	10.0	65.2	1.0	188.1	189.1	882.0	—	—	
A2Bhg(28-35)	40.7	4.12	3.68	28.8	4.4	33.2	1.9	89.5	91.4	602.0	—	—	
G(35-45)	3.1	4.32	3.7	7.1	2.8	9.9	0.1	50.4	50.5	108.0	—	—	
<i>Тундровая поверхностно-глеявая почва, южная тундра (разрез 11-Ш)</i>													
A0(0-1(2))	31.1	5.16	4.78	214.9	20.3	235.2	1.9	1.9	3.8	293.0	—	—	
A0Ah(1(2)-13)	1.6	4.24	3.69	20.4	7.7	28.1	0.1	53.1	53.2	98.4	—	—	
G(13-39)	1.1	4.16	3.80	10.1	4.6	14.7	0.1	49.9	50.0	90.4	—	—	
B1(42-70)	0.7	4.77	3.98	59.3	20.3	79.6	0.1	8.4	8.5	37.9	—	—	
B2(70-100)	0.7	5.61	4.46	62.6	20.9	83.5	0.1	0.7	0.8	19.8	—	—	

Таблица 7 (продолжение)

Горизонт (глубина, см)	C <sub>обм</sub> %	pH <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	pH <sub>KCl</sub>	Обменные катионы						Гидролитическая кислотность	Вытяжка Тамма			
				Ca <sup>2+</sup>		Mg <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup>		H <sup>+</sup>	Al <sup>3+</sup>		H <sup>+</sup> , Al <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup>
				Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>							
n(1/2 X <sup>z+</sup> )/m, ммоль/кг														
<i>Торфянисто-тундровая глеевая почва, южная тундра (по: Аплас почв., 2010)</i>														
O1(0-14)	—	3.7	3.1	17.7	3.0	20.7	—	—	—	—	—	—	—	
O2(10-21)	—	3.7	3.2	0.5	0.4	0.9	—	—	—	—	—	—	—	
G(21-40)	0.6	4.5	3.5	0.5	0.4	0.9	—	—	—	—	—	—	—	
Bfg(40-60)	1.3	4.6	3.6	0.4	0.2	0.6	—	—	—	—	—	—	—	
Bg(60-95)	0.3	4.7	3.5	6.9	2.7	9.6	—	—	—	—	—	—	—	
BSkr(95-115)	0.4	6.0	4.6	11.1	4.0	15.1	—	—	—	—	—	—	—	
SKr(115-120)	0.5	6.4	5.0	10.7	3.7	14.4	—	—	—	—	—	—	—	

Примечание. C<sub>общ</sub> — общее содержание углерода органических соединений. Прочерк — данные отсутствуют.

Игнатенко, 1979; Подзолистые почвы., 1980; Генетические особенности., 1981; Почвы зоны переброски., 1983; Таежные почвы., 1985; Почвы Европейского Северо-Востока., 1989; Продуктивность., 1989; Процессы в целинных., 1991; Канев, 2001; Путеводитель., 2002; Шамрикова и др., 2005а; Атлас почв., 2010), а также с использованием авторских материалов (табл. 7) составлена база данных показателей кислотности почв Республики Коми. Набор горизонтов в каждом профиле почвы ограничивался имеющимися в литературе данными. В зависимости от поставленных задач работа велась с различными типами почв и разными характеристиками их кислотности (табл. 8).

### 2.3. МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Методологической основой исследования природы кислотности почв явился системный подход и рассмотрение экосистемы как единства функционально связанных основных компонентов: почв, растительности, почвенной микробиоты и почвенной фауны. Особенностью методологии данной работы также явилось то, что проблема кислотности почв рассмотрена на нескольких иерархических уровнях: ионно-молекулярном, на уровне генетического горизонта, почвенного типа, почвенного покрова двух природных зон.

Подбор объектов осуществляли по зонально-генетическому принципу. Интерпретацию данных проводили с использованием протолитиче-

**Таблица 8**

**Фрагменты базы данных показателей кислотности почв Республики Коми**

Объекты исследований	Показатель	Задача
Профили таежных почв, различающихся по составу почвообразующих пород, гранулометрическому составу, степени выраженности оподзоленности, гидроморфизма и дернового процесса	$pH_{KCl}$ , обменная кислотность	Выявление источников активности протонов в $KCl$ -вытяжках ( $pH_{KCl}$ ) почв: — совокупность органогенных горизонтов (47 образцов, 34 разреза); — совокупность минеральных горизонтов (287 образцов, 65 разрезов)
Основные генетические горизонты (A0, A2 (G), B2) автоморфных суглинистых почв: 1. таежные (73 разреза): — дерново-подзолистые, — типичные подзолистые, — глееподзолистые; 2. тундровые (22 разреза): поверхностно-глеевые	$pH_{H_2O}$ , $pH_{KCl}$ , обменная кислотность, гидротолитическая кислотность, степень насыщенности ППК	— оценка варьирования показателей кислотности почв; — определение взаимосвязей между различными показателями кислотности почв

ской теории И. Бренстеда и Т. Лоури. Методология также включает математическое моделирование (термодинамические расчеты), составление базы данных, полученных за последние 60 лет по кислотно-основному состоянию изучаемых почв, и последующую обработку данных с использованием одномерной и многомерной статистики.

### *Характеристика кислотности исследуемых почв*

В настоящей работе использован принятый в почвоведении понятийно-терминологический аппарат и применяются такие термины, как обменные катионы, обменный  $Al^{3+}$ , гуминовые кислоты и фульвокислоты. Автор отдает себе отчет в том, что для таких объектов, как лесные подстилки, эти термины можно использовать условно (Шамрикова и др., 2005a), поскольку в вещественном составе исследованных горизонтов преобладают неразложившиеся и слабо разложившиеся растительные остатки, а в торфянисто-подзолисто-глееватой и торфяно-подзолисто-глеевой почвах — остатки сфагнового торфа. Этот субстрат, а также соли катионов с анионами органических кислот являются главным источником катионов  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  и др., которые переходят в  $NH_4Cl$ -вытяжку, идентифицируются как обменные и называются «основаниями». На неудачность понятия «обменные основания» с позиций теории Бренстеда—Лоури уже многократно указывалось ранее (Орлов, 1992; Соколова, 1993; Воробьева, 1995).

Ионы алюминия в составе растительных остатков представлены различными комплексными соединениями с органическими лигандами. При низких значениях pH, устанавливающихся в  $KCl$ -вытяжках, эти соединения частично разрушаются,  $Al^{3+}$  переходит в жидкую фазу и определяется как обменный, хотя возможность такого определения дискусионна. При работе с лесными подстилками и торфом к гуминовым и фульвокислотам относят соответственно органические вещества, извлекаемые щелочной вытяжкой и осаждаемые кислотой, а также кислоторастворимые соединения. При этом в соответствующие вытяжки попадают не только собственно специфические гуминовые, но и продукты щелочного и кислотного гидролиза неспецифических органических соединений. Разделить их на фракции при использовании современных методов исследования органических веществ не представляется возможным (Орлов, 1990). Указанные термины, таким образом, в отношении горизонтов используются не столько в соответствии с их истинным значением, сколько с методами их количественного определения. Показатели кислотности почв определяли однократно (табл. 9).

### *Определение общего углерода водорастворимых органических соединений*

Определение углерода водорастворимых органических соединений ( $C_{вос}$ ), а также содержание низкомолекулярных органических кислот проводили в водных вытяжках из почв. Водные вытяжки из почв гото-

Таблица 9

Показатели кислотности почв

Показатель	Характеристика показателя	Нормативный документ	Погрешность методики ( $P = 0.95$ )
рН водной вытяжки	рН суспензий, соотношение почва : вода	ГОСТ 26423-85	0.1 ед. рН
рН солевой вытяжки	1 : 25 — органогенные, 1 : 2.5 — минеральные горизонты	ГОСТ 26483-85	То же
Сумма обменных $\text{H}^+$ и $\text{Al}^{3+}$	Количество вещества эквивалента в килограмме почвы	ГОСТ 26484-85	< 1 моль/кг — 25 %, 1—5 моль/кг — 10 %, > 5 моль/кг — 7.5 %
Гидролитическая кислотность		ГОСТ 26212-91	12 %

вили в соотношении 1 : 25. Суспензии встряхивали 15 мин на электро-механической мешалке, фильтровали через складчатый фильтр «синяя лента» (диаметр пор 2 мкм).

*Косвенный метод по методике определения дихроматной окисляемости в почве и природных, питьевых и сточных водах* (ПНДФ 14.1 : 2 : 4.190-03). Метод измерений значений дихроматной окисляемости (химическое потребление кислорода — ХПК) в пробах природных, питьевых и сточных вод (от 5 до 160 мгО/дм<sup>3</sup>) основан на регистрации фотометрическим методом уменьшения концентрации дихромат-ионов, происшедшего в результате реакции этих ионов с органическими соединениями пробы в кислой среде при нагревании в присутствии серебряного катализатора. Измерение высоких значений ХПК (от 100 до 800 мгО/дм<sup>3</sup>) основано на регистрации фотометрическим методом концентрации ионов гексааквахрома (III), образующихся в результате восстановления дихромат-ионов. Устранение мешающего влияния хлорид-ионов осуществляли добавлением к анализируемой пробе сульфата ртути (II). Фотометрическое определение остаточных количеств дихромат-ионов производили на анализаторе жидкости «Флюорат-02», в котором заложена программа расчета химического потребления кислорода раствора по измеренным значениям его оптической плотности. Градуировку анализатора жидкости проводили по раствору щавелевой кислоты. Массовую концентрацию углерода водорастворимых органических соединений в образце водной вытяжки рассчитывали по формуле:

$$\rho(\text{C}_{\text{ВОС}}) = \frac{\rho(\text{O})M(1/4\text{C})V_{\text{к}}}{M(1/2\text{O})V_{\text{а}}},$$

где  $\rho(\text{O})$  — показатель дихроматной окисляемости системы (ХПК), мгО/дм<sup>3</sup>;  $M(1/4\text{C})$  — условная молярная масса эквивалента углеро-

да, г/моль;  $M(1/2 O)$  — молярная масса эквивалента кислорода, г/моль;  $V_k$  — вместимость мерной колбы, в которой разбавляли водную вытяжку из почв, см<sup>3</sup>;  $V_a$  — аликвота раствора, взятая для его разбавления, см<sup>3</sup>.

*Метод высокотемпературного каталитического окисления.* Определение общего органического углерода в природных водах и водных вытяжках из почв проводили также методом высокотемпературного каталитического окисления на анализаторе общего углерода ТОС  $V_{СРН}$  (ГОСТ 26483-85 — ГОСТ 26490-85). Углерод органических соединений определяли по разности общего содержания углерода и углерода неорганических соединений. Окисление соединений углерода, находящихся в природной воде или водной вытяжке из почвы, происходит при температуре от 550 до 1000 °С в присутствии кислорода или кислородсодержащего газа и катализатора до диоксида углерода (IV) и последующем определении общего и неорганического углерода с использованием детектора инфракрасного излучения. Устанавливали две градуировочные характеристики, выражающие зависимости площадей выходного сигнала от содержания общего и неорганического углерода. Градуировку анализатора для определения общего углерода проводили с использованием аттестованной смеси фталата калия, для неорганического углерода — по растворам карбоната и гидрокарбоната натрия.

### *Метод хромато-масс-спектрометрии*

Данным методом выполняли определение состава и структуры водорастворимых низкомолекулярных органических кислот почв. Подготовку образцов к исследованию осуществляли двумя способами, детектируя кислоты без изменения их химического состава, а также в виде дериватов. Использование второй методики вызвано тем, что прямое определение осложнено высокими кислотными свойствами и полярностью соединений данной группы. Дериватизация же способствует увеличению селективности анализа, так как производные существенно отличаются по своим свойствам от исходных соединений. Широко распространенным методом дериватизации кислот является силирование — замещение «подвижных» атомов водорода в составе карбоксильной группы на триметилсилановую, т. е. переводение исходных соединений анализа в соответствующие триметилсилированные производные (рис. 3).

Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили на спектрометре «TRACE DSQ» корпорации «Thermo Electron». Условия определения: программирование температуры термостата колонок 110—250 °С (4 °С/мин), температура инжектора — 270 °С, температура детектора — 250 °С, кварцевая капиллярная колонка 30 м × 0.25 мм (TR-5, Thermo), неподвижная фаза — SE-54, толщина пленки — 0.25 мкм. Газ-носитель — гелий (1 см<sup>3</sup>/мин), объемная доля 99.99 %, скорость потока через колонку — 1 см<sup>3</sup>/мин, деление потока — 1 : 30. С помощью микрошприца МШ-1 отбирали и инжесктировали в испаритель хроматографа 5 мм<sup>3</sup> анализируемой смеси. Продолжительность проведения хромато-масс-спектрометрического анализа составляла 45 мин. Интерпретацию масс-

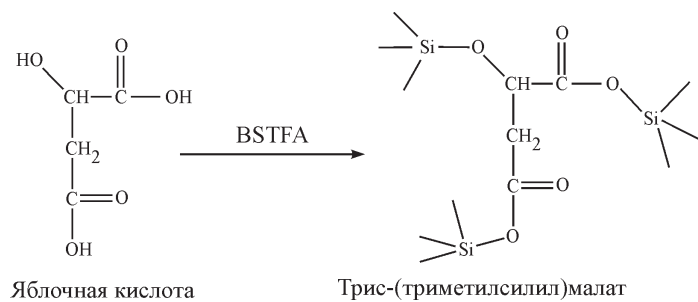


Рис. 3. Схема синтеза триметилсилированных производных оксикислот с применением N-,O-бис-(триметилсилил)трифторацетамида (BSTFA).

спектров соединений проводили с использованием программного обеспечения Xcalibur Data System (version 1.4 SR1) и библиотеки масс-спектров NIST 05 (222 тысячи соединений).

*Определение низкомолекулярных органических кислот без изменения их состава.* Аликвоту водной вытяжки 500 см<sup>3</sup> нейтрализовали раствором серной кислоты до pH 1–2, добавляли 100 см<sup>3</sup> бутилацетата и проводили экстракцию в течение 10 мин. Процедуру экстракции повторяли дважды. В полученный экстракт вводили 2 см<sup>3</sup> водного раствора гидроксида натрия и реэкстрагировали органические кислоты в течение 5 мин. После расслаивания фаз в делительной воронке бутилацетат отбрасывали. Водный раствор нейтрализовали раствором серной кислоты до pH 2–3, добавляли 5 см<sup>3</sup> диэтилового эфира и повторно экстрагировали соединения в течение 5 мин. После расслаивания фаз эфирный слой переносили в бюкс и полностью испаряли эфир при комнатной температуре. Сухой остаток растворяли в 0,2 см<sup>3</sup> этилового спирта и анализировали (Хромато-масс-спектрометрическое..., 1999).

*Определение низкомолекулярных органических кислот в виде триметилсилированных производных.* В основе технологии пробоподготовки принята схема А. Мюллера с соавторами (Müller et al., 2002) 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. Ключевой стадией в схеме концентрирования и очистки фракции кислот была их твердофазная экстракция на концентрирующем патроне (Диапак С16Т). Патрон заполнен гидрофобным сорбентом на основе силикагеля с размером частиц 63–200 мкм с химически привитыми гексадецильными (С16) группами. На патроне происходит освобождение фракции сахаров, аминокислот, солей минеральных кислот. Высокомолекулярная фракция частично задерживается фильтром, частично (очень прочно) удерживается в верхней части сорбента и далее не элюируется (Васияров, Алексеева, 2007). Эта технология пробоподготовки позволяет концентрировать соединения в пробе для ГХ-анализа в 20–60 раз.



Аликвоту водной вытяжки  $10 \text{ см}^3$  с помощью перистальтического насоса марки НП-1М со скоростью  $2\text{--}5 \text{ см}^3/\text{мин}$  наносили на концентрирующий патрон. Осажденные на нем кислоты элюировали  $5 \text{ см}^3$  этанола. Элюат упаривали в вакууме на роторном испарителе «ИР-1М» при температуре не выше  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  до полного испарения этилового спирта. Досушивали при  $60\text{--}70 \text{ }^\circ\text{C}$  в вакууме в течение 10 мин. К элюату добавляли  $50 \text{ мкдм}^3$  силирующей смеси, которая состояла из пиридина, триметилхлорсилана и N-,O-бис-(триметилсилил)трифторацетамида (в объемном соотношении  $5.0 : 2.5 : 5.0$ ). Для активации синтеза триметилсилированных производных органических соединений реакционную смесь выдерживали 20 с в ультразвуковой ванне УЗВ-2/150ТН, 30 мин при комнатной температуре, затем вносили  $0.2 \text{ мкдм}^3$  гексадекана (внутренний стандарт) и анализировали.

### *Газовая хроматография*

В Институте биологии Коми НЦ УрО РАН апробирован анализ растительного материала на содержание органических соединений методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии (Творожникова и др., 2009). На современном уровне развития аналитических технологий данный подход является практически единственным способом количественного определения органических соединений в объектах малой и сверхмалой массы (от 20 до 200 мг) с пределом обнаружения  $10^{-3}\text{--}10^{-6}$  нг. К основному недостатку метода можно отнести необходимость выполнения многоступенчатой трудоемкой пробоподготовки образцов к анализу с обязательной дериватизацией нативных соединений.

Методом газовой хроматографии осуществляли количественный анализ водных вытяжек из почв на хроматографе «Кристалл 2000М» с модулем для капиллярных колонок и пламенно-ионизационным детектором. Применяли капиллярную колонку с неподвижной фазой SE-54 длиной 30 м и диаметром 0.25 мм.

Газ-носитель — гелий с объемным расходом через колонку  $0.30 \text{ см}^3/\text{мин}$ . ГХ-анализ выполняли в следующем режиме работы хроматографа: температура испарителя —  $280 \text{ }^\circ\text{C}$ , температура детектора —  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , температура термостата колонок —  $130\text{--}280 \text{ }^\circ\text{C}$ . Скорость подъема температуры в термостате колонок —  $3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$  до  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$  далее до  $280 \text{ }^\circ\text{C}$ , время хроматографирования — 60 мин. Регистрацию и обработку хроматографической информации выполняли, используя компьютерную программу «Хроматек-Аналитик» (СКБ «Хроматэк», Марий Эл; рис. 4).

Водные вытяжки из почв дополнительно фильтровали через мембранный фильтр с диаметром пор  $0.45 \text{ мкм}$ . С помощью микрошприца МШ-1 отбирали и инжесктировали в испаритель хроматографа  $0.5 \text{ мкдм}^3$  анализируемого раствора. Выполняли ГХ-анализ одной и той же аналитической пробы 2 раза. Определяли содержание низкомолекулярных органических кислот, находящихся в водных вытяжках, как в форме кислот, так и в форме солей. В качестве стандартных растворов для калибровки аналитической аппаратуры использовали химически чи-

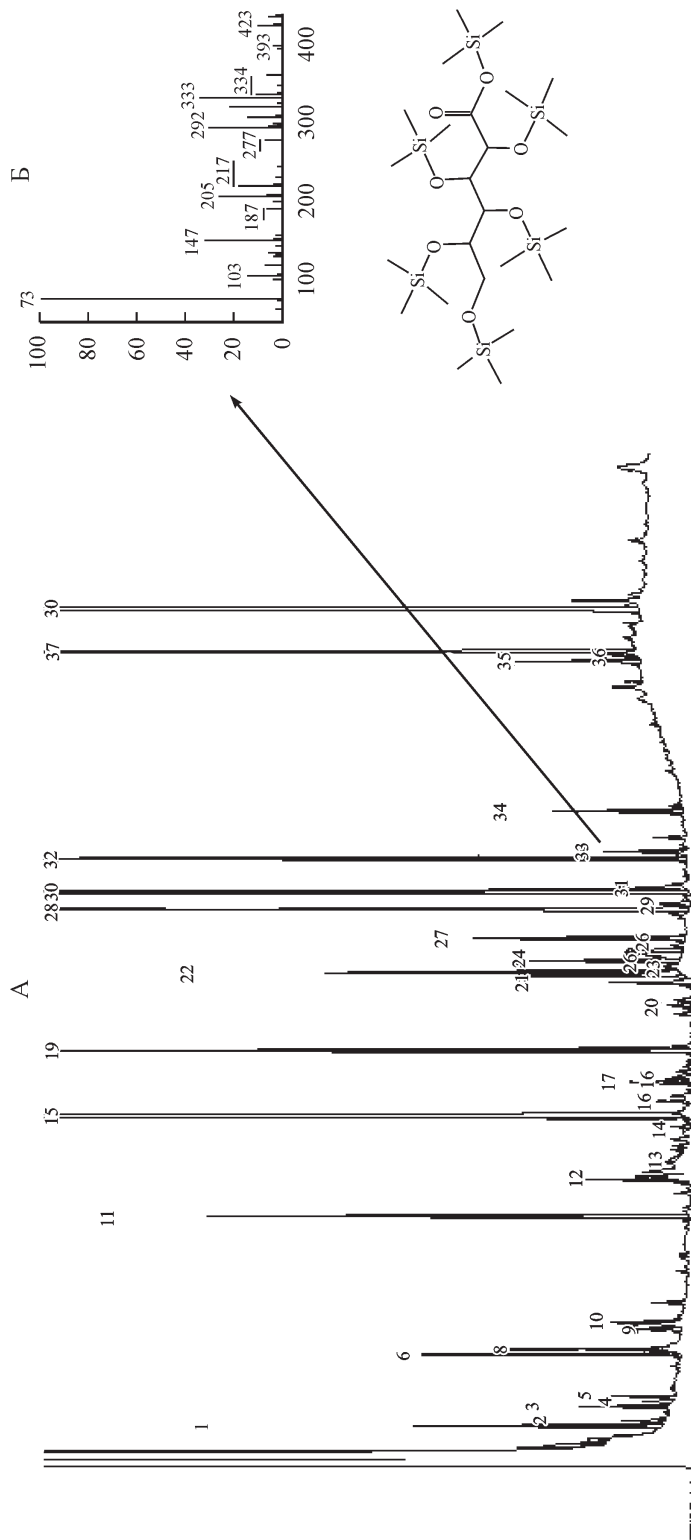


Рис. 4. Хромотограмма триметилсилированных производных кислот водных вытяжек почвы (А): время хромотографического удерживания компонентов в колонке (мин, ось абсцисс), интенсивность сигналов (мВ, ось ординат); 1 — 2-оксипропановая, 5 — 3-оксипропановая, 11 — оксипентандиовая, 22 — 3,4-диоксибензойная, 33 — глюконовая. Масс-спектр (Б): соотношение  $m/z$  (ось абсцисс), интенсивность сигналов (% , ось ординат); ниже — структурная формула.

стые соединения. Для получения калибровочных кривых зависимости концентрации компонентов в смеси от интегральной интенсивности хроматографического сигнала все растворы анализировали 3—5 раз.

### *Потенциометрическое титрование*

Потенциометрическое титрование систем (водные суспензии и вытяжки) выполняли растворами хлороводородной кислоты и гидроксида натрия (молярная концентрация кислоты и гидроксида в растворах равна  $0.02000 \pm 0.0026$  моль/дм<sup>3</sup>). Значения рН регистрировали через 2 мин после добавления очередной порции титранта. Титрование проводили в диапазонах значений рН от начальной точки титрования до 3 при титровании раствором кислоты и до 10 при титровании раствором основания. Титрование каждого образца проводили 3—5 раз.

Химический анализ объектов проводили в аккредитованной лаборатории «Экоаналит», в отделах почвоведения и Ботанический сад Института биологии Коми НЦ УрО РАН.

### *Авторская модель поиска источников обменной кислотности*

Фундаментальные принципы классической термодинамики равновесных систем широко используются для описания отдельных состояний и процессов, протекающих в почвах (Соколова, 1993; Пинский, 1997; Регуляторная роль., 2002; Трофимов, Караванова, 2009), несмотря на всю их сложность и не всегда равновесность (Регуляторная роль., 2002; Смагин, 2007). Разработана термодинамическая модель с использованием составленной базы для определения источников активности ионов водорода в КСl-вытяжках, т. е. источники  $\text{pH}_{\text{КСl}} = -\lg a_{\text{H}_3\text{O}^+}$ . Значения  $\text{pH}_{\text{КСl}}$  являются характеристикой обменной кислотности почв. Применяли модель отдельно к совокупности органогенных и совокупности минеральных горизонтов таежных почв с разным генезисом почвообразующих пород, гранулометрическим составом, степенью выраженности оподзоленности, гидроморфизма и дернового процесса.

При изучении обменной кислотности в качестве экстаргента используют раствор КСl, в котором определяют содержание  $\text{H}^+$  и  $\text{Al}^{3+}$ , а также значения рН. Поскольку определение показателей осуществляют из растворов, приготовленных по единой методике, то кислотные компоненты в обоих случаях одинаковы. Этот аргумент лежал в основе предложенной нами модели поиска источников активности ионов водорода  $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$  в КСl-вытяжках. На первом этапе рассчитывали теоретические значения рН вытяжек, используя термодинамические равновесия системы «твердая фаза почвы ↔ раствор КСl».

Допускали, что суммарная концентрация Al(III) в растворах КСl с  $\text{pH} \leq 4.5$  складывается из трех форм:  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{AlOH}^{2+}$  и  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  (ионы рассматривали вне связи с сольватационными процессами). Алгоритм рас-

чета теоретических значений рН, определяемых протолизом ионов  $\text{Al}^{3+}$  ( $\text{pH}^{\text{Al-T}} = (-\lg a_{\text{H}_3\text{O}^+})^{\text{Al-T}}$ ), был следующим. Сначала оценивали активность  $\text{Al}^{3+}$  по ранее предложенной формуле (Амельянчик, Воробьева, 2003), принимая те же допущения:

$$a_{\text{Al}^{3+}} = c_{\text{Al}^{3+}} / \left( \frac{1}{f_{\text{Al}^{3+}}} + \frac{K_{\text{al1}}^{\text{Al}^{3+}}}{f_{\text{AlOH}^{2+}} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}} + \frac{K_{\text{al2}}^{\text{Al}^{3+}}}{f_{\text{Al(OH)}_2^+} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}^2} \right),$$

где  $c_{\text{Al}^{3+}}$  — концентрация иона в КСl-вытяжке (моль/дм<sup>3</sup>);  $f$  — коэффициенты активности ионов;  $a_{\text{H}_3\text{O}^+} = 10^{-\text{pH}^{\text{экс}}}$ ,  $\text{pH}^{\text{экс}}$  — экспериментальное значение рН раствора КСl;  $K_{\text{al1}}^{\text{Al}^{3+}} = 10^{-4.99}$ ,  $K_{\text{al2}}^{\text{Al}^{3+}} = 10^{-10.02}$  — константы ионизации (Там же).

Значение коэффициентов активности в КСl-вытяжках определяли по уравнению Дэвиса (Амельянчик, Воробьева, 2003; Шамрикова, 2008, 2010):

$$-\lg f = -\frac{0.059z^2\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} + 0.1z^2I,$$

где  $I$  — ионная сила раствора;  $z$  — заряд иона;  $a$  — «параметр, корректирующий все многообразие теоретических несовершенств» (Шамрикова, 2008, 2010), принимали равным девяти,  $B = 0.32$  (Амельянчик, Воробьева, 2003).

Следует отметить, что источниками  $\text{Al}^{3+}$  являются также частицы  $\text{AlOH}^{2+}$ ,  $\text{Al(OH)}_2^+$ , присутствующие в растворе и участвующие в протолитических реакциях. Составив систему из трех уравнений и решив ее, определили молярные доли ( $x$ ) ионов  $\text{Al}^{3+}$ , в том числе образующихся при диссоциации различных частиц в выбранном диапазоне значений рН. Свойства частиц  $\text{AlOH}^{2+}$  и  $\text{Al(OH)}_2^+$ , как кислот, значительно ниже по сравнению с  $\text{Al}^{3+}$ , т. е. наиболее активным донором протонов в диапазоне значений  $\text{pH} \leq 4.5$  является ион  $\text{Al}^{3+}$ , активность которого является функцией рН:  $a_{\text{Al}^{3+}} = -0.0144\text{pH}^4 + 0.1513\text{pH}^3 - 0.605\text{pH}^2 + 1.0823\text{pH} + 0.273$  ( $R^2 = 1$ ; рис. 5). Используя найденное уравнение, определили  $a_{\text{Al}^{3+}}$  в растворе при конкретных экспериментальных значениях рН вытяжек. Если не выполнять данную процедуру, то количество протонов, образовавшихся при протолизе  $\text{Al}^{3+} - (a_{\text{H}_3\text{O}^+})^{\text{Al-T}}$ , будет завышенным, так как часть алюминия (III) в растворе будет в форме  $\text{AlOH}^{2+}$ , а его кислотные свойства выражены слабее. Особенно заметная поправка имеет место при значениях рН около 4.5. Именно это значение  $a_{\text{Al}^{3+}}$  использовали для определения теоретических значений рН, определяемых протолизом ионами алюминия (III):

$$(a_{\text{H}_3\text{O}^+})^{\text{Al-T}} = \sqrt{K_{\text{al1}}^{\text{Al}^{3+}} \cdot a_{\text{Al}^{3+}}} = \sqrt{10^{-4.99} \cdot a_{\text{Al}^{3+}}},$$

где  $K_{\text{al1}}^{\text{Al}^{3+}} = 10^{-4.99}$ ;  $a_{\text{Al}^{3+}}$  — активность ионов  $\text{Al}^{3+}$ .

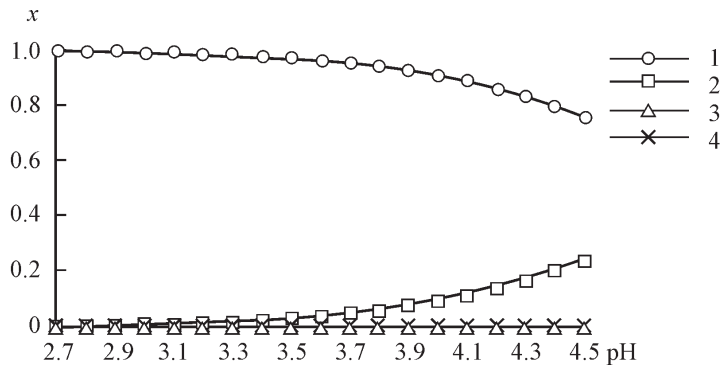


Рис. 5. Взаимосвязь значений pH и молярных долей  $\text{Al}^{3+}$  из разных источников.  
 1 —  $\text{Al}^{3+}$ , 2 —  $\text{AlOH}^{2+}$ , 3 —  $\text{Al(OH)}_2^+$ , 4 —  $\text{Al(OH)}_3$ .

На втором этапе строили взаимосвязь экспериментальных и теоретически рассчитанных значений  $\text{pH}_{\text{KCl}}$  образцов почв (рис. 6). Пунктирными линиями выделен коридор  $|\Delta\text{pH}_{\text{экс}}| = \text{pH}_{\text{экс}} \cdot 0.08$  относительно прямой  $x = y$ . Выбор  $\Delta\text{pH}_{\text{экс}}$  определяли пространственным варьированием значений pH подзолистых почв Республики Коми, характеризующихся коэффициентом вариации не выше 8 % (см. Гл. 5). Именно этот показатель является мерой относительного пространственного варьирования значений  $\text{pH}_{\text{KCl}}$ . Значения  $\text{pH}_{\text{KCl}}$  рассматривали

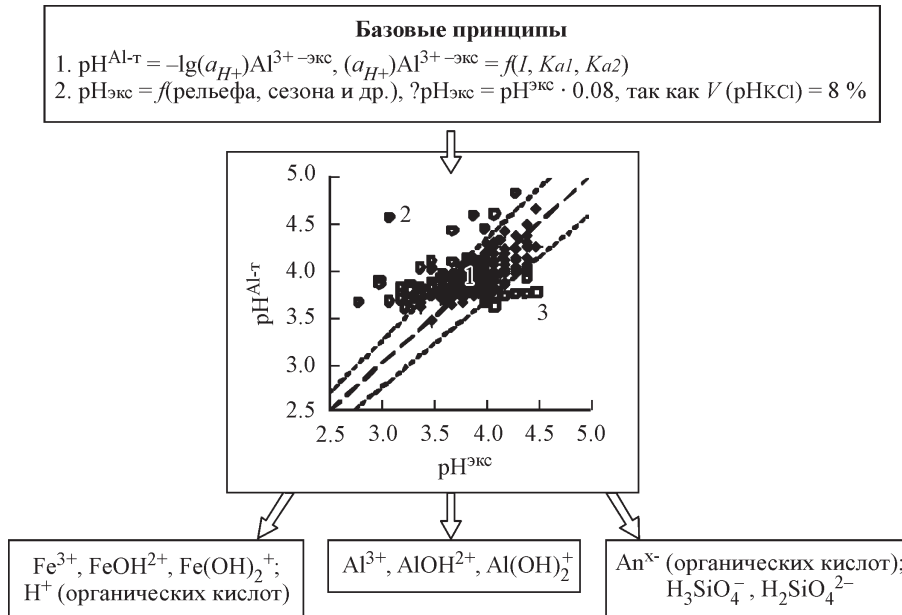


Рис. 6. Модель поиска источников обменной кислотности в образцах таежных почв с  $\text{pH}_{\text{KCl}} \geq 4.5$ .

Пояснения в тексте.

как математическую величину, не переводя ее в численные значения активностей, и применяли к ней обычные методы статистической обработки.

Таким образом, на плоскости выделяли три области (рис. 6). Первая — зона 1, ограниченная пунктирными линиями. В эту область попадают точки, соответствующие образцам, в которых главным кислотным компонентом, определяющим активность протонов в КС1-вытяжках ( $pH_{КС1}$ ), являются ионы алюминия и его гидроксокомплексы разной основности. Точки, расположенные выше зоны 1, формируют область 2 и относятся к образцам, солевые вытяжки которых имеют более сильные, чем ионы алюминия, кислоты ( $pK_a < 4.99$ ). Точки, находящиеся ниже зоны 1 (область 3), указывают на наличие в солевых вытяжках образцов основных компонентов, частично нейтрализующих протоны, образовавшиеся в процессе протолитиза.

Особенностью северных почв является наличие в жидкой фазе органических и минеральных горизонтов почв в естественных условиях значительных количеств  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ . Высушивание образцов приводит к быстрому снижению содержания  $Fe^{2+}$  в пользу  $Fe^{3+}$  как более термодинамически устойчивой формы. Ионы железа в соответствии с теорией Бренстеда—Лоури являются более сильной кислотой по сравнению с ионами алюминия (III) (см. табл. 1).

Сравнили «возможности» ионов железа и ионов алюминия, как кислот, при разных значениях pH. Для этого рассчитали соотношения концентраций эквивалентов алюминия (III) и железа (III) (равных соответственно отношению молярных концентраций, так как их эквиваленты равны

$\left( \frac{c_{Al^{3+}}}{c_{Fe^{3+}}} \right)$  в зависимости от значений pH, при которых донорские качества ионов алюминия  $(a_{H_3O^+})^{Al-T}$  и ионов железа  $(a_{H_3O^+})^{Fe-T}$ , как кислот по Бренстеду—Лоури, равны. Область pH ограничили значением 3.5:

$$(a_{H_3O^+})^{Al-T} = (a_{H_3O^+})^{Fe-T},$$

$$\sqrt{K_{al}^{Al^{3+}} \cdot a_{Al^{3+}}} = \sqrt{K_{al}^{Fe^{3+}} \cdot a_{Fe^{3+}}}.$$

Как указывалось выше,

$$a_{Al^{3+}} = c_{Al^{3+}} /$$

$$\left( \frac{f_{AlOH^{3+}} f_{Al(OH)_2^+} (a_{H_3O^+})^2 + f_{Al^{3+}} f_{Al(OH)_2^+} a_{H_3O^+} K_{al}^{Al^{3+}} + f_{Al^{3+}} f_{AlOH^{2+}} K_{al2}^{Al^{3+}}}{(a_{H_3O^+})^2 f_{Al^{3+}} f_{AlOH^{2+}} f_{Al(OH)_2^+}} \right).$$

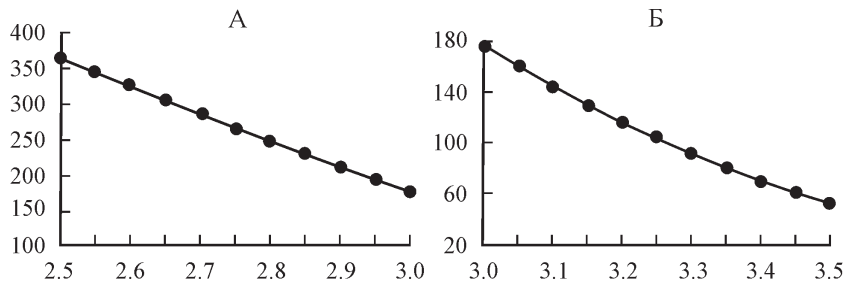


Рис. 7. Взаимосвязь значения pH (ось абсцисс) и отношений молярных концентраций ионов алюминия (III) и железа (III) в KCl-вытяжках  $\left(\frac{C_{Al^{3+}}}{C_{Fe^{3+}}}\right)$ , ось ординат).

Аналогично выразили  $\alpha_{Fe^{3+}}$  и частное концентраций:

$$\frac{C_{Al^{3+}}}{C_{Fe^{3+}}} = \frac{K_{al}^{Fe^{3+}}}{K_{al}^{Al^{3+}}} \times \left( \frac{f_{AlOH^{2+}} f_{Al(OH)_2^+} (\alpha_{H_3O^+})^2 + f_{Al^{3+}} f_{Al(OH)_2^+} \alpha_{H_3O^+} K_{al}^{Al^{3+}} + f_{Al^{3+}} f_{AlOH^{2+}} K_{al2}^{Al^{3+}}}{f_{FeOH^{2+}} f_{Fe(OH)_2^+} (\alpha_{H_3O^+})^2 + f_{Fe^{3+}} f_{Fe(OH)_2^+} \alpha_{H_3O^+} K_{al}^{Fe^{3+}} + f_{Fe^{3+}} f_{FeOH^{2+}} K_{al2}^{Fe^{3+}}} \right).$$

При значениях  $pH_{KCl}$  2.5—3.0 соотношение  $\frac{C_{Al^{3+}}}{C_{Fe^{3+}}} = 170—370$  (рис. 7, А).

Интервал значений pH, кстати, совпадает с пределами железистой буферной зоны, выделенной Б. Ульрихом в его концепции буферных зон почвы (Ulrich, 1983). В настоящее время данная концепция является теоретической основой для изучения взаимодействия почв с кислыми растворами (Шамрикова и др., 2005а). При более высоких значениях pH KCl-вытяжек искомое соотношение  $\frac{C_{Al^{3+}}}{C_{Fe^{3+}}}$  значительно снижается

(рис. 7, Б), хотя реально оно должно быть еще ниже из-за присутствия в растворе гидроксокомплексов железа (III) при  $pH > 3$ , обладающих меньшими кислотными свойствами по сравнению с  $Fe^{3+}$ . Принимая во внимание реальные концентрации  $Al^{3+}$ , определяемого по методу А. В. Соколова, в вытяжках из образцов минеральных горизонтов почв со значениями pH 2.5—3.2 рассчитали количества  $Fe^{3+}$ , обеспечивающие равные донорские свойства этих двух ионов как кислот. Достаточной оказалась концентрация  $Fe^{3+}$  менее  $10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>. Другие компоненты, которые определяют попадание образцов в ту или иную из указанных выше зон, будут рассмотрены в Гл. 4.

### Метод рК-спектроскопии

Компьютерная программа расчета рК-спектров систем из кривых потенциометрического титрования разработана д-ром хим. наук М. А. Рязановым (Рязанов и др., 2000, 2001; Рязанов, Дудкин, 2003). Титрование

субстрата авторы выполняли только раствором щелочи: в первом случае значение pH раствора фульвокислот было менее трех (Рязанов и др., 2001), во втором — значение pH суспензий перед титрованием доводилось до 3 добавлением определенного количества раствора кислоты (Рязанов, Дудкин, 2003).

В наших исследованиях значения pH суспензий анализируемых образцов колебались от 3.9 до 6.4, потому титрование осуществляли и раствором кислоты, и раствором щелочи (Shamrikova et al., 2006; Шамрикова и др., 2007, 2010). Рассчитывали функцию титрования — зависимость соотношения количества кислотных группировок и массы образца ( $n/m$ ) от pH системы. Расчет включал нахождение количества  $\text{OH}^-$ -группировок в любой точке кривой титрования исследуемой системы раствором кислоты:

$$n(\text{OH}^-)/m = \frac{c(\text{HA}) \cdot V_{\text{HA}} - \left( [\text{H}^+] - \frac{K_{\text{W}}}{[\text{H}^+]} \right) \cdot (V_0 + V_{\text{HA}})}{m}, \text{ моль/кг}$$

и количества  $\text{H}^+$  — при титровании раствором щелочи:

$$n(\text{H}^+)/m = \frac{-c(\text{BOH}) \cdot V_{\text{BOH}} - \left( [\text{H}^+] - \frac{K_{\text{W}}}{[\text{H}^+]} \right) \cdot (V_0 + V_{\text{BOH}})}{m}, \text{ моль/кг},$$

где  $c(\text{HA})$ ,  $c(\text{BOH})$  — молярная концентрация соляной кислоты или гидроксида натрия в титранте соответственно, моль/дм<sup>3</sup>;  $V_{\text{HA}}$ ,  $V_{\text{BOH}}$  — объем добавляемого титранта, дм<sup>3</sup>;  $V_0$  — объем водной вытяжки (суспензии), дм<sup>3</sup>;  $m$  — навеска почвы, взятая для анализа, кг.

Таким образом, каждая экспериментальная зависимость  $n/m = f(\text{pH})$  включала в себя два фрагмента  $n(\text{OH}^-)/m = f(\text{pH})$  и  $n(\text{H}^+)/m = f(\text{pH})$  (рис. 8, А).

Далее использовали программу построения обычных интерполирующих сплайнов (Эберт, Эдерер, 1988) для нахождения общей характе-

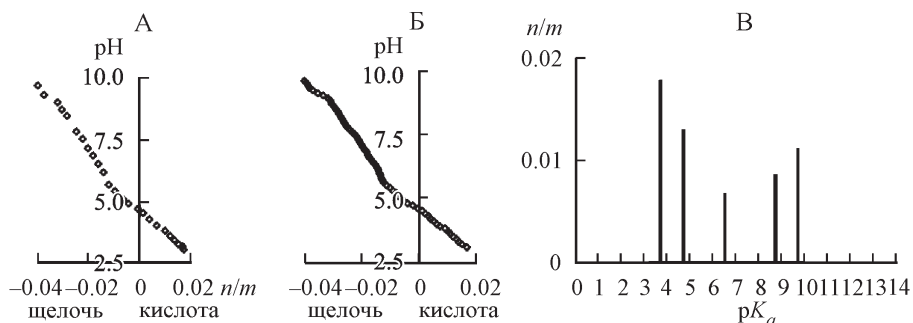


Рис. 8. Экспериментальная (А), выровненная усредненная (Б) кривые титрования, рК-спектр (В).

$n/m$  — количество кислотных группировок (ммоль/г).



Таблица 10

**Экспериментальные данные титрования водных суспензий  
горизонта А2g глееподзолистой почвы**

$n(\text{OH}^-)_1/m$ , ммоль/кг	pH <sub>1</sub>	$n(\text{OH}^-)_2/m$ , ммоль/кг	pH <sub>2</sub>	$n(\text{OH}^-)_3/m$ , ммоль/кг	pH <sub>3</sub>
-0.30057*	3.92	-0.27412	3.96	-0.27412	3.96
-2.78195	4.16	-4.10031	4.43	-3.56088	4.22
-4.10265	4.42	-5.46346	4.64	-4.30069	4.43
-5.46346	4.64	-7.04026	4.85	-5.85195	4.73
-7.03757	4.88	-8.02412	5.08	-7.43005	4.98
-8.82560	5.06	—	—	-9.41917	5.19

\* Отрицательные значения величины  $n(\text{OH}^-)_i/m$  связаны с введением «—» в расчетную формулу.

ристики погрешности кривой титрования. Данная процедура обработки каждой из трех кривых титрования, полученных в условиях повторяемости, преобразует их (выравнивает), рассчитывая координаты кривых через заданный шаг  $\Delta\text{pH} = 0.1$  (Форсайт и др., 1980; Тихонов, Арсенин, 1986). В результате из трех исходных экспериментальных кривых титрования получаем три выровненные кривые титрования, что позволяет рассчитать стандартное отклонение объема титранта в каждой точке рН кривых титрования ( $s_k^2$ ), найти выровненную усредненную кривую титрования (рис. 8, Б) и определить ее стандартное отклонение:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_k^K s_k^2}{K}},$$

где  $K$  — число точек на выровненной усредненной кривой титрования.

В качестве примера в табл. 10 и 11 приведен фрагмент результатов статистической обработки трех кривых титрования водных суспензий образца горизонта А2g глееподзолистой почвы.

Усредненную по всем точкам трех кривых титрования характеристику погрешности объема титранта, необходимого для установления заданного значения рН водной суспензии почвы ( $s$ ), использовали при построении рК-спектров. Последние являются примером решения некорректной задачи (Тихонов, Арсенин, 1986) и крайне чувствительны к ошибке эксперимента. Ограничили диапазон рК от 0 до 14. Шаг изменения рК<sub>a</sub> во всех случаях принимали равным 0.2, рК-спектры представляли как распределение количества кислотных групп в единице массы ( $n_i/m$ ), обладающих близкими значениями рК<sub>a</sub> (рис. 8, В), а также молярных долей ( $x_i$ ) кислотных группировок по значениям рК<sub>a</sub>:

$$x_i = \frac{n_i/m}{n/m}, \text{ где } n/m = \sum_{i=1}^I n_i/m.$$

Таблица 11

Выровненные экспериментальные данные титрования водных суспензий горизонта А2g глееподзолистой почвы

K	pH	$n(\text{OH}^-)_1/m$	$n(\text{OH}^-)_2/m$	$n(\text{OH}^-)_3/m$	$\overline{n(\text{OH}^-)}/m^*$	$s_k^2$
		ммоль/кг				
1	4.0	-1.06818	-0.50444	-0.68981	-0.75414	0.027518
2	4.1	-2.19247	-1.24592	-2.06724	-1.83521	0.088123
3	4.2	-3.08273	-2.12533	-3.36870	-2.85892	0.141353
4	4.3	-3.60032	-3.03761	-4.02032	-3.55275	0.081042
5	4.4	-4.00670	-3.87774	-4.23577	-4.04007	0.010961
6	4.5	-4.55197	-4.55877	-4.54219	-4.55098	2.32E-05
7	4.6	-5.20439	-5.18072	-5.05991	-5.14834	0.002002
8	4.7	-5.81823	-5.93479	-5.66830	-5.80711	0.005949
9	4.8	-6.43085	-6.72723	-6.25744	-6.47184	0.018812
10	4.9	-7.22032	-7.25989	-6.85996	-7.11339	0.016187
11	5.0	-8.22889	-7.59814	-7.59229	-7.80644	0.044619

$$* \frac{-n(\text{OH}^-)/m}{3} = \frac{\sum_{i=1}^3 n(\text{OH}^-)_i/m}{3}$$

Метод рК-спектроскопии использовали для изучения кислотно-основных свойств водных вытяжек органогенных горизонтов дерново-подзолистых почв разной степени гидроморфизма, а также водных суспензий минеральных горизонтов глееподзолистой почвы.

*Методы статистической обработки*

Проверку нормальности распределения значений показателей проводили при помощи составного критерия для выборки  $3 \leq n \leq 50$  (ГОСТ 8.417-2002). Оценку однородностей дисперсий для выборок разного объема выполняли с помощью критерия Бартлетта. Сравнение средних проводили по критерию Стьюдента при  $P = 0.95$ . Для оценки зависимости одной переменной от другой использовали коэффициент корреляции Спирмена ( $r$ ), значимость различий оценивали при  $P = 0.95$ . Аналитические данные обрабатывали методами математической статистики (Дмитриев, 1995) с использованием пакета программы Excel 5.0 и STATISTICA 6.0. Дендрограммы сходства объектов строили методом кластерного анализа (Рожков, 1989).

Физические единицы и обозначения использованы в соответствии с нормативными документами (РД 50-160-79; ГОСТ 8.207-76; ИСО 31-8; ГОСТ 8.417-2002). Некоторые из единиц, наиболее распространенные в практике физико-химических измерений и используемые в данной работе, приведены в Приложении (табл. 1 и 2), более полный их перечень опубликован (Шамрикова, 2009).

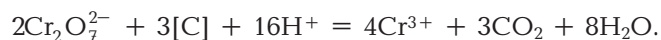
## ГЛАВА 3

### ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ КАК ОДИН ИЗ ИСТОЧНИКОВ АКТУАЛЬНОЙ КИСЛОТНОСТИ ПОЧВ

Водорастворимые органические соединения играют своеобразную роль в функционировании таежных и тундровых биогеоценозов, отражая специфику взаимосвязей живых организмов с почвами путем биогенного кислотообразования (Кауричев и др., 1996). Поэтому определение содержания и компонентного состава соединений этой группы имеет принципиальное значение для познания природы кислотности почв. Разработка новых методик количественной оценки водорастворимых органических соединений (как индивидуальных, так и общего их содержания), упрощающих реализацию поставленной задачи и обеспечивающих необходимую точность, на наш взгляд, закономерна и оправданна.

#### 3.1. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЩЕГО УГЛЕРОДА ВОДОРАСТВОРИМЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Все методики определения общего углерода водорастворимых органических соединений основаны на двух способах переведения определяемого компонента в оксид углерода (IV): взаимодействии органических соединений с сильными окислителями в водном растворе и сжигании углеродсодержащих соединений при высокой температуре. В большинстве методик в качестве окислителя применяют раствор дихромата калия в сернокислой среде, поэтому условно реакцию, протекающую в системе, можно выразить уравнением:



Для измерения количества дихромат-ионов, вступивших в реакцию, используют различные способы. Объемный метод (метод Тюрина) — титрование растворов дихромат-ионов до и после реакции раствором соли Мора в присутствии индикатора — фенилантраниловой кислоты (Агрехимические методы..., 1975). Фотометрический метод (метод Тюрина в модификации Никитина) — измерение оптической плотности растворов при  $\lambda = 447$  нм, обусловленной поглощением дихромат-ионов, до и после

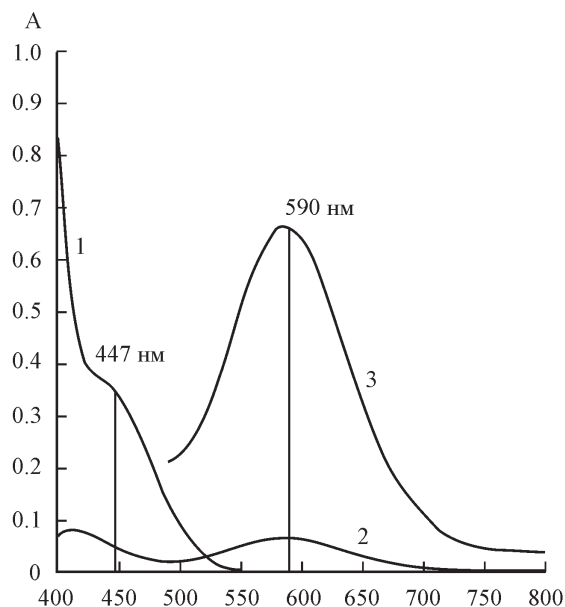


Рис. 9. Спектры поглощения растворов, содержащих дихромат-анионы и катионы гексааквахрома (III).

$$c\left(\frac{1}{6} \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}\right) = 0.005 \text{ моль/дм}^3 \text{ (1); } c\left(\frac{1}{3} \text{Cr}^{3+}\right) = 0.005 \text{ моль/дм}^3 \text{ (2);}$$

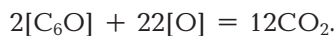
$$c\left(\frac{1}{3} \text{Cr}^{3+}\right) = 0.05 \text{ моль/дм}^3 \text{ (3).}$$

реакции (рис. 9, спектр 1) и при  $\lambda = 590$  нм, обусловленной образовавшимися ионами гексааквахрома (III) (рис. 9, спектр 2) (Никитин, 1983).

Дихроматометрический метод в любых его вариантах имеет массу недостатков, влияющих на точность анализа. Искажения результатов анализа могут определяться степенью окисления органических соединений природных объектов, так как этот показатель используется при расчете массовой концентрации углерода. Степень окисления углерода может изменяться от  $-4$  до  $+4$ . Однако считают, что степень окисления углерода органических соединений в почвах постоянна и равна нулю, то есть реакция окисления органических соединений протекает следующим образом (Агрохимические..., 1975):



При расчете массовой концентрации молярная масса эквивалента углерода органических соединений принята равной  $M(1/4\text{C}) = 3$  г/моль. Фактически же степень окисления для большинства фульвокислот отлична от нулевой и в среднем равна  $+0.33$ , реально суммарная реакция их окисления должна быть записана в виде (Орлов, 1992):



В этой связи при расчете общего углерода фульвокислот для разных типов почв необходимо использовать значение молярной массы углерода  $M(^{12}\text{C}) = 3.3 \text{ г/моль}$  (Там же). Степень окисления углерода низкомолекулярных органических соединений может быть различна. Кроме того, результаты определения углерода с помощью дихромат-иона искажаются из-за того, что  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  реагирует не только с углеродом, но и с другими восстановителями, входящими в состав органических ( $\text{H}^+$ ,  $\text{N}$ ) и неорганических ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ) соединений. Перечисленные недостатки указанного метода, предусматривающего «мокрое озоление», снижают точность определения углерода. Оценка правильности определения углерода органических соединений дихроматометрическим методом показала, что только 85—95 % определяемого компонента участвует в реакции с окислителем (Воробьева, 1998).

*Определение общего углерода  
водорастворимых органических соединений  
по методике определения  
дихроматной окисляемости проб вод*

Провели сравнительную оценку результатов анализа водных вытяжек из почв на содержание углерода водорастворимых органических соединений методом И. В. Тюрина в модификации Никитина и косвенным методом — по методике определения дихроматной окисляемости в пробах природных, питьевых и сточных вод. Последовательность выполнения химических анализов представлена ранее (Ванчикова и др., 2006). Использовали органогенные горизонты дерново-подзолистой неоглеенной, дерново-подзолистой глееватой, дерново-подзолистой глеевой почв.

Для выяснения значимости расхождения между двумя результатами анализа  $x_1$  и  $x_2$  одной и той же пробы на содержание углерода, полученного разными методами, сравнили фактическое расхождение между ними с допустимым. За фактическое расхождение  $K_\phi$  принимали абсолютное значение разности двух результатов анализа:

$$K_\phi = |x_1 - x_2|,$$

допустимое ( $K_g$ ) равно суммарной погрешности двух измеренных значений содержания компонента, и если число опытов, проведенных каждым методом, равно  $n$ , рассчитывали по формуле:

$$K_g = t\sqrt{S^2(x_1) + S^2(x_2)},$$

где  $t$  — коэффициент Стьюдента для степени свободы  $f = 2(n - 1)$  и доверительной вероятности  $P = 0.95$ ;  $S(x_1)$  и  $S(x_2)$  — стандартные отклонения измеренных значений содержания компонента в пробе, полученных первым и вторым методом соответственно.

Таблица 12

Контроль расхождения результатов анализа,  
полученных различными методами

№	Результаты анализа почвы на содержание органического углерода в водных вытяжках из почв				Расхождение	
	А		Б			
	I	II	I	II	III	IV
1	0.650	0.030	0.647	0.029	0.003	0.12
2	0.463	0.029	0.454	0.022	0.009	0.10
3	0.430	0.024	0.420	0.030	0.010	0.11

*Примечание.* А — метод В. И. Тюрина, Б — определение дихроматной окисляемости в пробах природных, питьевых и сточных вод. Показатели: I — массовая доля углерода органических соединений в образце почвы (%), II — стандартное отклонение массовой доли углерода органических соединений (%), III — фактическое расхождение (%), IV — допустимое (%). Органические горизонты: 1 — дерново-подзолистой неоглеенной, 2 — дерново-подзолистой глееватой, 3 — дерново-подзолистой глеевой почв.

Сравнительное исследование значений массовых долей органического углерода водорастворимых органических соединений, полученных методом В. И. Тюрина и косвенным методом по методике определения дихроматной окисляемости, приведены в табл. 12. Фактическое расхождение двух результатов анализа меньше допустимого, следовательно, незначимо и оправдано случайным разбросом. Оба значения принадлежат одной генеральной совокупности случайных чисел, следовательно, обе методики применимы для анализа исследованных объектов.

*Определение общего углерода  
водорастворимых органических соединений  
методом высокотемпературного каталитического окисления*

Наиболее точными методами определения углерода органических соединений являются методы, основанные на «сухом» озолении и гравиметрическом определении оксида углерода (IV). Сухое озоление обеспечивает полное окисление углерода независимо от типа органических соединений. На сухом озолении основан метод Густавсона, предполагающий окисление углерода при температуре 650—750 °С в присутствии катализатора CuO. Однако данный метод трудоемок. Ограничением его использования является отсутствие возможности анализа объектов, содержащих карбонаты, так как этот метод позволяет определить только валовое содержание углерода (Воробьева, 1998).

В связи с этим провели сравнительную оценку результатов анализа природных вод и водных вытяжек из почв (табл. 13) на содержание углерода органических соединений косвенным методом и методом высокотемпературного каталитического окисления (ГОСТ Р 52991-2008).

Таблица 13

Контроль расхождения результатов анализа,  
полученных различными методами

№ образца	А		Б		В
	І	ІІ	І	ІІ	
1	0.013	0.017	0.004	0.004	+
2	0.469	0.621	0.152	0.143	+
3	0.510	0.642	0.132	0.149	—
4	0.011	0.015	0.004	0.003	+
5	0.005	0.008	0.003	0.002	+
6	0.006	0.008	0.003	0.002	+
7	0.005	0.004	0.000	0.001	—
8	0.011	0.010	0.001	0.003	—
9	0.011	0.010	0.000	0.003	—
10	0.009	0.024	0.015	0.005	+
11	0.020	0.042	0.023	0.009	+
12	0.006	0.007	0.001	0.002	—
13	0.004	0.004	0.000	0.001	—
14	0.012	0.011	0.001	0.003	—
15	0.004	0.005	0.001	0.001	—
16	0.009	0.011	0.002	0.003	—
17	0.009	0.013	0.004	0.003	+
18	0.018	0.021	0.003	0.005	—
19	0.019	0.022	0.002	0.005	—
20	0.344	0.510	0.166	0.114	+
21	0.354	0.480	0.126	0.110	+
22	0.429	0.620	0.191	0.140	+
23	0.397	0.430	0.033	0.105	—
24	0.063	0.090	0.027	0.020	+
25	0.039	0.058	0.019	0.013	+
26	0.068	0.088	0.020	0.020	+
27	0.182	0.240	0.058	0.055	+
28	0.063	0.058	0.005	0.015	—
29	0.256	0.345	0.089	0.079	+
30	0.061	0.058	0.003	0.015	—

*Примечание.* Показатели: А — массовая концентрация углерода органических соединений природных вод и водных вытяжек из почв, г/дм<sup>3</sup>; І — определение дихроматной окисляемости, ІІ — метод высокотемпературного каталитического окисления, Б — расхождение: І — фактическое, ІІ — допустимое; В — результат контроля. Отмечена значимость «+» и незначимость «—» расхождения результатов.

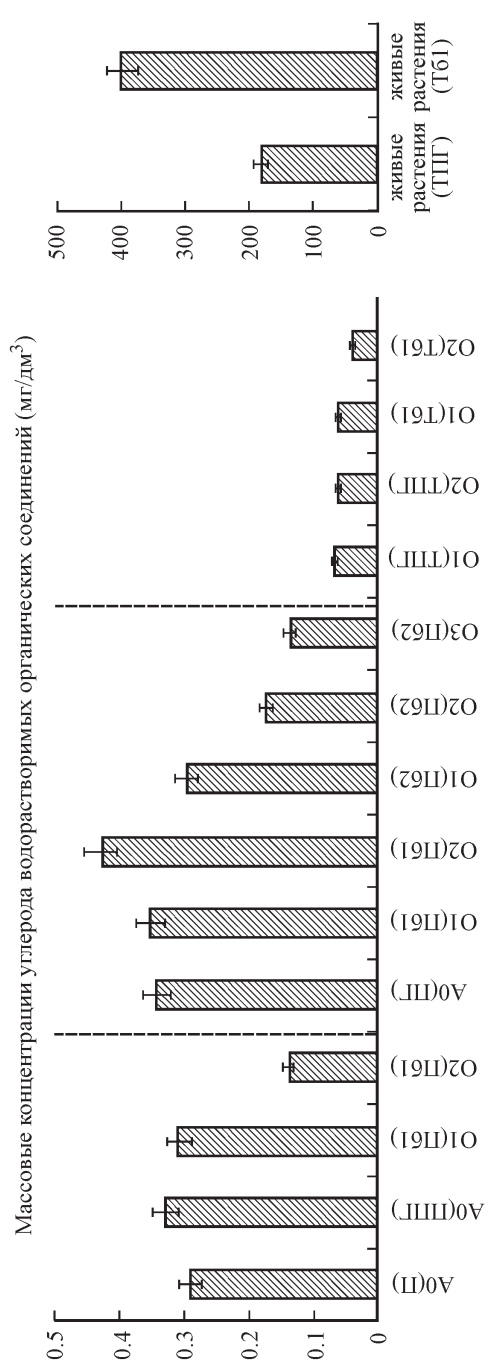
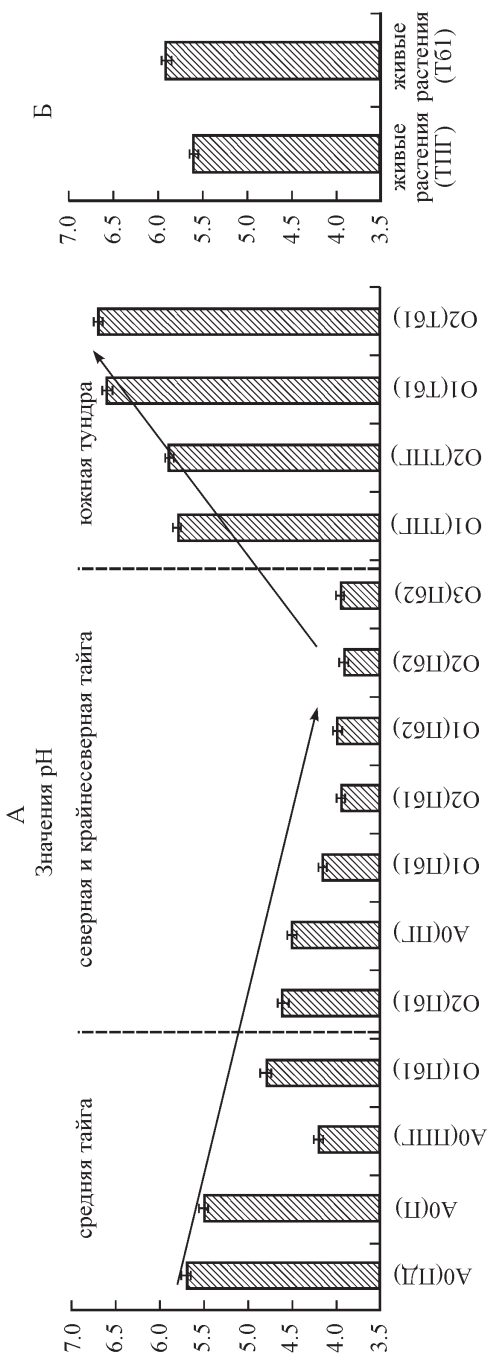
Границы интервалов относительной погрешности ( $\pm\delta$ ), приписанные методам, соответственно составляют 15 и 20 % ( $P = 0.95$ ). В качестве объектов исследования использовали природные воды (образцы № 1—19), а также водные вытяжки образцов органогенных горизонтов почв северной тайги и тундры Республики Коми разной степени увлажнения и гумификации (образцы № 20—30).

В ряде объектов исследования оценка расхождений измеренных значений массовой доли органического углерода, полученных двумя методами, оказалась значима. Содержание органического углерода, найденное методом высокотемпературного каталитического окисления в образцах, всегда выше по сравнению с дихроматометрическим. Следует отметить, что такой результат при изучении состава водных вытяжек из почв встречается существенно чаще, чем при исследовании природных вод (70 и 40 % образцов в первом и во втором случае соответственно). Поскольку выполнение измерений проводили по аттестованным методикам, то значимые различия определения содержания углерода органических соединений не связаны с погрешностями результатов анализа, а обусловлены различием состава и природы органических соединений в водах и почвах. Известно, что характерной особенностью гидрохимии вод рек и ручьев Севера является преобладание низкомолекулярных фракций в составе фульвокислот (Кауричев и др., 1996), т. е., вероятно, природные воды содержат в своем составе высокомолекулярные соединения с меньшей молекулярной массой, чем водные вытяжки почв. Метод высокотемпературного каталитического окисления обеспечивает более жесткие условия, а соответственно, более полное окисление углерода независимо от типа органических соединений (Воробьева, 1998). Во-вторых, вероятно, значимые расхождения результатов анализа водных вытяжек из почв и чаще равноточные для природных вод, полученных двумя методами, могут быть связаны с усреднением степени окисления углерода органических соединений. Возможно, в органических соединениях природных вод среднее значение степени окисления углерода близко к нулю, а в почвах имеет положительные значения (Шамрикова и др., 2012а).

### *Определение низкомолекулярных водорастворимых органических кислот*

Выявление качественного состава кислот осуществляли по двум методикам (см. Гл. 2). Используемые способы пробподготовки почв дают результаты качественного анализа, дополняющие друг друга, так как идентифицированные органические кислоты практически не дублируются. Детектирование кислот без изменения их химического состава позволило идентифицировать насыщенные и ненасыщенные одно- и двухосновные карбоновые кислоты, кислоты ароматического ряда; определение кислот в виде триметилсилированных производных — в основном оксикислоты. Причем в первом случае установлены соединения, содержащие не менее пяти атомов углерода, а во втором — начиная с этандиоловой кислоты. Связано это с существенным различием





Массовые концентрации низкомолекулярных водорастворимых органических кислот (мг/дм<sup>3</sup>):

1 — с  $pK_{a1}$  ( $pK_{a1}$ ) 3.0—4.0; 2 — с  $pK_{a1}$  ( $pK_{a1}$ ) > 4.2

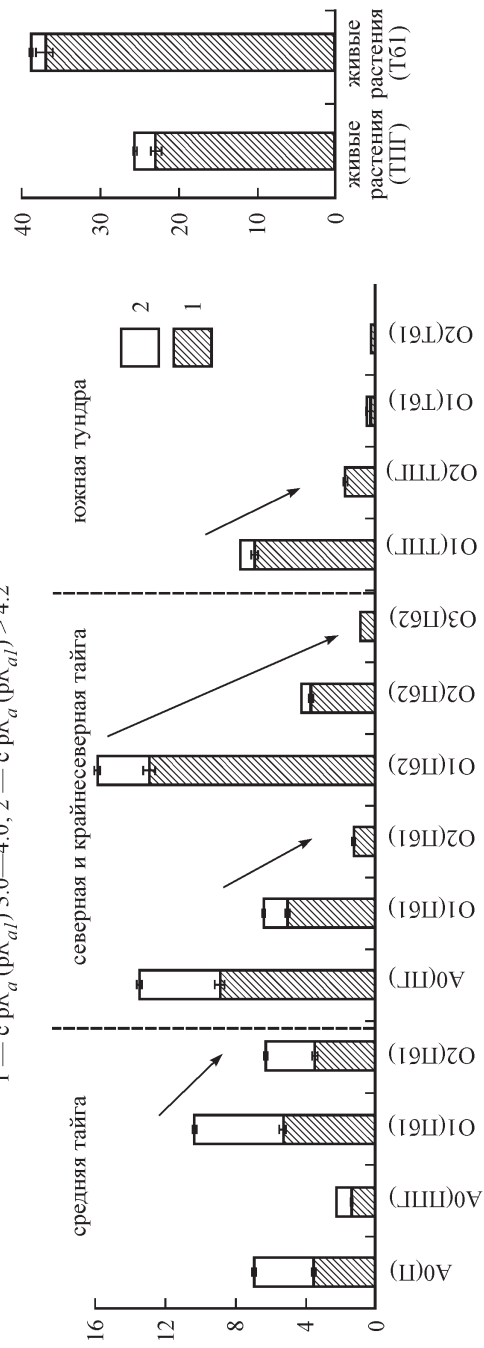


Рис. 10. Значения  $pH$ , массовые концентрации углерода водорастворимых органических соединений и низкомолекулярных водорастворимых органических кислот почв и живых растений.

диэлектрической проницаемости экстрагентов. Бутилацетат, используемый при детектировании органических кислот в виде эфиров, имеет  $\varepsilon_1 \approx 6$ ; этиловый спирт, применяемый при определении кислот в виде их триметилсилированных производных, —  $\varepsilon_2 \approx 25$ . Разница  $\varepsilon$  определяет перечень кислот и степень их перехода (эффективность экстракции) из водной в органическую фазу, которая далее анализируется методами хромато-масс-спектрологии.

Содержание низкомолекулярных водорастворимых органических кислот установлено лишь для той их части, которая идентифицирована в виде триметилсилированных производных. В этой связи оказались неучтенными кислоты, качественно определенные при прямом определении (в частности, алифатические одно- и двухосновные), перечень указанных кислот наиболее широк в типичных подзолистых почвах, а также кислоты, ранее идентифицированные методом бумажной хроматографии в лизиметрических водах подзолистых почв Республики Коми (Кауричев, Ноздрунова, 1962), но не детектированные нами из-за ограниченных возможностей используемых методик (например, лимонная и фумаровая). Следовательно, массовая доля кислот почв существенно зависит от способа пробоподготовки объектов исследования, так как идентифицируются узкие группы соединений со специфическими свойствами. В объединенном массиве идентифицированных по двум методикам кислот выделены два класса — алифатические и ароматические. Каждый класс дополнительно разбили на две группы — незамещенные (одно- и двухосновные) и замещенные — в основном оксикислоты (одно-, двух- и трехосновные кислоты, содержащие в составе одну или несколько —ОН-групп). Анализ данных по содержанию кислот всех почв проводили в двух аспектах: выявляли зональные (подзональные) особенности образования кислот в автоморфных суглинистых почвах и в пределах отдельных зон (подзон) рассматривали влияние увлажнения суглинистых почв на состав и содержание кислот.

### 3.2. НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВОДРАСТВОРИМЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ

Водные вытяжки всех изучаемых почв имеют кислую реакцию среды — значения рН колеблются в диапазоне 3.91—6.70. Независимо от степени увлажнения и гумификации органического материала отчетливо прослеживается тенденция к снижению значений рН водных вытяжек почв от средней к северной и крайнесеверной подзонам тайги, а затем — существенное повышение этого показателя в тундровых почвах (рис. 10). Таким образом, если таежные почвы характеризуются как кислые и сильнокислые, то тундровые — как слабокислые, что согласуется с данными лизиметрических вод тундровых почв (Биогеоценологические исследования., 1979).

Общая массовая концентрация углерода органических соединений водных вытяжек таежных почв разной степени увлажнения, определенная дихроматометрическим методом, равна 140—430, тундровых —

Таблица 14

## Характеристика водных вытяжек органогенных горизонтов почв

Почва	Мощность горизонта, см	рН	$\rho_{\text{НВОК}}$	$\rho(\text{C}_{\text{ВОС}})$	$\omega(\text{C}_{\text{НВОК}})$ , %
			г/дм <sup>3</sup>		
<i>Средняя тайга</i>					
Типичная подзолистая	A0(0-4)	5.50	0.0068	0.290	1.1
Подзолистая поверхностно-глееватая	A0(0-5)	4.20	0.0023	0.329	0.3
Торфянисто-подзолисто-глееватая	O1(0-8)	4.80	0.0103	0.309	1.7
	O2(8-14)	4.60	0.0063	0.140	2.1
<i>Северная тайга</i>					
Глееподзолистая	A0(0-5)	4.50	0.0135	0.344	1.6
	O1(0-10)	4.15	0.0064	0.354	0.6
	O2(10-18)	3.94	0.0014	0.429	0.1
<i>Крайнесеверная тайга</i>					
Торфяно-подзолисто-глееватая	O1(0-15)	3.98	0.0158	0.298	2.1
	O2(15-23)	3.91	0.0043	0.174	0.9
	O3(23-28)	3.95	0.0009	0.137	0.3
<i>Южная тундра</i>					
Тундровая поверхностно-глееватая	живые растения	5.60	0.0257	0.182	5.6
	O1(0-6)	5.80	0.0077	0.068	4.7
	O2(6-8)	5.90	0.0018	0.063	1.3
Торфянисто-тундровая глееватая	живые растения	5.90	0.0390	0.397	3.8
	O1(0-5(7))	6.60	0.0005	0.063	0.3
	O2(5(7)-10(11))	6.70	0.0002	0.039	0.2

Примечание.  $\rho(\text{C}_{\text{ВОС}})$  — общая массовая концентрация углерода водорастворимых органических соединений,  $\rho_{\text{НВОК}}$  — массовая концентрация низкомолекулярных водорастворимых органических кислот (НВОК),  $\omega(\text{C}_{\text{НВОК}})$  — массовая доля углерода кислот от  $\rho(\text{C}_{\text{ВОС}})$ . Относительная погрешность измерения содержания НВОК —  $\pm \delta \leq 3\%$ .

40—70 мг/дм<sup>3</sup>. Водные суспензии готовили при соотношении «почва : вода», равном 1 : 25. В пределах таежной зоны с юга на север отмечена тенденция к повышению  $\rho(\text{C}_{\text{ВОС}})$ . В почвах средней подзоны тайги этот показатель составляет 140—260, северной — 340—430, тундры — 39—68 мг/дм<sup>3</sup> (табл. 14). Меньшее содержание углерода водорастворимых органических соединений в почвах средней подзоны тайги по сравнению с более северными подзонами связано с большей интенсивностью биохимических реакций и меньшей продолжительностью восстановительных процессов, при которых разлагающиеся органические остатки минерализуются быстрее (Яшин, Кауричев, 1989; Кауричев и др., 1996). При переходе к тундровой зоне общая массовая концентрация углерода органических соединений водных вытяжек резко снижается, что вызвано комплексом биоклиматических условий тундры: пони-

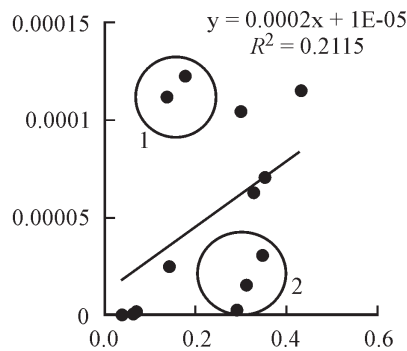


Рис. 11. Взаимосвязь массовой концентрации углерода водорастворимых органических соединений ( $\rho(C_{\text{ВСОС}})$ , г/дм<sup>3</sup>; ось абсцисс) и активности ионов водорода в водных вытяжках их почв ( $a_{\text{H}_3\text{O}^+} = 10^{-\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}}$ , моль/дм<sup>3</sup>; ось ординат).

женной биологической продуктивностью, ослабленной интенсивностью процессов разложения растительных остатков (Биогеоценологические исследования., 1979). Общей закономерностью, на которую не оказывают влияния ни зональная принадлежность, ни степень увлажнения почв, является снижение общего содержания углерода водорастворимых органических соединений вниз по профилю почв. Связано это с тем, что эта группа соединений в большей степени присутствует на ранних стадиях разложения опада (Кауричев, Ноздрунова, 1962), далее они разлагаются либо трансформируются в специфические гумусовые вещества (Орлов, 1992).

Значения pH водных вытяжек определяются не столько содержанием водорастворимых органических соединений, сколько природой органических кислот и степенью их нейтрализации катионами, поскольку связь между содержанием углерода этих соединений и активностью водорода в водных вытяжках почв всего массива данных характеризуется низким коэффициентом корреляции  $r = 0.46$  при  $P = 0.95$  (рис. 11). Например, часть образцов, выделенных на рис. 11 в область 1, при низком значении  $\rho(C_{\text{ВСОС}})$  имеет высокую активность протонов, т. е. содержит наиболее сильные органические кислоты. Образцы области 2 — наоборот.

Содержание низкомолекулярных водорастворимых кислот почв, определенных методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии, не превышает 13.5 мг/дм<sup>3</sup>, что составляет менее 5 % в пересчете на углерод водорастворимых органических соединений. Массовая концентрация кислот, как и общего содержания углерода водорастворимых органических соединений, снижается с глубиной (табл. 14).

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

Качественный анализ по двум методикам позволил идентифицировать более 30 кислот. Различия гидротермического режима, микробиотического комплекса почв и растительности определяют ряд зональных (подзональных) особенностей качественного состава кислот типичных подзолистых, глееподзолистых и тундровых поверхностно-глеевых почв (табл. 15). Наглядно различия элементного состава идентифицированных соединений демонстрирует диаграмма Ван-Кревелена (рис. 12).

Разнообразие низкомолекулярных кислот максимально в глееподзолистых (24), несколько ниже — в типичных подзолистых (20) и тундровых поверхностно-глеевых (13) почвах. Наибольшим набором водорастворимых оксикислот (и алифатических, и ароматических) характеризуются подстилки почв северной подзоны тайги, затем тундры, которые, как было показано выше, являются более увлажненными по сравнению с типичными подзолистыми почвами. Оксикислоты являются преобладающими в составе обеих почв (в глееподзолистых — 14 из 24, в тундровых поверхностно-глеевых — 9 из 13). Учитывая, что от средней подзоны тайги к северу угнетается деятельность и снижается видовое разнообразие микроорганизмов, а также не выявлено каких-либо видов микроорганизмов, присущих только глееподзолистым почвам, можно предположить следующее. Разнообразие оксикислот может быть связано с замедленной их трансформацией в северотаежных почвах по сравнению со среднетаежными в связи с неблагоприятными гидротермическими условиями: пониженной температурой и повышенной влажностью. В более благоприятных условиях средней подзоны тайги интенсивность химических реакций, обусловленных наличием в кислотах —ОН-групп, выше. К таковым реакциям могут относиться окисление спиртовой группы до карбоксильной —СООН с повышением основности кислот, а также дегидратация с образованием непредельных кислот (Моррисон, Бойд, 1974) (рис. 13). Ранее уже указывалось, что в условиях повышенного увлажнения в связи с большей продолжительностью восстановительных процессов происходит накопление «недоокисленных» соединений (Кауричев, Ноздрунова, 1962). Снижение набора низкомолекулярных кислот при переходе от глееподзолистых почв северной подзоны тайги к почвам южной тундры обусловлено резким снижением видового разнообразия и численности кислотообразующих микроорганизмов в связи с жестким температурным режимом, а также изменением качества и количества органического материала, включающегося в процессы минерализации и гумификации.

Диапазон значений  $pK_a$  карбоксильных групп алифатических оксикислот (либо  $pK_{a1}$  для двух- и трехосновных оксикислот) в основном 3.0—4.0. Это наиболее сильные кислоты среди всего спектра идентифицированных нами кислот (см. табл. 1). Самая сильная двухосновная незамещенная органическая кислота — щавелевая с  $pK_{a1}$  1.27 — в указанных почвах не обнаружена.

Таблица 15

## Низкомолекулярные водорастворимые органические кислоты органогенных горизонтов почв

Классы соединений		Почва			тндровая поверхностно- глевая
		типичная подзолистая	глееподзолистая	—	
Карбоновые кислоты	алифатические	незамещенные	гептановая (энантовая), нонановая (пеларгоновая), декановая (каприновая), 2-октенная, 10-ундециановая (ундацеленная), 8-ноненная, октандиановая (субериновая, пробковая), нонандиановая (азелониановая)	—	—
	алифатические	незамещенные	2-этилгексановая (2-этилкапроновая), октандекановая (стеариновая)	—	—
Карбоновые кислоты	алифатические	незамещенные	тетрадекановая (миристиновая), пентановая (валериановая), бутандиановая (янтарная), 2,4-гександиановая (сорбиновая)	—	—
	алифатические	замещенные	гександекановая (пальмитиновая) 2-оксигексановая (2-оксикапроновая)	—	—
Карбоновые кислоты	алифатические	незамещенные	1-оксипропан-1,2,3-трикарбонная (изолимонная), 2,3,4,5,6-пентаоксигексановая (галактоновая), глюконовая (сахарная), 1,2-диоксипропионовая (глицериновая)	—	—
	алифатические	замещенные	2-оксипропановая (молочная), 2-оксиэтановая (2-оксимасляная), 3-оксибутановая (3-оксимасляная)	—	—
Карбоновые кислоты	ароматические	незамещенные	бензойная (бензолкарбонная), фенилуксусная (α-толуиловая)	—	—
	ароматические	замещенные	4-окси-3-метоксибензойная (ванилиновая) 3,4-диоксибензойная (протокатехиновая)	—	—

Примечание. Здесь и в табл. 16, 18 и 19 курсивом выделены кислоты, определенные в виде триметилсилилированных производных; прочерк — не обнаружено.

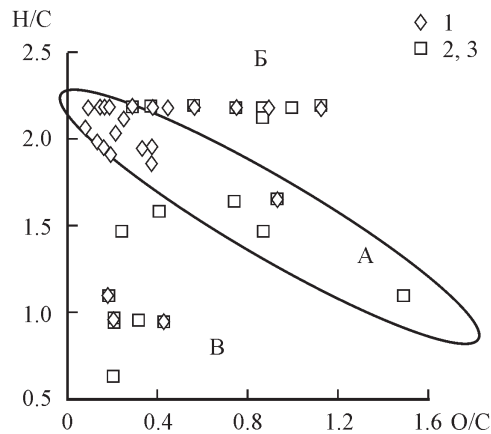


Рис. 12. Диаграмма Ван-Кревелена.

А — алифатические незамещенные предельные, непредельные одно- и многоосновные кислоты, Б — алифатические оксикислоты, В — ароматические кислоты; 1 — автоморфные почвы средней подзоны тайги, 2, 3 — автоморфные почвы северной подзоны тайги и тундры.

Максимальный перечень алифатических незамещенных предельных и непредельных одно- и двухосновных кислот присущ типичным подзолистым почвам, где они являются преобладающими (10 из 19). Накоплению этой группы кислот способствуют окисление и дегидратация оксикислот (рис. 13), а также большее разнообразие и количество микроорганизмов (Рыбалкина, 1952; Стенина, 1964; Хабибуллина, Творожникова, 2007; Хабибуллина, 2009). Диапазон значений  $pK_a$  данных кислот равен 4.5—6.0 — это кислоты средней силы.

Большой перечень ароматических кислот отмечен в глееподзолистых (8), ниже в типичных подзолистых (4) и тундровых поверхностно-глеевых почвах (1). Карбоксильные группы незамещенных ароматических кислот характеризуются  $pK_a > 4.2$ . Кислотность —COOH-групп замещенных кислот существенно варьирует в зависимости от природы заместителя и его положения в кольце. Так, карбоксильная группа *para*-замещенной оксибензойной кислоты имеет  $pK_a$  4.6, ее *meta*-изомер —  $pK_a$  4.1, *ortho*-изомер (салициловая кислота, идентифицированная только в глееподзолистых почвах) —  $pK_a$  3.0. Ароматические оксикислоты (фенолкарбоновые кислоты) содержат в своем составе —ОН-группу с  $pK_a \approx 10$ , обладающую весьма слабокислотными свойствами (Моррисон, Бойд, 1974). По мнению М. С. Малининой и С. В. Иваниловой (2008), на содержание фенольных соединений влияет степень гидроморфизма, определяющая интенсивность деятельности микроорга-

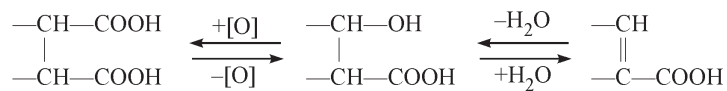


Рис. 13. Схема образования кислот.



низмов. Микроорганизмы способны как усиливать, так и замедлять разложение ароматических структур (Hamer, 2004). Возможно, разнообразие водорастворимых фенолкарбоновых кислот, так же как и оксикислот, в глееподзолистых почвах связано с замедлением их деструкции.

Общая массовая концентрация углерода органических соединений рассматриваемых почв составляет 0.06—0.34, содержание низкомолекулярных органических кислот равно 1—14 мг/дм<sup>3</sup>, что соответствует 1—5 % в пересчете на углерод водорастворимых органических соединений и согласуется с полученными ранее результатами (Honge et al., 1991; Van Hees et al., 1999; Strobel, 2001; Мотузова и др., 2005). Во всех почвах присутствуют молочная (20—35 %), яблочная (6—30 %), гликолевая (до 12 %), глицериновая (до 10 %) и оксимасляная (до 7 %) кислоты.

Максимальная массовая концентрация кислот, идентифицированных в виде триметилсилированных производных, отмечена в глееподзолистых почвах; в типичных подзолистых почвах она сопоставима с тундровыми поверхностно-глеевыми (см. рис. 10, А). Возможно, масса низкомолекулярных кислот в водных вытяжках типичных подзолистых почв занижена. Подзональной особенностью этих почв является накопление алифатических одно- и двухосновных незамещенных кислот, масса которых оказывается не учтенной при проведении нами газохроматографического анализа триметилсилильных производных из-за ограниченных возможностей данной методики; ГХ-анализ органических кислот прямым их определением проведен не был (Шамрикова и др., 2013). Максимальная масса алифатических одно- и многоосновных оксикислот с наиболее низкими значениями  $pK_a$  3.0—4.0 обнаружена в глееподзолистых почвах ( $\approx 80$  %), а предельных и непредельных одно- и многоосновных кислот, ароматических оксикислот с  $pK_a > 4.2$  — в типичных подзолистых почвах (см. рис. 10).

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

*Почвы средней погзоны тайги.* При расшифровке хромато-масс-спектров водорастворимых органических соединений типичной подзолистой, подзолистой поверхностно-глееватой и торфянисто-подзолисто-глееватой почв обнаружено 11 насыщенных и ненасыщенных одноосновных, 4 двухосновные кислоты, 14 оксикислот, в том числе алифатические и ароматические (табл. 16). Ранее методом бумажной хроматографии в водных вытяжках подзолистых почв средней тайги Республики Коми были идентифицированы двухосновные кислоты — насыщенные (щавелевая и янтарная), ненасыщенная (фумаровая) и трехосновная оксикислота (лимонная) (C<sub>4</sub>) (Кауричев, Ноздрунова, 1962; Кауричев и др., 1963). Определенные нами дикарбоновые кислоты, за исключением щавелевой, имеют большее количество атомов в цепи (C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>). Качественный

Таблица 16

**Низкомолекулярные водорастворимые органические кислоты  
органогенных горизонтов почв**

Классы соединений			Почва		
			типичная подзолистая	подзолистая поверхностно- глееватая	торфянисто- подзолисто- глееватая
Карбо- новые кисло- ты	алифати- ческие	незаме- щенные	гептановая (энантовая), нонановая (пеларгоно- вая), декановая (капри- новая), 2-этилгексано- вая (2-этилкапроновая), 2-октенная, 8-нонено- вая  9-декенная (9-ундеценная) гександекановая (пальмитиновая), оксандекановая (стеариновая), октандиовая (субериновая, пробко- вая), нонандиовая (азелоиновая)	гексановая (капроновая), этандиовая (щавелевая), гександиовая (адипино- вая)	
		замещен- ные	2,3-диоксипропановая, 2-оксигексановая, 3-оксиоктановая  —	—	2,3-диокси- пропионо- вая, 2-окси- гексановая, 3-оксиок- тановая
			2-оксиэтановая (2-окси- уксусная, гликолевая), 2-оксипропановая (мо- лочная 3-оксипропановая (3-оксимасляная), окси- бутандиовая (яблочная)	3-оксипентановая (оксива- лериановая), 2,3,4,5-тет- раоксигексановая (рибо- новая), 2-оксидекановая (оксикаприновая)	
	аромати- ческие	незаме- щенные	бензойная (бензолкарбоновая) фенилуксусная (α-толуиловая)	—	—
	замещен- ные	—	—	4-окси-3,5- диметокси- бензойная (3,5-дими- тилгалло- вая), 4-ок- сибензой- ная (сали- циловая)	
		4-окси-3-метоксибензойная (ванилиновая), 3,4-диокси- бензойная (протокатехиновая)			

состав водорастворимых органических соединений рассматриваемых почв имеет несколько различий.

Наибольшее содержание кислот обнаружено в горизонте О1 торфянисто-подзолисто-глееватой почвы, меньше — в А0 типичной подзолистой, минимальным разнообразием и количеством компонентов характеризуется горизонт А0 подзолистой поверхностно-глееватой почвы. Выявленные закономерности, возможно, связаны с мезорельефом ключевого участка. Типичная подзолистая почва расположена на вершине водораздела, подзолистая поверхностно-глееватая — на его пологом склоне, торфянисто-подзолисто-глееватая — в плоском понижении между увалами, где застаиваются атмосферные осадки. Новообразованные органические кислоты, вероятно, необратимо перемещаются с латеральным стоком вниз по склону из А0(П<sup>III</sup>), накапливаясь в О1(Пб1). Вторая причина накопления кислот в горизонте О1(Пб1) — образование большего их количества в условиях повышенного гидроморфизма (Кауричев, Ноздрунова, 1962; Малинина, Иванилина, 2008). Во всех горизонтах большую часть составляют алифатические оксикислоты (40—70 %), несколько ниже доля двухосновных кислот (20—30 %) и ароматических оксикислот (6—26 %).

В торфянистой подстилке с избыточной степенью увлажнения обнаружено наибольшее разнообразие и количество алифатических оксикислот ( $pK_a$  3.0—4.0) и ароматических кислот (содержащих —ОН-группу с  $pK_a \approx 10$ ). Среди последних идентифицированы метокси-производные протокатехиновой (ванилиновая) и галловой (сиреневая) кислот, а также изомер салициловой (4-оксибензойная). Самая сильная, щавелевая, кислота ( $pK_{a1}$  1.2) обнаружена в подзолистой поверхностно-глееватой почве (0.02—0.06 мг/дм<sup>3</sup>). Минимальным перечнем оксикислот и наибольшим перечнем насыщенных и ненасыщенных одноосновных кислот ( $pK_a$  4.5—6.0) характеризуется типичная подзолистая почва. Здесь же отмечено некоторое накопление двухосновных и присутствие алифатических непредельных незамещенных кислот. Следовательно, повышение поверхностного увлажнения подзолистых почв способствует увеличению разнообразия ароматических и алифатических оксикислот, снижению набора алифатических незамещенных, а также образованию наиболее сильных кислот. Вероятно, избыток воды и недостаток кислорода в полугидроморфной почве, в отличие от автоморфной, препятствуют течению реакции окисления —ОН-группы оксикислот до карбоксильной группы с образованием многоосновных кислот, а также реакции дегидратации оксикислот с образованием непредельных карбоновых кислот. Кроме того, указанные закономерности в образовании кислот могут быть связаны с различиями видового состава живого напочвенного покрова и различиями комплексов микромицетов автоморфных и полугидроморфных почв средней подзоны тайги (см. Гл. 1 и 2).

В органогенных горизонтах всех почв в наибольших количествах содержатся оксипропановая и нонандиовая кислоты — 0.33—2.21 и 0.26—1.04 мг/дм<sup>3</sup> соответственно. Особенностью горизонта О1(Пб1) является накопление диоксибензойной кислоты (2.3 мг/дм<sup>3</sup>). В целом количество производных ароматических кислот в водных вытяжках исследуемых почв сопоставимо с данными, полученными для водораствори-

Таблица 17

Содержание соединений в водных вытяжках почв  
с границами доверительных интервалов ( $P = 0.95$ ,  $n = 3$ )

Горизонт	Молярная концентрация кислотных группировок, с, ммоль/дм <sup>3</sup>				
	pK <sub>a1</sub> 3.2—4.0	pK <sub>a2</sub> 4.4—5.8	pK <sub>a3</sub> 6.0—7.2	pK <sub>a4</sub> 7.4—8.4	pK <sub>a5</sub> 9.4—9.8
A0(П)	0.87 ± 0.20	0.60 ± 0.16	0.38 ± 0.08	0.24 ± 0.08	0.59 ± 0.20
A0(П <sup>III</sup> )	1.64 ± 0.20	0.68 ± 0.24	0.42 ± 0.11	0.50 ± 0.12	0.87 ± 0.27
O1(Пб <sub>1</sub> )	1.78 ± 0.20	0.85 ± 0.06	0.53 ± 0.08	0.54 ± 0.04	0.98 ± 0.22
O2(Пб <sub>1</sub> )	1.40 ± 0.20	0.76 ± 0.05	0.42 ± 0.05	0.34 ± 0.16	0.75 ± 0.24

*Примечание.* П — типичная подзолистая, П<sup>III</sup> — подзолистая поверхностно-глееватая, Пб<sub>1</sub> — торфянисто-подзолисто-глееватая почва.

мых фенолов и их производных в подстилках осиново-березового леса (Johnson, Pregitzer, 2007) и в органогенных горизонтах торфянисто-подзолисто-глееватых почв Центрального заповедника (Малинина, Иванилина, 2008).

Использование метода рК-спектроскопии позволило выделить пять групп соединений водных вытяжек из почв с рK<sub>a</sub>: 3.2—4.0, 4.4—5.8, 6.0—7.2, 7.4—8.4 и 9.4—9.8 (табл. 17). Во всех почвах преобладают компоненты, кислотные группировки которых характеризуются рK<sub>a</sub> 3.2—4.0. Общей тенденцией является последовательное снижение количеств соединений с функциональными группировками от рK<sub>a1</sub> к рK<sub>a2</sub> и рK<sub>a3</sub>, а затем — повышение к рK<sub>a5</sub>. Увеличение поверхностного увлажнения способствует образованию соединений, имеющих группы с рK<sub>a1</sub> и рK<sub>a4</sub>. Содержание соединений с рK<sub>a2</sub>, рK<sub>a3</sub> и рK<sub>a5</sub> во всех образцах почв значимо не различается. Наличие первой группы отчасти обусловлено яблочной, гликолевой, молочной, 3-оксимасляной, щавелевой по первой ступени; наличие второй группы — щавелевой, яблочной, масляной, капроновой, энантовой, субериновой, пералгоновой, бензойной. Из третьей группы соединений обнаружена лишь малиновая кислота, из четвертой и пятой групп — 4-оксибензойная, ванилиновая, фенилуксусная и сиреневая кислоты (Шамрикова и др., 2012в).

Перечисленные кислоты играют определенную роль в формировании первых трех полос рК-спектров: их вклад в общее количество сильнокислотных группировок (рK<sub>a1-3</sub>) в горизонте A0(П) составляет 4.0—4.5, несколько ниже в O1(Пб<sub>1</sub>) и O2(Пб<sub>1</sub>) — 2.5—4.0 и около 1 % в горизонте A0(П<sup>III</sup>). Во всех почвах доля соединений, определенных хроматографическим методом и имеющих слабокислотные группировки (рK<sub>a4-5</sub>), составляет менее 0.5 % от общего количества, определенного методом рК-спектроскопии (табл. 17). Это свидетельствует о том, что данным методом практически не идентифицированы соединения со слабокислотными свойствами (производные фенолов, аминокислоты), а также значительная часть сильнокислотных компонентов. Следовательно, в водных вытяжках присутствуют другие компоненты, содержащие кислотные группировки, такие как:

— низкомолекулярные кислоты, идентифицированные методом хромато-масс-спектрологии при прямом определении кислот, но не обнаруженные при определении в виде триметилсилированных производных;

— компоненты, неидентифицированные ни одним из этих методов; однако имеются сведения о наличии лимонной, фумаровой, янтарной кислот в лизиметрических водах почв средней подзоны тайги Республики Коми, развивающихся в подобных условиях (Кауричев, Ноздрунова, 1962);

— растворимые фульвокислоты (основная часть функциональных группировок которых имеет  $pK_a$  в достаточно широком интервале — 3.0—10.0 (Лодыгин, Безносиков, 2003), но преобладают группировки со значением  $pK_a$  4.0—5.0 (Орлов, 1992);

— неорганические компоненты:  $Al^{3+}$  ( $pK_{a1}$  4.99,  $pK_{a2}$  10.02), угольная кислота ( $pK_{a1}$  6.35,  $pK_{a2}$  10.33; Лурье, 1989).

*Почвы северной и крайнесеверной подзоны тайги* по сравнению с более южными почвами средней подзоны тайги имеют существенно меньший перечень алифатических незамещенных предельных и непредельных одно- и двухосновных кислот с  $pK_a$  4.5—6.0 (табл. 18). Связано это с менее благоприятными термическими условиями, меньшим разнообразием и количеством микроорганизмов по сравнению со среднетаежными почвами (Хабибуллина, 2009). Указанные обстоятельства способствуют окислению оксикислот до многоосновных и дегидратации оксикислот до непредельных.

От глееподзолистой почвы к торфянисто-подзолисто-глееватой и торфяно-подзолисто-глеевой последовательно снижается число идентифицированных кислот. Связано это может быть со снижением видового разнообразия и численности кислотообразующих микроорганизмов, изменением растительности в связи с повышением влажности, а в наиболее гидроморфной почве еще и более жесткими температурными условиями. Указанные обстоятельства сближают факторы образования низкомолекулярных органических кислот в торфяно-подзолисто-глеевых почвах с почвами тундры, отдаляя их от глееподзолистых (Шамрикова и др., 2012б). Именно по этой причине набор кислот торфяно-подзолисто-глеевой почвы, сформированной в крайнесеверной подзоне тайги, совпадает с таковым для тундровой автоморфной суглинистой почвы (табл. 19). Исключение составляет присутствующая двухосновная незамещенная щавелевая кислота ( $pK_{a1}$  1.27), обнаруженная также и в торфянисто-подзолисто-глеевой почве средней подзоны тайги. Разнообразие кислот в увлажненных почвах снижается с глубиной (т. е. с увеличением степени гумификации органического субстрата). Около половины общего набора кислот — оксикислоты. Глееподзолистой почве свойствен большой перечень ароматических кислот (8), в более влажных почвах их перечень существенно ниже (1—3). С увеличением степени увлажненности почв, расположенных в одной катене (глееподзолистая и торфянисто-подзолисто-глееватая), отмечено не только уменьшение разнообразия кислот, но и снижение их содержания. Напротив, в O1(Пб<sub>2</sub>) на фоне дальнейшего снижения разнообразия кислот их массовая концентрация увеличивается (см. табл. 18). Возможно, их накопление связа-

Таблица 18

**Низкомолекулярные водорастворимые органические кислоты  
органогенных горизонтов почв**

Классы соединений			Почва		
			глееподзолистая	торфянисто- подзолисто- глееватая	торфяно- подзолисто- глеевая
Карбо- новые кисло- ты	алифати- ческие	незамещен- ные	2-этилгексановая (2-этилкапроновая), пентановая (вале- риановая) октандекановая (стеариновая) бутандионовая (янтарная), 2,4-гексадионовая (сор- биновая), тетрадекановая (миристиновая), гек- сандекановая (пальмитиновая)	этандиовая (щавелевая)	
		замещенные	2-оксигексановая (2-оксикапроно- вая) 2-оксипропановая (молочная), 2-оксиэтановая (2-ок- суксусная, гликолевая), 1-оксипропан-1, 2, 3-три- карбоновая (изолимонная), 2,3,4,5,6-пентаокси- гексановая (галактоновая), 1,2-диоксипропионо- вая (глицериновая), оксипропановая (яблочная), 3-оксибутановая (3-оксимасляная), глюконовая (сахарная)	—	
	аромати- ческие	незамещен- ные	бензойная (бензол- карбоновая), фе- нилуксусная ( $\alpha$ -то- луиловая)	—	—
		замещенные	о-оксибензойная (са- лциловая), 4-окси- 3,5-диметоксибен- зойная (3,5-диме- тилгалловая) бензол-1,2-дикарбоновая (о-фтале- вая), 4-окси-3-метоксибензойная (ванилиновая), 2,6-дихлорбензой- ная 3,4-диоксибензойная (протокатехиновая)	—	—

но с застоем влаги, что препятствует миграции новообразованных кислот в более низкие позиции рельефа, а соответственно, способствует их аккумуляции. Наборы и соотношения кислот разной силы в составе общего количества кислот в разных образцах неодинаковы. Наиболее сильная из органических кислот — щавелевая ( $pK_{a1}$  1.27) — обнаружена в торфянисто-подзолисто-глееватой и торфяно-подзолисто-глеевой почвах в количестве 1.2—1.5 мг/дм<sup>3</sup> (около 20 % массы углерода всех низкомолекулярных органических кислот). Это существенно выше по сравне-

Таблица 19

**Низкомолекулярные водорастворимые органические кислоты  
органогенных горизонтов почв**

Классы соединений			Почва	
			тундровая поверхностно- глеевая	торфянисто- тундровая глеевая
Карбо- новые кисло- ты	алифати- ческие	незамещен- ные	<i>пропандиовая (малоновая)</i>  <i>гексадекановая (пальмитиновая), тетрадекано- вая (миристиновая)</i>  <i>пентановая (валериановая), бутандионовая (ян- тарная), глюконовая (сахарная)</i>	<i>2,4-гексадионовая (сорбиновая)</i>
		замещенные	<i>2,3,4,5,6-пентоксигексановая (галактоновая), 2-оксипропановая (молочная), 2-оксиэтановая (2-оксиуксусная, гликолевая), 2,3-диоксипропа- новая (глицериновая), 1-оксипропан-1,2,3-три- карбоновая (изолимонная), оксипропановая (яблочная), 3-оксибутановая (3-оксимасляная)</i>	
	аромати- ческие	замещенные	—	<i>2-окси-4-метокси-6- метилбензойная (2-окси-6-метилани- совая), 2-оксигекса- новая (2-оксикапро- новая), 4-окси-3-ме- таоксибензойная (ванилиновая)</i>  <i>3,4-диоксибензойная (протокатехиновая)</i>

нию с ее количеством в почвах средней подзоны тайги. Изолимонная ( $pK_{a1} \approx 3$ ) и яблочная ( $pK_{a1} \approx 3.46$ ) кислоты встречаются в глееподзолистой почве в количестве около 1 мг/дм<sup>3</sup> каждая (по 8 %), а также в горизонте О1(Пб<sub>2</sub>) — 3—4 мг/дм<sup>3</sup> (по 20 %). Во всех почвах встречаются молочная (11—45 %) и глицериновая (5—25 %) кислоты. Возможно, особенности качественного и количественного состава кислот, как и в подзоне средней тайги, определяются различиями видовой разнообразия микобиоты почв разной степени увлажнения (Хабибуллина, 2009).

*Почвы южной подзоны тундры.* Качественный состав водорастворимых органических кислот в водных вытяжках органогенных горизонтов тундровой поверхностно-глеевой и торфянисто-тундровой глеевой почв достаточно однообразен (табл. 19), в обеих почвах преобладают алифатические и ароматические оксикислоты (Шамрикова и др., 2014). Различия выражаются лишь в несколько большем разнообразии ароматических оксикислот в торфянистой тундрово-глеевой почве, что согласуется с нашими данными, полученными для гидроморфных рядов почв средней и северной тайги. Диапазон значений  $pK_a$  карбоксильных групп

алифатических оксикислот (либо  $pK_{a1}$  для двух- и трехосновных оксикислот) — 3.0—4.0. Содержание кислот в органогенных горизонтах автоморфной тундровой поверхностно-глеевой почвы более чем на порядок выше по сравнению с полугидроморфной торфянисто-тундровой глеевой.

Живым частям растений, произрастающих на почве в обоих биогеоценозах, свойственны максимальные массовые концентрации и общего углерода водорастворимых органических соединений ( $0.19—0.40$  г/дм<sup>3</sup>) и низкомолекулярных водорастворимых органических кислот ( $25.7—39$  мг/дм<sup>3</sup>). В органогенных горизонтах почв эти показатели существенно ниже. Так, в тундровой поверхностно-глеевой почве  $\rho(C_{\text{ВOC}}) \sim 0.07$ ,  $\rho_{\text{НМОК}} = 1.8—6.3$  мг/дм<sup>3</sup>, в торфянисто-тундровой глеевой  $\sim 0.05$  и  $< 1$  г/дм<sup>3</sup> соответственно. Перечень кислот уменьшается от живых растений к органопрофилю. В живых растениях целинных почв до 50 % общей массы приходится на яблочную, 20—30 % — на изолимонную, по 10 % — на молочную и протокатехиновую кислоты. В подгоризонтах O1 снижается содержание первых двух кислот в пользу двух вторых (40—70 %). В подгоризонте O2 доминирующей становится молочная кислота (50—100 %). Характер снижения и  $\rho(C_{\text{ВOC}})$ , и  $\rho_{\text{НМОК}}$  от живых мхов к органопрофилю двух почв различен. Так, общая массовая концентрация кислот при переходе от живых растений к подгоризонту O1 торфяно-тундровой глеевой снижается в 80 раз, далее в O2 — в 2.5 раза (см. рис. 10). В тундровой поверхностно-глеевой уменьшение содержания кислот и общего углерода водорастворимых органических соединений незначительно — от живых растений к O1 содержание кислот снижается лишь в 3 раза. Живые растения и слаборазложившиеся остатки полугидроморфной почвы тундровой зоны в отношении образования кислот различаются существенно; напротив, в автоморфной почве эти показатели близки.

Все отмеченные закономерности связаны с двумя факторами. Первый — это различие химического состава тканей растений в типичной мохово-лишайниковой и южной кустарниковой тундре. Превышение содержания всех классов соединений и большее разнообразие ароматических оксикислот в органогенных горизонтах и живых частях растений в полугидроморфной почве по сравнению с автоморфной может быть вызвано наличием в напочвенном покрове первой лишайников и сфагновых мхов. Как было показано в Гл. 2, вторая причина — это особенности вертикального распределения почвенной биоты в изучаемых биогеоценозах. В полугидроморфной торфянисто-тундровой глеевой почве при переходе от наземной части живых растений к органопрофилю количество и разнообразие микробиоты (бактерии и грибы), представителей микро- (коллемболы, орибатиды) и мезофауны снижается резко. В автоморфной тундровой поверхностно-глеевой почве плотность населения организмов уменьшается постепенно (Состояние биотического..., 2011; Виноградова и др., 2012; Шамрикова и др., 2014). Раздельно оценить роль различных групп организмов в образовании низкомолекулярных органических кислот чрезвычайно сложно, так как все группы организмов весьма тесно взаимодействуют (Аристовская, 1965; Strobel, 2001; Звягинцев, Зенова, 2005).



Таким образом, при сходстве литологического состава пород основным фактором формирования низкомолекулярных водорастворимых органических кислот почв является состав биоты и особенности ее функционирования. Взаимные связи между этими свойствами почв выявлены как в широтно-зональном направлении, так и в пределах отдельных зон (подзон) в пространственных рядах, соответствующих различным стадиям деструкции растительных остатков и степени увлажнения почв. Следует подчеркнуть, что в таежных почвах влажность наиболее изменчива в поверхностном слое, где сосредоточена основная масса корней растений и микроорганизмов (см. Гл. 2). Именно на эту глубину происходит миграция новообразованных водорастворимых органических и органо-минеральных соединений; здесь существенно меняется состав исходной породы, что обуславливает, как будет показано далее, максимальную изменчивость показателей кислотности почв.

## ГЛАВА 4

# ИСТОЧНИКИ ОБМЕННОЙ КИСЛОТНОСТИ ПОЧВ ( $pH_{KCl}$ )

Изучая обменную кислотность почв, невозможно не заметить тесную связь ее источников и биоклиматических условий формирования этих почв. Выявление природы кислотности проводили, опираясь на первый фрагмент базы данных (см. табл. 8), обобщающей свойства таежных почв, различающихся по составу почвообразующих пород, гранулометрическому составу, степени выраженности оподзоленности, гидроморфизма и дернового процесса.

### 4.1. ОРГАНОГЕННЫЕ ГОРИЗОНТЫ ПОЧВ

В трех органогенных горизонтах с  $pH_{KCl} \leq 4.0$  из сорока семи (34 разреза) ионы алюминия и его гидроксокомплексы разной основности являются главным источником кислотности, определяющим значения  $pH_{KCl}$ . Это составляет 6 % от общего количества образцов. Именно эти объекты попадают в ограниченную пунктирными линиями область графика (рис. 14, А). Данные образцы помечены индексом <sup>a</sup> в столбце  $pH^{экс}$  табл. 20, содержание  $Al^{3+}$  в них равно  $n(1/3 Al^{3+})/m = 104\text{—}394$  ммоль/кг.

Для основного же массива образцов  $pH^{Al-T} > pH^{экс}$ , следовательно,  $(\alpha_{H_3O^+})^{Al^{3+}-T} < (\alpha_{H_3O^+})^{экс}$ , т. е. количества  $Al^{3+}$ , как кислоты по Бренстеду—Лоури, недостаточны для создания реальных значений  $pH_{KCl}$ . Следовательно, активность протонов в KCl-вытяжках обусловлена растворимыми фульвокислотами и неспецифическими кислотами, образование которых определяется сочетанием биоклиматических условий. Данные о содержании органических кислот в фильтратах KCl-суспензий органогенных горизонтов почв отсутствуют.

Источником обменной кислотности являются также ионы  $Fe^{3+}$ , содержание которых в KCl-вытяжках органогенных горизонтов подзолистых и болотно-подзолистых почв таежной зоны Республики Коми вне зависимости от их генезиса составляет 0.05—0.11 ммоль/л (Воробьева, 1995; Huertas et al., 1998; Лаптева и др., 2001). Ионы  $Fe^{3+}$  по сравнению с  $Al^{3+}$  являются более сильной кислотой: при значениях  $pH_{KCl}$  2.5—3.0 соотношения концентраций алюминия (III) и железа (III), при которых донорские качества ионов, как кислот по Бренстеду—Лоури, эквива-

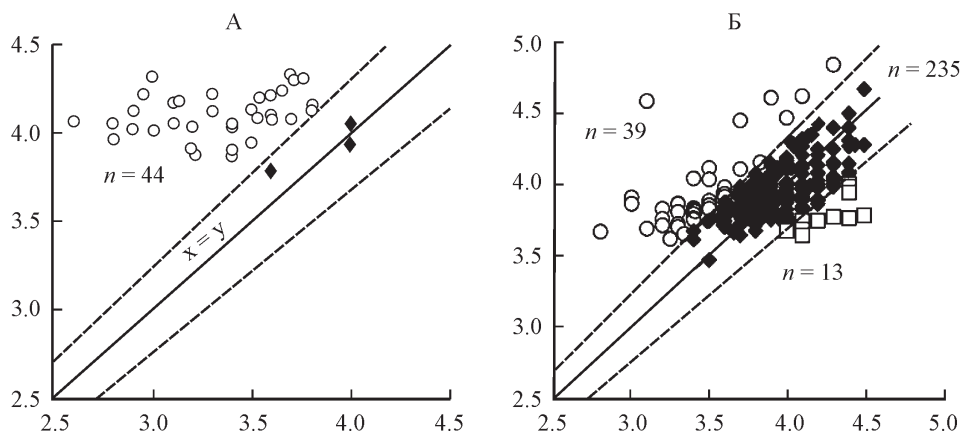


Рис. 14. Взаимосвязь значений  $pH_{KCl}$ : экспериментальных (ось абсцисс) и расчетных (ось ординат) для органических (А) и минеральных (Б) горизонтов почв.

Таблица 20

Экспериментальные ( $pH^{экс}$ ) значения  $pH_{KCl}$  органических горизонтов почв

Подзона	Почва/Порода	Разрез	Горизонт (глубина)	$pH^{экс}$	Источник
Северная и крайне-северная тайга	Глееподзолистая/С	56	A0 (0-6)	3.76	Гл. 2
		57	A0 (0-8)	3.71	Шамрикова и др., 2007
	Торфянисто-подзолисто-глееватая/С	58	A01 (0-10)	3.14	Гл. 2
		58	A02 (10-18)	3.21	« «
		170-3	A01 (0-6)	3.10	Почвы Печорского.., 1965
		170-3	A02 (6-10)	3.20	
		104	A0 (0-10)	3.50	Забоева, 1989
		20	A01 (0-12)	3.20	
		20	A02 (12-16)	4.00 <sup>а</sup>	
		184	A02 (5-15)	3.40	Почвы Печорского.., 1965
		77	A0 (0-12)	3.50	
		171-3	A01 (0-10)	3.40	
	171-3	A02 (10-21)	3.40		
	170-3	A01 (0-6)	3.10		
	Торфянисто-подзолисто-глеевая иллювиально-гумусовая/СП		170-3	A02 (6-10)	3.20
171			A01 (0-10)	3.00	Почвы Коми АССР, 1958
171			A02 (10-15)	3.30	
171			A04 (25-30)	3.60 <sup>а</sup>	

Таблица 20 (продолжение)

Подзона	Почва/Порода	Разрез	Горизонт (глубина)	pH <sup>эк</sup>	Источник	
Средняя тайга	Торфянисто-подзолистоглеевая иллювиально-гумусовая/П	199-3	A01 (0-15)	2.90	Почвы Печорского..., 1965	
		199-3	A03 (22-28)	2.90		
		199-3	A02 (15-22)	2.80		
	Глееподзолистая/С	151-ПВ	A0 (0-8)	3.30		
		88-3	A0 (0-2)	3.50		
	Торфянисто-подзолистоглееватая/С	П8-98	O1 (0-8)	3.54	Шамрикова и др., 2002	
			O2 (8-12)	3.65		
			П11-96	A0g (0-5)	3.60	Шамрикова и др., 2003б
			П8-96	O1 (0-6)	3.60	
			П8-96	O2 (6-10)	3.40	
			П8-96	O3 (10-14)	3.30	
		В12-94	O1 (0-8)	3.60	Путеводитель..., 2002	
			O2 (8-12)	3.50		
			54	A01 (0-8)	2.95	Гл. 2
			54	A02 (9-16)	2.80	« «
55			A0 (0-9)	3.53	« «	
20			A0 (0-10)	3.00	Почвы Коми АССР, 1958	
253	A01 (0-10)	4.00 <sup>а</sup>				
253	A02 (10-15)	3.90				
75	A0 (0-12)	3.10				
Глее-сильноподзолистая/С	83	A0 (0-8)	3.80			
Подзолистая глееватая/С	15	O (0-3)	2.80	Канев, 2001		
	15	T (3-6)	2.80			
	15	AT (6-8)	2.60			
Подзолистая слабоглееватая/С	11	AT (5-7)	3.60			
Подзолистая глубокоглееватая/С	14	AT (0-4)	4.00			
Южная тайга	Дерново-подзолистая глееватая/С	Тр. 4	AT (0-1.5)	3.80		
		Тр. 2	O (0-2)	3.70		
	Дерново-подзолистая слабоглееватая/С	Тр. 2	AT (2-6)	3.70		

Примечание. Здесь и в табл. 21, 22: С — суглинок, СП — супесь, П — песок; <sup>а</sup> — пояснение в тексте.

лентны, соответственно равны 370—170. Возможность присутствия обменного  $\text{Fe}^{3+}$  в почвах до сих пор не вполне ясна. В литературе существуют противоречивые сведения (Зонн, 1954), однако существует мнение, что железо (III) наряду с  $\text{Al}^{3+}$  способно вносить заметный вклад в почвенную кислотность (Thomas, Hargrov, 1984). В КСl-вытяжках из органогенных горизонтов количество  $\text{Fe}^{3+}$ , как и  $\text{Al}^{3+}$ , должно обуславливаться не столько обменными формами, сколько соединениями, способными растворяться либо диссоциировать при этих условиях. В природе жидкая фаза почв содержит ионы железа (II) и (III), причем их количество в кислых почвах, периодически подвергающихся переувлажнению, может быть значительным (Воробьева, 1998).

Активность  $\text{H}^+$ , образующихся в результате протолитизации ионов железа (III), определяется содержанием анионов органических и неорганических кислот, значениями pH раствора. Если принять во внимание лишь наличие последнего фактора, то содержание  $c(\text{Fe}^{3+}) = 0.11$  ммоль/дм<sup>3</sup> при pH 4.0 определяет активность протонов, равную 0.04, а при pH 2.6—0.25 ммоль/дм<sup>3</sup>. Данные значения эквивалентны активности протонов, образовавшихся при диссоциации гликолевой кислоты с концентрацией  $c = 0.1$  ммоль/дм<sup>3</sup>, определенной нами в Н-форме в водных вытяжках таежных почв. Следовательно, в КСl-вытяжках со значениями pH 2.5—3.0 наряду с кислотами в продуцировании протонов заметную роль играют ионы железа (III), причем в таких почвах их вклад больше, чем вклад  $\text{Al}(\text{III})$ , и тем выше, чем ниже значения pH растворов.

Помимо ионов железа (III) среди катионов, экстрагируемых в значительных количествах из почв раствором КСl и участвующих в кислотно-основных равновесиях, могут быть, например,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , константы кислотности которых соответственно равны 14.8, 12.6, 11.5 и 10.1 (см. табл. 1). Выраженность свойств катионов, как кислот по Бренстеду—Лоури, в представленном ряду закономерно возрастает. Ионы  $\text{Mn}^{2+}$  встречаются в органогенных горизонтах подзолистых почв (Соколова и др., 1997; Шамрикова и др., 2002). Расчет активности ионов водорода, обусловленной протолитической реакцией  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}^+ + \text{H}_3\text{O}^+ ((a_{\text{H}_3\text{O}^+})^{\text{Mn}^{2+}-\tau})$ , выполняется по формуле (Ушакова, 1984):

$$(a_{\text{H}_3\text{O}^+})^{\text{Mn}^{2+}-\tau} = \sqrt{K_{\text{a}1}^{\text{Mn}^{2+}} \cdot a_{\text{Mn}^{2+}} + K_{\text{H}_2\text{O}}} = \sqrt{10^{-10.1} \cdot a_{\text{Mn}^{2+}} + 10^{-14}} \approx 10^{-7},$$

где  $K_{\text{a}1}^{\text{Mn}^{2+}}$  — константа ионизации;  $K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}$  — константа автопротолитизации воды;  $a_{\text{Mn}^{2+}}$  — активность  $\text{Mn}^{2+}$ ;  $a_{\text{Mn}^{2+}} = c_{\text{Mn}^{2+}} \cdot f$ .

Данный случай является примером, когда приходится учитывать два источника протонов — протолит и растворитель (вода). Связано это с тем, что активность протолита и его  $K_a$  настолько малы, что их произведение оказывается менее  $10^{-14}$  (т. е. вода является более сильным источником протонов) соответственно  $(a_{\text{H}_3\text{O}^+})^{\text{Mn}^{2+}-\tau} \approx (a_{\text{OH}^-})^{\text{Mn}^{2+}-\tau} \approx 10^{-7}$  (моль/дм<sup>3</sup>). Следовательно, ионы марганца (II) проявляют столь слабые свойства

кислот, что практически не оказывают влияния на значение рН раствора. Аналогичный вывод касается  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ .

Содержание в вытяжках  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  близко к количеству анионов кислот (если пренебречь содержанием ионов  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ , анионов минеральных кислот). В соответствии с теорией Бренстеда—Лоури, анионы органических и неорганических кислот, переходящие в раствор из твердой фазы почвы, проявляют основные свойства. В растворе они образуются в результате необратимой диссоциации солей (сильных электролитов):  $\text{Me}_x\text{An}_y \rightarrow x\text{Me}^{y+} + y\text{An}^{x-}$ . Второй механизм появления анионов — обратимая диссоциация комплексных ионов, где анионы являются лигандами. При протолизе (гидролизе) эти анионы обеспечивают поступление в раствор гидроксогрупп —  $\text{An}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HAn} + \text{OH}^-$  и частично нейтрализуют ионы  $\text{H}^+$ , образовавшиеся в результате протолиза (диссоциации) кислотных компонентов. Роль оснований-анионов тем выше, чем большей константой  $K_b$  (меньшей  $K_a$ ) они характеризуются (Воробьева, 1982). Активность гидроксогрупп, образующихся при протолизе анионов слабых органических кислот, таких, например, как производные фенолов и аминокислоты с  $\text{p}K_b \approx 4$ , определяется по уравнению:

$$(a_{\text{OH}^-})^{\text{An}^- - \tau} = \sqrt{K_{b11} \cdot a_{\text{An}^-}} = \sqrt{10^{-4.0} \cdot a_{\text{An}^-}},$$

где  $K_{b11} = 10^{-4.0}$  — средняя константа основности фенолов (см. табл. 1);  $a_{\text{An}^-}$  — активность аниона или аминокислоты.

Доля углерода фенолов, полифенолов и продуктов их гидролиза в общем углероде водорастворимых органических соединений подстилок подзолистых почв составляет около 60 % (Фролова, 1965). По нашим данным, количество водорастворимых ароматических оксикислот — производных фенолов в таежных почвах может достигать 0.1 ммоль/дм<sup>3</sup>. Сведения о содержании аминокислот в почвах весьма ограничены. Нарастание гидроморфизма приводит к резкому увеличению аминокислот в твердой фазе почвы (Зайдельман, 2003). По данным М. М. Умарова и И. В. Асеева (1971), максимальное содержание аминокислот главным образом свойственно верхним горизонтам болотных почв и составляет менее 0.1 ммоль/дм<sup>3</sup> в пересчете на глутаминовую кислоту. Ее доля среди всех аминокислот может достигать 90 % (Зайдельман, 2003). Однако вопрос, насколько можно переносить результаты изучения свободных аминокислот, выделенных из твердой фазы почвы при довольно жесткой обработке, на соединения, переходящие в КС1-вытяжку из органо-генных горизонтов, требует специального изучения.

Другой группой основных компонентов растворов КС1 являются анионы относительно сильных органических кислот ( $1 < \text{p}K_a < 7$ ). Активность гидроксогрупп в этом случае рассчитывали по уравнению (Ушакова, 1984):

$$(a_{\text{OH}^-})^{\text{An}^- - \tau} = \sqrt{K_b \cdot a_{\text{An}^-} + K_{\text{H}_2\text{O}}} = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_a} \cdot a_{\text{An}^-} - K_{\text{H}_2\text{O}}} \approx 10^{-7},$$

где  $K_b$  ( $K_a$ ) — константа основности (кислотности) соединения,  $a_{\text{An}^-}$  — активность соли.

Из уравнения видно, что анионы таких органических кислот, участвуя в реакции протолитиза, проявляют столь слабые свойства оснований, что не оказывают влияния на значение рН раствора. Таким образом, важнейшим источником компонентов, имеющих основные свойства, являются анионы соединений типа фенолов — феноляты.

Резюмируя сказанное, для органогенных горизонтов почв выделили зоны значений  $\text{pH}_{\text{KCl}}$ , в которых источниками активности протонов являются различные компоненты (рис. 15). Важнейшими компонентами, определяющими обменную кислотность, являются растворимые фульвокислоты и неспецифические кислоты, а в наиболее кислых образцах — ионы  $\text{Fe}^{3+}$ . Обобщение данных об органогенных горизонтах почв, различающихся по составу почвообразующих пород, степени выраженности оподзоленности, гидроморфизма, дернового процесса и зональной принадлежности, в целом не позволило выявить устойчивых специфических критериев (подзона, порода, степень увлажненности), определяющих преобладание того или иного кислотного компонента. Решающее значение имеет природа кислотных соединений, определяемая комплексом биоклиматических условий.

#### 4.2. МИНЕРАЛЬНЫЕ ГОРИЗОНТЫ ПОЧВ

Для оценки источников обменной кислотности в минеральных горизонтах почв было использовано 287 горизонтов шестидесяти пяти разрезов почв. Для подавляющего большинства (82 %) с учетом коэффициента вариации выполняется равенство  $\text{pH}^{\text{Al-T}} \approx \text{pH}^{\text{экс}}$  (см. рис. 14, Б). Это образцы почв, различающихся гранулометрическим составом, степенью выраженности дернового процесса, оподзоленностью и гидроморфизмом. Данные свидетельствуют, что обменную кислотность минеральных горизонтов почв определяют ионы алюминия (III) и его гидроксономеры. Полученные результаты подтверждают выводы В. А. Чернова (1947) о главном носителе обменной кислотности минеральных горизонтов почв.

Однако у 39-ти образцов минеральных горизонтов почв (15 % от общего их количества) расчетные и экспериментальные значения рН не тождественны; точки, соответствующие этим образцам, расположены выше выделенной зоны 1 (рис. 14, Б), и для них выполняется неравенство  $\text{pH}^{\text{Al-T}} > \text{pH}^{\text{экс}}$ . Для этих горизонтов, представляющих собой часть фактического материала, привели численные значения  $\text{pH}_{\text{KCl}}$  (табл. 21).

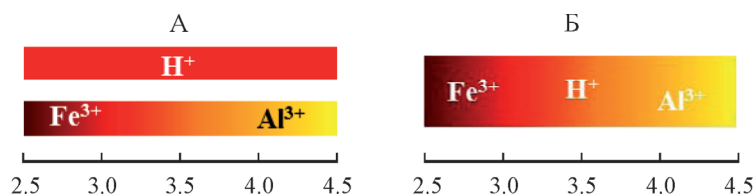


Рис. 15. Источники активности протонов, обуславливающих  $\text{pH}_{\text{KCl}}$  органогенных (А) и минеральных (Б) горизонтов почв.

Таблица 21

Экспериментальные значения рН<sub>KCl</sub> (рН) минеральных горизонтов почв

Подзона	Почва/Порода	Разрез	Горизонт (глубина)	рН <sup>экс</sup>	Источник	
Крайне-северная тайга	Гумусово-железистый подзол/П	374	A1A2 (2-10) <sup>a</sup>	3.00	Почвы Коми АССР, 1958	
		374	A2 (10-15) <sup>b</sup>	4.00		
		374	B (15-25) <sup>b</sup>	3.10		
	Иллювиально-гумусовый подзол/П	16	A2 (6-17) <sup>a</sup>	3.30	Беляев и др., 1965	
		56-01	A2g (6-12) <sup>b</sup>	3.34		
	Северная тайга	Глееподзолистая/С	56-01	B1 (35-60) <sup>b</sup>	3.59	Гл. 2
199-3			A2 (28-36) <sup>a</sup>	3.70	Почвы Печорского..., 1965	
Торфяно-подзолисто-глеевая иллювиально-гумусовая/П		161	Bh1 (25-30) <sup>a</sup>	4.10		Почвы Коми АССР, 1958
		363	A2 (20-25) <sup>a</sup>	3.70		
Торфянисто-подзолисто-глееватая иллювиально-гумусовая/П		57-01	A2g (9-16) <sup>b</sup>	3.30	Шамрикова и др., 2007	
		6	AhA2g (12-17) <sup>a</sup>	3.10		Почвы Печорского..., 1965
		3-П	Bh (30-40) <sup>a</sup>	3.30		
Средняя тайга	Типичная подзолистая/С	V10-94	A1A2h (5-7) <sup>a</sup>	3.30	Путеводитель..., 2002	
		V10-94	B3 (100-120) <sup>a</sup>	4.50		
		10-B-П	A2 <sub>1</sub> (4-12) <sup>a</sup>	3.60		
	Подзолистая поверхностно-глееватая/С	10-B-П	A2hg (5-6) <sup>a</sup>	3.40	Шамрикова и др., 2005а	
		11	El (7-16) <sup>b</sup>	3.00		Канев, 2001
	Подзолистая слабоглееватая/С	15	Elg (9-14) <sup>b</sup>	2.80		
		15	El(Bf)g (15-20) <sup>a</sup>	3.40		
		15	Elgf (20-28) <sup>b</sup>	3.50		
		15	ElBTg (30-38) <sup>b</sup>	3.40		
		15	BTg (40-50) <sup>b</sup>	3.20		
		15	BTg (52-60) <sup>b</sup>	3.20		
		15	BTg2 (60-70) <sup>b</sup>	3.20		
	15	BTg3 (90-100) <sup>a</sup>	3.50			
Подзолистая глубокоглееватая/С	13	El (5.5-11) <sup>b</sup>	3.40			



Таблица 21 (продолжение)

Подзона	Почва/Порода	Разрез	Горизонт (глубина)	pH <sup>экс</sup>	Источник
Южная тайга	Подзолистая глубокоглееватая/С	14С	Е1 (12-28) <sup>б</sup>	3.40	Материалы по почвам..., 1972
	Торфянисто-подзолисто-глееватая/С	70-В	А2g (10-15) <sup>а</sup>	3.30	
		39-ВС	А2g (13-18) <sup>а</sup>	3.40	
	Слабодерново-подзолистая/С	20	ВС (50-60) <sup>б</sup>	3.50	Почвы Коми АССР, 1958
		75	ВС (60-70) <sup>а</sup>	3.50	
		54-01	А2hg (16-25) <sup>в</sup>	3.25	Гл. 3
		8-В-П	Сg (120-130) <sup>а</sup>	4.30	Шамрикова и др., 2005а
		15	В2 (65-75) <sup>в</sup>	3.60	Процессы в целинных..., 1991
	Дерново-подзолистая/С	47-Р	В2 (60-70) <sup>в</sup>	3.50	Таежные почвы., 1985
		47-Р	В3 (90-100) <sup>в</sup>	3.60	
		47-Р	С (145-155) <sup>в</sup>	3.90	
69-Р		А1А2 (4-6) <sup>а</sup>	3.10		
69-Р		В2 (50-60) <sup>в</sup>	3.50		

Примечание. <sup>а</sup>, <sup>б</sup>, <sup>в</sup> — пояснения в тексте.

В указанных горизонтах «возможности»  $Al^{3+}$ , как кислоты по Бренстеду—Лоури, недостаточны для создания реальных значений  $pH_{KCl}$ , причем большее различие  $pH^{Al-T}$  и  $pH^{экс}$  свойственно образцам, имеющим значения  $pH$  2.8—3.2 (рис. 14, Б). Следовательно, существуют иные кислотные компоненты, определяющие значения  $pH_{KCl}$ . Таковым источником могут быть протоны, титруемые в растворах  $KCl$  при определении обменной кислотности и называемые «обменный водород (I)». В большей мере это относится к элювиальным горизонтам, в которые мигрируют различные органические кислоты. Рассчитали теоретические значения  $pH$ , определяемые присутствием в растворе собственно обменного водорода (I), найденного по методу Соколова ( $pH^{H-T}$ ):

$$pH^{H-T} = (-\lg a_{H_3O^+})^{H-T} = -\lg(c_{H^+} \cdot f),$$

где  $a_{H_3O^+}$  — активность ионов  $H^+$ ;  $c_{H^+}$  — концентрация иона в  $KCl$ -вытяжке (моль/л);  $f$  — коэффициент активности иона.

Оказалось, что при учете обменного водорода (I) образцы, для которых расчетное значение  $pH^{Al-T}$  выше экспериментального (табл. 21), разделились на три группы. Первая группа — образцы, в которых теоретические значения  $pH^{H-T} \approx pH^{экс}$  с учетом коэффициента вариации (в табл. 21 они помечены индексом <sup>а</sup>). Данный факт свидетельствует, что

реальные значения  $pH_{KCl}$  определяет обменный водород (I). Это преимущественно элювиальные по илу горизонты, характеризующиеся значениями  $pH_{KCl}$  3.0—3.7 и содержанием обменного водорода (I) до 3.0 ммоль/кг. Вторая группа — образцы, у которых не только  $pH^{Al-T}$ , но и  $pH^{H-T}$  превосходят  $pH^{экс}$  (в табл. 21 эти образцы помечены индексом <sup>6</sup>). В этих образцах экспериментальные значения  $pH_{KCl}$  определяют иные кислотные компоненты (не обменный алюминий (III) и не обменный водород (I)). Более сильной кислотой по сравнению с ионами алюминия (III) являются ионы железа (III) (см. табл. 1), а также карбоксильные группы органических кислот: малеиновой, салициловой, фумаровой, щавелевой, винной, лимонной, идентифицированные нами в органогенных горизонтах методом ГХ/МС (см. Гл. 3), а также наиболее сильнокислотные функциональные группы фульвокислот (Рязанов и др., 2001). Расчет активности ионов водорода, образующихся в результате обратимой диссоциации разбавленных растворов слабых кислот ( $HAn \leftrightarrow H^+ + An^-$ ), осуществляется по формуле (Ушакова, 1984):

$$a_{H_3O^+} = \sqrt{K_a \cdot a_{HAn}},$$

где  $K_a$  — константа кислотности кислоты,  $a_{HAn}$  — активность кислоты.

Однако суммарное содержание водорастворимых низкомолекулярных кислот в минеральных горизонтах подзолистых почв чрезвычайно мало, оно определяется порядком мкмоль/дм<sup>3</sup> (Van Hees et al., 1999, 2005), что дает меньшие значения  $a_{H_3O^+}$  по сравнению с  $Fe^{3+}$ . Помимо перечисленных кислотных компонентов среди катионов, экстрагируемых в заметных количествах из образцов почв раствором KCl и участвующих в кислотно-основных равновесиях, могут быть  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  и  $Mn^{2+}$ . Вместе с тем, как и в органогенных горизонтах, указанные ионы проявляют столь слабые свойства кислот, что практически не оказывают влияния на значение pH растворов.

Таким образом, можно предполагать, что в рассматриваемых минеральных горизонтах важнейшим кислотным компонентом являются ионы  $Fe^{3+}$ . Эти образцы характеризуются наиболее низкими значениями  $pH_{KCl}$  2.8—3.6, причем в этой группе отсутствуют образцы горизонтов почв южной тайги, а также образцы автоморфных почв средней тайги. По крайней мере, одной из причин более активного участия ионов железа в создании обменной кислотности почв северной тайги является накопление наиболее сильных алифатических оксикислот, мигрирующих вглубь профиля в условиях промывного водного режима и мобилизующих в раствор ионы железа.

В KCl-вытяжках минеральных горизонтов, кроме кислотных компонентов, присутствуют компоненты, обладающие основными свойствами. Одним из главных элементов в валовом содержании минеральных горизонтов почв является кремний (IV) (Забоева, 1975; Таежные почвы..., 1985; Почвы Европейского..., 1989; Канев, 2001). В почвах его соединения представлены в основном  $SiO_2$  и солями кремниевых кислот — силикатами и алюмосиликатами. Растворимость аморфного  $SiO_2$  в воде ( $SiO_2 + H_2O \leftrightarrow Si(OH)_4$ ) при pH 3.0 составляет 1.25 ммоль/дм<sup>3</sup>, при pH

5.0 — около 3.4 ммоль/дм<sup>3</sup>. Растворимость кварца в 10 раз ниже (Орлов, 1992). В растворе хлорида калия растворимость малорастворимых соединений кремния (IV) должна повышаться (солевой эффект). Ортокремневая кислота может быть также продуктом гидролиза некоторых минералов, например каолинита:  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 5\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{H}_4\text{SiO}_4 + 2\text{Al}(\text{OH})_3$  (Там же). Количество кремния (IV) в лизиметрических водах поверхностно-переувлажненных почв может быть сопоставимо с содержанием  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  (Говоренков, 1973; Пономарева, Сотникова, 1972; Шоба, 1978; Сотникова, 1984). Т. С. Зверева с соавторами (1997) также указывали на мобилизацию соединений кремния (IV) в кислых почвах с поверхностным типом увлажнения. Содержание  $\text{Si}^{4+}$  в лизиметрических водах минеральных горизонтов подзолистых почв Республики Коми в разные годы колеблется от 0.1 до 0.8 ммоль/дм<sup>3</sup> (Подзолистые почвы., 1980). Активность гидроксогрупп, образующихся при протоллизе аниона ортокремневой кислоты —  $\text{H}_3\text{SiO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{OH}^-$ , рассчитывается следующим образом (Ушакова, 1984):

$$(a_{\text{OH}^-})^{\text{H}_3\text{SiO}_4^-} = \sqrt{K_{b1} \cdot a_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-}} = \sqrt{10^{-4.1} \cdot a_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-}}$$

где  $K_{b1} = 10^{-4.1}$  — константа основности ортокремневой кислоты (Лурье, 1989).

Аналогичный расчет активности гидроксогрупп осуществляется для анионов слабых органических кислот с  $\text{p}K_b \approx 4$  (раздел 4.1). Однако в водных вытяжках органогенных и тем более минеральных горизонтов таежных почв содержание феноловых и аминокислот ниже, чем содержание кремневой кислоты. Следовательно, важнейшим основным компонентом вытяжек, обеспечивающих поступление в раствор гидроксогрупп при протоллизе, являются анионы  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ . Это предположение косвенно подтверждает следующий факт. В лизиметрических водах иллювиальных горизонтов отмечено максимальное количество кремния (IV) (Сотникова, 1984). Именно иллювиальные горизонты являются преобладающими в табл. 22 (10 из 13) и имеют значения  $\text{pH}^{\text{экс}} = 4.0\text{—}4.5$ . Вероятно, присутствующие в растворе анионы  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  компоненты частично нейтрализуют  $\text{H}^+$ , образовавшиеся в результате протоллиза кислотных компонентов. Меньшие значения  $\text{pH}^{\text{H-T}}$  по сравнению с  $\text{pH}^{\text{экс}}$  характерны и для третьей группы горизонтов, помеченных в табл. 21 индексом <sup>в</sup>. Это говорит о том, что в указанных образцах кислотные свойства водорода (I) выше, чем алюминия (III). Однако «контролируют» реальные значения  $\text{pH}$  вытяжек основные компоненты, вероятно  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ . Данная группа в основном представлена иллювиальными горизонтами, характеризующимися значениями  $\text{pH}_{\text{KCl}}$  3.3—4.0 и содержанием обменного водорода (I) до 11 ммоль/кг. Для минеральных горизонтов, так же как и для органогенных, выделили зоны значений  $\text{pH}$ , в которых источниками активности протонов, обуславливающих значения  $\text{pH}_{\text{KCl}}$ , являются те или иные компоненты (рис. 15).

Таким образом, итогом использования предложенной модели стало выделение зон значений  $\text{pH}$ , в пределах которых ведущим источником обменной кислотности является тот или иной компонент. В органоген-

Таблица 22

Экспериментальные значения  $pH_{KCl}$  ( $pH^{экс}$ ) минеральных горизонтов почв

Подзона тайги	Почва/ Порода	Разрез	Горизонт (глубина)	$pH^{экс}$	Источник
Крайне-северная	Иллювиально-гумусовый подзол/П	16	B2 (35-45)	4.1	Почвы Коми АССР, 1958
	Глеево-подзолистая/С	151-ПВ	A2g (8-18)	4.1	Беляев и др., 1965
		151-ПВ	B1 (20-30)	4.0	
Северная	Глеево-сильноподзолистая/С	83	B1 (15-20)	4.1	Почвы Коми АССР, 1958
		83	B2 (25-30)	4.1	
		83	B2 (40-50)	4.2	
	Торфянисто-подзолисто-глееватая/С	20	A2g (20-40)	4.1	Процессы в целинных..., 1991
		104	A2Bg (15-20)	4.3	
Средняя	Типичная подзолистая/С	104	B (20-40)	4.4	Путеводитель..., 2002
		V10-94	BA2 (45-60)	4.4	
Южная	Торфянисто-подзолисто-глееватая/С	255	BC (95-100)	4.4	Почвы Коми АССР, 1958
		254	Bg (55-60)	4.4	
		253	A2g (20-25)	4.5	

ных горизонтах почв со значениями  $pH_{KCl}$  ниже 3.2 роль ионов  $Al^{3+}$  как кислоты, согласно классическому химическому пониманию термина «кислотность» как способности быть донором протонов, ниже по сравнению с ионами  $Fe^{3+}$ . Важнейшим источником обменной кислотности являются неспецифические кислоты и растворимые фульвокислоты, природа которых определяется биохимическим составом растительных остатков и условиями их трансформации. Обменную кислотность минеральных горизонтов с  $pH_{KCl} < 4.5$  обуславливают ионы  $Al^{3+}$ . В наиболее кислых, чаще элювиальных, горизонтах почв северной и крайнесеверной подзон тайги различного генезиса и среднетаежных полугидроморфных суглинистых почв со значениями  $pH_{KCl} < 3.2$ , в которых состав биоты и особенности гидротермического режима способствуют образованию ароматических и наиболее сильных алифатических оксикислот, решающая роль принадлежит ионам  $Fe^{3+}$ . Существенное значение в кислотно-основных равновесиях иллювиальных горизонтов с  $pH_{KCl}$  4.0—4.5 может принадлежать ионам  $H_3SiO_4^-$ .

## ГЛАВА 5

### ПОКАЗАТЕЛИ КИСЛОТНОСТИ АВТОМОРФНЫХ СУГЛИНИСТЫХ ПОЧВ ТАЕЖНОЙ И ТУНДРОВОЙ ЗОН РЕСПУБЛИКИ КОМИ: ВАРЬИРОВАНИЕ, ПАРНЫЕ СВЯЗИ

Рассматривая изменчивость и взаимные зависимости показателей кислотности почв, невозможно не остановиться на связи почвы с составом и функционированием биоты. Уже в процессе формирования почвенно-растительного покрова осуществляется самое тесное взаимодействие почвы с биотическим компонентом, без которого невозможен сам процесс почвообразования. При этом свойства образующихся почв во многом определяются разнообразием и деятельностью живых организмов. В свою очередь, сформировавшиеся почвы с присущими им характеристиками, в том числе кислотностью, в значительной степени определяют состав биоты и являются важным условием ее существования и функционирования в пределах распространения данного почвенного таксона (Соколова и др., 2011).

Выявление варьирования и парных связей показателей кислотности выполняли, используя второй фрагмент базы данных (см. табл. 8), — сведения об основных генетических горизонтах автоморфных суглинистых почв тайги и тундры.

#### 5.1. ВАРЬИРОВАНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ

Оценка варьирования показателей кислотности почв необходима при проведении почвенно-химического мониторинга и инженерно-экологических изысканиях. В отечественной литературе большинство исследований по варьированию показателей кислотности касается суглинистых подзолистых почв таежной зоны центральных и северо-западных районов европейской части России (Абрамова, 1947; Забоева, 1975; Карпачевский, 1977; Строганова и др., 1979; Холопова, 1982; Соколова, 1993; Васенев, Таргульян, 1995; Коробова, 1996; Соколова и др., 1997, 2001; Самсонова, 2007). Результаты исследований зарубежных авторов в основном относятся к лесным почвам разных типов (Gerspiger, 1972; Griffiths et al., 1994; Prasolova et al., 2000; Seibert et al., 2007). По данным большинства источников, пространственное варьирование значений рН в верхних горизонтах подзолистых почв характеризуется значениями коэффициентов вариации ( $V$ ) в интервале 1—10 %. Гидролитическая и обменная кислотность в различных генетических горизонтах почв имеют

значения коэффициентов вариации, измеряемые десятками процентов и более (Абрамова, 1947; Карпачевский, 1977; Дмитриев, Самсонова, 1979; Строганова и др., 1979; Соколова, 1993; Соколова и др., 1997, 2001). Единые закономерности изменения степени неоднородности свойств почв с глубиной отсутствуют (Дмитриев, Самсонова, 1979; Самсонова, 2007).

Общее пространственное варьирование показателей почв определяется свойством объекта, аналитической ошибкой и размерами участка опробования. Последний фактор обычно отражает разное число учитываемых макронеоднородностей (Самсонова, 2007). Среди них наибольшую роль играют пестрота почвообразующих пород, микрорельеф, образованный под влиянием ветровалов (в лесных биогеоценозах), которые определяют пространственную изменчивость условий дренажа и пестроту растительного покрова. Парцеллярное строение биогеоценозов, даже на участках без выраженного микрорельефа, также вносит большой вклад в неоднородность почвенных свойств (Карпачевский, 1977). Тенденции к возрастанию неоднородности по мере увеличения почвенного ареала для различных свойств могут принципиально различаться (Дмитриев, Николаенко, 1996).

Наряду с пространственным варьированием показатели кислотности почв подвержены временной, в том числе и сезонной, изменчивости. Так, сезонные колебания значений рН суспензий почв, определенных в течение одного вегетационного периода, могут достигать двух единиц. Аналогичный разброс значений рН может наблюдаться в образцах, взятых в один и тот же срок, но в годы с разными погодно-климатическими условиями (Абрамова, 1947).

Соотношение размаха пространственного и временного варьирования показателей может изменяться в зависимости от особенностей почв и условий почвообразования конкретной территории. Так, варьирование обменной кислотности в лесных дерново-подзолистых почвах по сезонам года может превышать пространственную вариабельность, в то время как для содержания обменных катионов эти значения сопоставимы (Холопова, 1982). По мнению ряда авторов (Строганова и др., 1979; Коробова, 1996; Соколова и др., 2001), в лесных подзолистых почвах наиболее сильное влияние на изменчивость рН водной и солевой вытяжек оказывают климатические условия года наблюдений и меньшее — пространственное и сезонное варьирование.

Изучение изменчивости показателей кислотности почв северных регионов России проводилось в тундровой зоне Средней Сибири (Васильевская, 1980), Республике Коми, где большая часть исследований была приурочена к таежной зоне и в меньшей степени к тундровой (Русанова, 1970; Забоева, Русанова, 1972). Коэффициент вариации гидролитической кислотности в сильноподзолистых почвах составляет 27—63 %, в глееподзолистых почвах он существенно ниже и равен 17—18 %. Коэффициент вариации обменной кислотности в сильноподзолистых почвах равен 23—34 % (Забоева, Русанова, 1972). Пространственное варьирование рН лизиметрических вод тундровых почв Республики Коми характеризуется коэффициентом вариации 1—13 %, а изменение значений этого показателя в течение вегетационного периода —  $V < 10\%$  (Арчего-

ва, 1972). Подобные результаты получены для значений pH водных вытяжек тундровых почв Средней Сибири (Васильевская, 1980). Более сильное варьирование свойственно значениям pH вод, отобранных в одни и те же сроки в разные годы, — коэффициент вариации достигает 15 % (Арчегова, 1976; Биогеоценологические исследования..., 1979). Аналогичные выводы сделаны Джерспером для почв на мысе Барроу (Аляска) (Gersper, 1972; Соколова и др., 2001). Следовательно, в отдельные годы и в таежных, и в тундровых почвах временное варьирование показателей кислотности может быть выше пространственного.

Несмотря на наличие отдельных публикаций, для территории Республики Коми проблема варьирования показателей кислотности таежных и тундровых почв изучена недостаточно (Мажитова, Пастухов, 2009).

### *Результаты статистической обработки материалов базы*

Разрезы почв базы данных, которые использовали для оценки варьирования, расположены в пределах больших территорий таежной и тундровой зон. Полученные результаты характеризуют варьирование показателей на трех уровнях почвенного покрова в соответствии с принятой в почвоведении системой иерархических уровней: горизонт, тип (подтип), зона (подзона) (Воронин, 1979; Розанов, 1983) и отражают не только пространственное, но и временное варьирование показателей, поскольку пробоотбор образцов проведен в различные годы и месяцы полевых сезонов.

Результаты статистической обработки материалов, включенных в базу данных, свидетельствуют, что распределения значений исследованных показателей всех горизонтов почв не отличаются от нормального с вероятностью  $P = 0.98$  (табл. 23). Для распределений всех исследуемых признаков коэффициенты асимметрии и эксцесса оказались статистически незначимы. Величины критерия Бартлетта для каждого из показателей генетических горизонтов почв таежной и тундровой зон указывают на однородность дисперсий полученных выборок. Поэтому была возможность проводить сравнение показателей для разных почв и горизонтов по их средним арифметическим значениям. При выявлении достоверности различий между почвами и горизонтами учитывали погрешность, связанную с аналитической ошибкой. Оценка встречаемости значений pH водной и солевой вытяжек проведена по полигонам относительных частот (рис. 16).

*pH водной вытяжки.* В органогенных горизонтах средние значения pH водной вытяжки снижаются в ряду:  $P_A (5.29) > П (4.70) \geq T^{III} (4.68) > П^r (4.46)$ . Достоверные различия средних арифметических значений наблюдаются между группой органогенных горизонтов  $P_A$  и  $T^{III}$  почв и группой П и  $П^r$  почв ( $P = 95\%$ ). Внутри каждой из этих групп различия незначимы. Показатели варьирования ниже в дерново-подзолистых и глееподзолистых по сравнению с типичными подзолистыми и тундровыми поверхностно-глеевыми почвами. В первом случае разница между значениями лимитов составляет 1.2—1.3 ед. pH, межквартильный

Таблица 23

Результаты статистической обработки показателей кислотности почв

Показатель	Горизонт	n	$\mu$	$\Delta_{0.05}$	V	$x_{min}$	$x_{0.25}$	$x_{0.5}$	$x_{0.75}$	$x_{max}$
<i>Дерново-подзолистая почва, А0-А1А2-А2-В2</i>										
pH <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	A0	11	5.29	0.29	8	4.90	5.00	5.10	5.50	6.10
	A1A2	15	5.04	0.28	10	4.30	4.60	5.00	5.40	6.10
	A2	12	4.97	0.22	7	4.30	4.70	5.00	5.20	5.60
	B2	8	5.10	0.17	4	4.80	5.00	5.10	5.20	5.40
pH <sub>KCl</sub>	A0	12	4.46	0.33	10	3.70	4.20	4.50	4.70	5.40
	A1A2	15	4.03	0.29	13	3.10	3.70	4.00	4.40	5.00
	A2	13	3.87	0.13	6	3.60	3.80	3.80	4.00	4.40
H <sub>об</sub>	A0	9	24.96	8.53	4	10.00	18.10	21.60	31.20	46.90
	A1A2	10	45.23	12.30	38	21.60	33.80	42.50	51.30	82.00
	A2	11	31.97	7.90	37	16.20	23.10	34.00	49.90	50.20
	B2	8	22.30	6.40	32	11.00	18.50	23.20	26.80	32.00
H <sub>об</sub> <sup>+</sup>	A0	9	6.89	5.00	94	0.10	1.00	4.10	12.30	16.10
Al <sub>об</sub> <sup>3+</sup>	A0	9	21.00	9.89	61	6.00	8.90	17.00	32.10	39.00
H <sub>гуг</sub>	A0	8	305.63	132.10	51	105.10	222.20	269.90	426.30	524.00
	A1A2	7	139.43	41.12	32	63.20	127.50	136.40	155.90	210.40
	A2	8	70.50	18.63	32	51.30	55.50	61.90	76.80	108.10
	B2	5	71.40	18.11	20	50.10	63.90	75.80	80.30	87.20
Q <sub>гуг</sub>	A0	6	53.91	23.49	42	26.57	38.68	50.02	73.18	81.07
	A1A2	6	31.08	16.34	50	17.19	21.16	25.74	35.74	59.09
	A2	8	26.60	10.06	45	10.00	17.04	29.57	34.64	41.88
	B2	7	67.13	11.77	18	47.54	60.31	72.03	72.20	85.29
<i>Типичная подзолистая почва, А0-А2-В2</i>										
pH <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	A0	17	4.70	0.26	11	3.80	4.40	4.70	5.10	5.90
	A2	18	4.69	0.20	9	4.00	4.40	4.70	4.90	5.60
	B2	19	5.06	0.16	7	4.50	4.90	5.10	5.30	5.80
pH <sub>KCl</sub>	A0	22	4.03	0.24	14	3.00	3.60	4.10	4.40	5.20
	A2	24	3.84	0.18	11	3.10	3.50	3.90	4.10	4.70
	B2	23	3.87	0.14	8	3.50	3.70	3.80	4.00	4.50
H <sub>об</sub>	A0	15	55.93	15.90	51	9.00	34.10	52.90	72.50	114.00
	A2	19	56.00	14.91	55	10.20	33.30	46.90	79.50	119.40
	B2	18	51.83	15.86	62	12.00	29.30	37.20	69.30	122.90
H <sub>об</sub> <sup>+</sup>	A0	15	19.87	7.78	76	3.00	10.10	14.40	22.90	56.20
Al <sub>об</sub> <sup>3+</sup>	A0	15	30.28	8.41	56	6.00	18.00	25.20	47.80	57.10
H <sub>гуг</sub>	A0	15	636.60	154.54	44	105.00	465.20	708.10	820.50	1014.90
	A2	16	100.69	26.86	50	24.00	68.80	99.50	126.50	200.10
	B2	12	90.33	21.99	38	37.00	74.30	86.20	106.30	159.20
Q <sub>гуг</sub>	A0	10	31.50	7.50	33	19.26	23.95	29.31	36.23	54.05
	A2	12	21.06	006.33	47	8.68	11.95	19.58	27.46	40.17
	B2	4	54.35	15.15	18	43.01	48.84	54.76	60.24	64.94



Таблица 23 (продолжение)

Показатель	Горизонт	<i>n</i>	$\mu$	$\Delta_{0.05}$	<i>V</i>	$X_{min}$	$X_{0.25}$	$X_{0.5}$	$X_{0.75}$	$X_{max}$
<i>Глеепогзолистая почва, А0-А2g-В2</i>										
pH <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	A0	23	004.46	000.12	6	003.90	004.30	004.50	004.70	005.20
	A2g	26	004.50	000.17	9	003.70	004.30	004.50	004.80	005.50
	B2	21	004.72	000.16	8	004.00	004.60	004.80	005.00	005.30
pH <sub>KCl</sub>	A0	25	003.47	000.13	9	002.90	003.30	003.50	003.70	004.20
	A2g	27	003.61	000.12	9	003.00	003.40	003.60	003.80	004.20
	B2	25	003.98	000.09	5	003.60	003.90	004.00	004.10	004.40
<i>H</i> <sub>об</sub>	A0	18	61.73	009.83	32	25.10	47.00	61.90	76.30	91.90
	A2g	20	70.6	10.39	31	35.90	52.80	70.50	88.40	112.00
	B2	19	58.89	008.20	29	28.20	43.50	58.90	73.30	82.90
<i>H</i> <sub>об</sub> <sup>+</sup>	A0	18	19.56	008.37	80	003.00	006.80	17.20	24.30	53.00
	Al <sub>об</sub> <sup>3+</sup>	A0	18	41.56	12.43	56	11.00	27.80	35.00	56.20
<i>H</i> <sub>гуг</sub>	A0	11	660.91	109.81	24	410.20	565.90	693.20	713.50	948.20
	A2g	12	148.33	23.25	24	99.00	120.80	145.20	165.50	219.90
	B2	11	108.82	23.53	32	50.10	85.5	106.20	131.80	163.40
<i>Q</i> <sub>гуг</sub>	A0	10	20.03	005.40	38	006.32	15.61	21.58	25.50	30.50
	A2g	10	007.93	002.81	50	002.97	005.86	007.47	009.17	16.67
	B2	9	52.6	008.08	20	40.94	44.09	49.39	52.29	70.06
<i>Тундровая поверхностно-глеевая почва, А0-Г-В2</i>										
pH <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	A0	10	004.68	000.39	12	003.90	004.30	004.70	5.00	5.70
	G	15	005.27	000.21	7	004.50	005.00	005.30	5.50	5.90
	B2	10	005.28	000.37	11	004.40	004.90	005.20	5.50	6.40
pH <sub>KCl</sub>	A0	19	003.61	000.16	9	003.00	003.40	003.60	3.80	4.10
	G	22	003.72	000.15	9	003.20	003.60	003.70	3.90	4.40
<i>H</i> <sub>об</sub>	B2	12	004.13	000.25	10	003.50	003.90	004.00	4.40	4.80
	A0	12	63.42	19.38	48	11.10	49.50	61.50	88.30	114.20
	G	13	33.46	10.11	50	10.00	26.10	28.50	32.90	76.90
<i>H</i> <sub>об</sub> <sup>+</sup>	B2	9	27.89	12.50	58	002.00	12.30	28.80	38.20	49.10
	A0	12	14.33	007.59	83	001.00	003.80	12.50	23.20	33.00
Al <sub>об</sub> <sup>3+</sup>	A0	12	49.08	16.00	51	007.00	33.50	52.00	63.30	91.10
	<i>H</i> <sub>гуг</sub>	A0	19	476.80	119.80	52	133.00	349.50	528.10	602.80
<i>Q</i> <sub>гуг</sub>	G	18	79.96	11.49	29	39.20	62.30	85.10	98.30	115.90
	B2	11	79.73	24.98	46	17.00	59.90	92.30	102.20	138.50
	A0	9	31.07	10.85	45	11.39	19.83	35.65	39.24	56.19
G	G	11	20.80	007.82	56	008.42	12.36	16.82	28.04	42.72
	B2	9	53.99	008.60	19	40.94	47.43	51.69	60.87	70.06

Примечание. *H*<sub>об</sub>, *H*<sub>гуг</sub> — обменная, гидролитическая кислотность (ммоль/кг); *Q*<sub>гуг</sub> — степень насыщенности ППК по гидролитической кислотности (%); *n* — количество образцов;  $\mu$  — среднее арифметическое;  $\Delta_{0.05}$  — доверительный интервал; *V* — коэффициент вариации (%);  $X_{min}$ ,  $X_{0.25}$ ,  $X_{0.5}$ ,  $X_{0.75}$ ,  $X_{max}$  — соответственно минимальное значение, нижний квартиль, медиана, верхний квартиль, максимальное значение случайной величины в выборке.

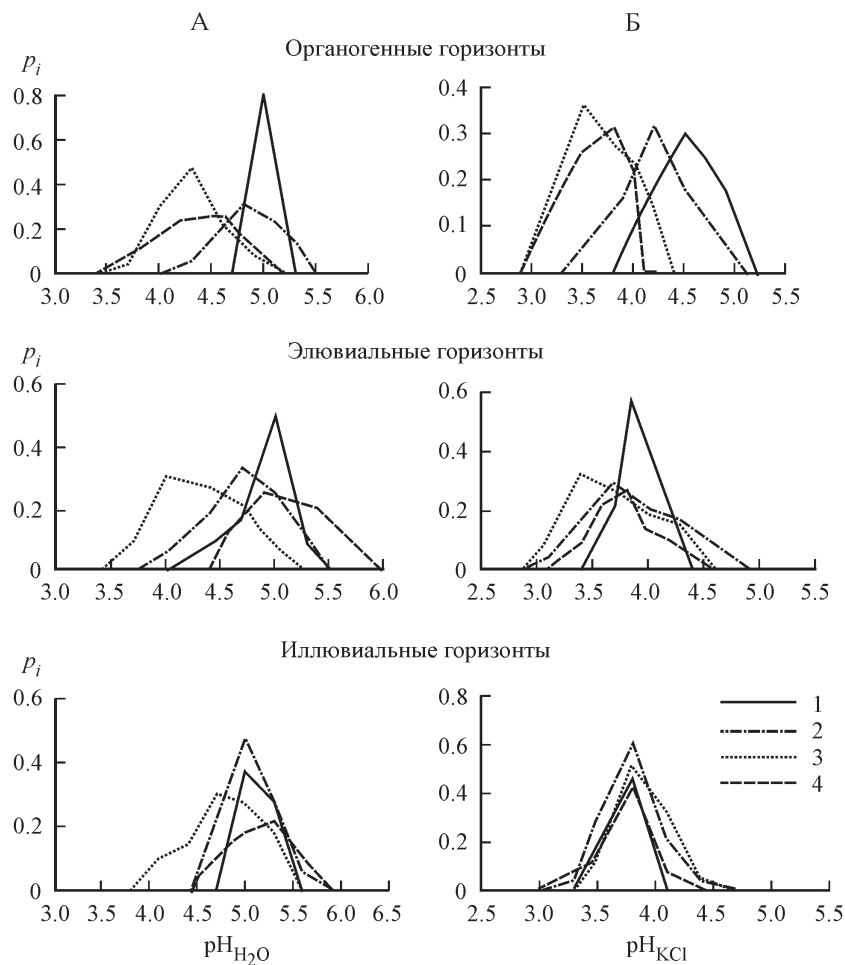


Рис. 16. Полигоны распределения относительных частот  $p_i$  по классам значений рН ( $x_i$ ).

А — рН<sub>Н<sub>2</sub>О</sub>, Б — рН<sub>КСl</sub> для дерново-подзолистых (1), типичных подзолистых (2) глееподзолистых (3), тундровых поверхностно-глеевых (4) почв.

размах равен 0.4—0.5 ед. рН, коэффициент вариации — 6—8 %, во втором случае эти значения равны соответственно 1.8—1.9 ед. рН, 0.7 ед. рН и 11—12 %.

Горизонт А1А2 дерново-подзолистой почвы имеет среднее значение рН водной вытяжки 5.04 и характеризуется самыми высокими в профиле показателями варьирования: разница между значениями лимитов составляет 1.8 ед. рН, межквартильный размах — 0.8 ед. рН, коэффициент вариации — 10 %. В элювиальных горизонтах наблюдается закономерное снижение рН водной вытяжки в ряду: П<sub>А</sub> (4.97) > П (4.69) > П<sub>Г</sub> (4.50). Достоверные различия выявляются только между горизонтами дерново-подзолистых и глееподзолистых почв. Минимальным варьированием характеризуется горизонт А2 (П<sub>А</sub>). Разница между значениями лимитов

и коэффициенты вариации составляют соответственно 1.3 ед. рН и 7 %. В типичных подзолистых и глееподзолистых почвах эти величины равны соответственно 1.6—1.8 ед. рН и 9 %. Межквартильный размах во всех почвах равен 0.5 ед. рН. Глеевые горизонты тундровой почвы имеют среднее значение рН водной вытяжки, равное 5.27, что выше, чем в горизонтах А2 любого из подтипов подзолистых почв. Вместе с тем достоверные различия выявляются только при сравнении горизонтов А2 (П) и А2 (П<sup>г</sup>).

Среднее значение рН водной вытяжки иллювиальных горизонтов глееподзолистых почв составляет 4.72, что значимо ниже по сравнению с горизонтами В2 остальных почв, где рН<sub>Н<sub>2</sub>О</sub> выше 5. Разница между значениями лимитов составляет 1.3—1.7 ед. рН, межквартильный размах равен 0.4—0.5 ед. рН, коэффициент вариации — 4—7 %. В целом варьирование рН<sub>Н<sub>2</sub>О</sub> в иллювиальных горизонтах всех подзолистых почв ниже, чем в вышележащей части профилей. В почвах тундровой зоны варьирование рН водной вытяжки значительно выше, разница между лимитами достигает 2 ед. рН, межквартильный размах — 0.6 ед. рН,  $V = 11\%$ .

*рН солевой вытяжки.* Значимая разница между рН солевой вытяжки почв разных зон и подзон свойственна только органогенным горизонтам, средние значения рН<sub>КСl</sub> снижаются в ряду: П<sub>А</sub> (4.46) > П (4.03) > Т<sup>тп</sup> (3.61) ≥ П<sup>г</sup> (3.47). При переходе от дерново-подзолистых к типичным подзолистым почвам рН снижается на 0.43 и далее к глееподзолистым — на 0.56 ед. рН. Значения рН<sub>КСl</sub> глееподзолистых и тундровых поверхностно-глеевых почв достоверно не различаются. Межквартильный размах всех почв составляет 0.4—0.5 ед. рН. Разница между значениями лимитов в П<sub>А</sub> и П почвах составляет 1.6—1.7 ед. рН,  $V = 10.5—13.7\%$ , а в П<sup>г</sup> и Т<sup>тп</sup> почвы — соответственно 1.1—1.2 ед. рН и 9 %. Среднее значение рН<sub>КСl</sub> горизонта А1А2 (П<sub>А</sub>) равно 4.03. Показатели варьирования рН солевой вытяжки, как и для рН водной вытяжки, данного горизонта самые высокие в профиле. Разница между величинами лимитов составляет 1.9 ед. рН, межквартильный размах — 0.7 ед. рН, коэффициент вариации — 13 %. В элювиальных горизонтах средние значения рН солевой вытяжки равны 3.6—3.9, минимальным варьированием характеризуется горизонт А2 (П<sub>А</sub>). Разница между величинами лимитов и коэффициент вариации составляют соответственно 0.8 ед. рН и 5.6 %. В почвах северной тайги и тундры эти величины равны 1.2 ед. рН и 9 %. Максимальные показатели варьирования свойственны элювиальным горизонтам среднетаежных почв — 1.6 ед. рН и 11.2 %. Межквартильный размах во всех почвах — около 0.5 ед. рН. Средние значения рН солевой вытяжки в горизонтах В2 3.8—4.1, варьирование рН<sub>КСl</sub> ниже по сравнению с элювиальной частью профиля. Разница между значениями лимитов составляет 0.8—1.3 ед. рН, межквартильный размах — около 0.5 ед. рН, коэффициент вариации — 5—9 %.

*Обменная кислотность.* Органогенные горизонты дерново-подзолистых почв характеризуются наименьшей обменной кислотностью (24.9 ммоль/кг). Зональная и подзональная принадлежность не влияет на ее значения в подстилках остальных почв (≈ 60 ммоль/кг). Наибольшим варьированием характеризуются типичные подзолистые и тундро-

вые поверхностно-глеевые почвы: межлимитный размах равен 105, межквартильный — 38 ммоль/кг, коэффициент вариации — 50 %. Более низкие показатели варьирования у дерново-подзолистых и глееподзолистых почв — соответственно 13—30, 60 ммоль/кг, 32—45 %. Средние значения обменного  $H^+$  в составе обменной кислотности в дерново-подзолистых почвах (8.88) достоверно ниже по сравнению с остальными почвами, значимо не различающимися между собой (14—20 ммоль/кг). Межлимитный размах наиболее существен в типичных подзолистых (53), несколько ниже в глееподзолистых (50), далее тундровые поверхностно-глеевые (32) и дерново-подзолистые (17 ммоль/кг). Межквартильный размах всех объектов близок 9—19 ммоль/кг, коэффициент вариации высок — 80—100 %. При общей тенденции к повышению средних значений обменного  $Al^{3+}$  (ммоль/кг):  $P_A$  (21.0) < П (30.3) < Пг (41.6) < Т<sup>III</sup> (49.1), достоверных различий между первыми двумя, а также вторыми двумя почвами не отмечено. Межлимитный размах также увеличивается в направлении с юга на север — соответственно 33, 49, 73 и 84 ммоль/кг, межквартильный размах отличается незначительно — 23—30 ммоль/кг, коэффициент вариации — 51—61 %.

В элювиальных горизонтах обменная кислотность повышается в ряду (ммоль/кг):  $P_A$  (32) < Т<sup>III</sup> (33.5) < П (56.0) < Пг (70.6). Значимых различий между элювиальными горизонтами дерново-подзолистых и тундровых поверхностно-глеевых, а также типичных подзолистых и глееподзолистых почв не обнаружено. Однако значения первой пары горизонтов почв значимо ниже значений второй. Межлимитный размах элювиальных горизонтов почв существенно отличается (ммоль/кг):  $P_A$  (34) < Пг (86)  $\approx$  Т<sup>III</sup> (87) < П (109.2). Коэффициенты вариации первых двух почв 32—37 %, вторых — 50—55 %. Межквартильный размах составляет 26—46 ммоль/кг.

Характер изменения обменной кислотности в илювиальных горизонтах аналогичен элювиальным, но разница выражена менее существенно (ммоль/кг):  $P_A$  (22.3) < Т<sup>III</sup> (27.8) < П (51.8) < Пг (58.9). Различия  $P_A$  и Т<sup>III</sup> значимы по сравнению с П и Пг. Наибольшим и наименьшим межлимитным размахом характеризуются почвы средней и южной подзоны тайги — 111 и 20 ммоль/кг соответственно. Аналогичная последовательность почв наблюдается при характеристике межквартильного размаха: 40,  $\approx$  30 и 8 ммоль/кг. Коэффициенты вариации близки у типичных подзолистых и тундровых почв  $\approx$  60 % и у дерново- и глееподзолистых — 32—37 %. В минеральных горизонтах типичной подзолистой почвы достаточно выражены различия между средними арифметическими значениями обменной кислотности и ее медианами. Возможно, это связано с максимальной широтной протяженностью среднетаежной подзоны и выраженной изменчивостью данного показателя в пределах таежной зоны, что обуславливает высокую вариабельность обменной кислотности в почвах. Максимальное варьирование обменной кислотности в большинстве почв отмечено в горизонтах В — предположительно вследствие неравномерного выщелачивания карбонатов из покровного суглинка на предыдущих стадиях развития почвенных профилей.

*Гидролитическая кислотность.* Наиболее высокие средние значения гидролитической кислотности свойственны органогенным горизонтам.

Средние значения снижаются в ряду (ммоль/кг):  $P^r$  (660.9) >  $P$  (636.6) >  $T^{III}$  (476.8) >  $P_A$  (305.6). Для первых двух почв ряда различия незначимы. Различные параметры варьирования обнаруживают разные тенденции вариабельности гидролитической кислотности в зависимости от зональной и подзональной принадлежности. Межлимитный размах составляет ряд (ммоль/кг):  $P$  (991) >  $T^{III}$  (767) >  $P^r$  (538) >  $P_A$  (419), межквартильный  $P$  (353) >  $T^{III}$  (253) >  $P_A$  (204) >  $P^r$  (148). Максимальные коэффициенты вариации у дерново-подзолистых и тундровых поверхностно-глеевых почв  $\approx 50\%$ , более низкие значения у типичных подзолистых (44%) и глееподзолистых (25%).

В горизонте A1A2 дерново-подзолистой почвы средние значения составляют 139.4 ммоль/кг. Межлимитный размах 147, межквартильный — 28 ммоль/кг, коэффициент вариации — 32%. В элювиальных горизонтах гидролитическая кислотность снижается в ряду (ммоль/кг):  $P^r$  (148.0) >  $P$  (100.7) >  $T^{III}$  (80.0) >  $P_A$  (70.5). Значимого различия между горизонтами A2 ( $P_A$ ) и G ( $T^{III}$ ) не отмечено, более низкие значения свойственны элювиальным горизонтам типичных подзолистых почв и еще достоверно более низкие — глееподзолистых. По значениям межлимитного и межквартильного размаха эти горизонты составляют ряд (ммоль/кг):  $P$  >  $P^r$  >  $T^{III}$  >  $P_A$  и соответственно равны 176, 122, 77 и 57 (лимиты), 58, 45, 36 и 21 (квартили). Коэффициенты вариации по убыванию составляют ряд, максимальной вариабельностью также характеризуются типичные подзолистые почвы (%):  $P$  (51) >  $P_A$  (32) >  $T^{III}$  (29) >  $P^r$  (26).

В иллювиальных горизонтах достоверные различия между почвами разных зон и подзон отсутствуют (средние значения варьируют в пределах 70—108 ммоль/кг). В пределах подзолистой зоны есть тенденция к повышению вариабельности с юга на север. Низким межлимитным и межквартильным размахом характеризуются иллювиальные горизонты почв южной подзоны тайги — соответственно 37 и 16, для северных регионов показатели варьирования выше:  $\approx 120$  и 32—46 ммоль/кг. Коэффициент вариации также минимален у дерново-подзолистых почв, ряд следующий (%):  $P_A$  (20) <  $P^r$  (32) <  $P$  (38) <  $T^{III}$  (46).

Полное сходство иллювиальных горизонтов всех изученных почв по статистическим показателям может быть объяснено палеогеографической историей данной территории. В то время, когда она вся до побережья была облесена, формировались сходные по всем показателям иллювиальные горизонты. При изменении климата, появлении разных зон и подзон эти горизонты проявили себя как наиболее консервативные, прежде всего из-за схождения их глинисто-минералогического состава, сложения, физических и физико-химических свойств (Александровский, 1983).

Для большинства показателей кислотности почв —  $pH_{H_2O}$ ,  $pH_{KCl}$  и  $H_{гид}$  (за исключением обменной кислотности) — максимальное их варьирование наблюдается в верхних горизонтах. Уменьшение варьирования показателей кислотно-основного состояния подзолистых почв с глубиной было отмечено ранее (Карпачевский, 1977; Холопова, 1982). Причиной тому, возможно, является функционирование биоты. Так, существенно различаются свойства почв в ризосфере и внеризосферном пространстве (Drever, 1994; Drever, Stillings, 1997; Gorban et al., 1998;

Arocena et al., 1999; Arocena, Glowa, 2006). Эти различия становятся особенно контрастными, если на корневых системах растений присутствуют эктомикоризные грибы. В частности, под насаждением ели обыкновенной почва в ризосфере характеризуется более высоким содержанием углерода органических соединений, более высоким содержанием и обменных оснований и обменной кислотности (Gorban et al., 1998). Концентрация низкомолекулярных органических кислот в растворе в ризосфере может на порядки превышать их концентрацию в растворе, получаемом из почвы вне ризосферы (Drever, 1994; Drever, Stillings, 1997).

*Степень насыщенности почвенного поглощающего комплекса основаниями, рассчитанная по гидролитической кислотности.* В органо-генных горизонтах средние значения изменяются в ряду (%):  $P_A$  (53.9) > П (31.5)  $\geq$   $T^{III}$  (31.1) >  $P^r$  (20.0). Значимые различия между тундровыми поверхностно-глеевыми и типичными подзолистыми почвами отсутствуют. Почвы средней и северной подзон тайги характеризуются минимальным варьированием всех показателей: межлимитный и межквартильный размах — соответственно 24—34 и 10 %, коэффициент вариации  $\approx$  35 %. Более высокая вариабельность свойственна тундровым (45, 19 и 45 %) и дерново-подзолистым почвам (соответственно 55, 35 и 42 %). В горизонте A1A2 ( $P_A$ ) среднее значение степени насыщенности составляет 31.1, межлимитный и межквартильный размах — соответственно 42 и 15, коэффициент вариации — 50 %.

Наиболее низкие средние значения степени насыщенности почвенного поглощающего комплекса основаниями присущи элювиальным горизонтам глееподзолистых почв (8 %). Элювиальные толщи остальных почв по средним значениям этого показателя значимо не различаются (21—27 %). Горизонты A2 глееподзолистых почв характеризуются низким межлимитным (14 %) и межквартильным (3 %) размахом. Эти показатели в элювиальных горизонтах всех остальных почв существенно выше, соответственно  $\approx$  33 и 17 %. Коэффициенты вариации элювиальных горизонтов всех почв близки — 45—56 %. Средние значения степени насыщенности иллювиальных горизонтов максимальны в дерново-подзолистых — 67, в остальных почвах значимо ниже — 50—54 %. Межлимитный и межквартильный размах типичных подзолистых и глееподзолистых составляет соответственно 24 и 10, дерново-подзолистых — 38 и 12, тундровых поверхностно-глеевых — 29 и 8 %. Коэффициент вариации всех иллювиальных горизонтов составляет 18—20 %.

### *Изменение кислотно-основных свойств почв по зонам и подзонам*

*pH водной и солевой вытяжек.* В почвах подзолистой зоны во всех горизонтах при продвижении с юга на север от дерново-подзолистых к глееподзолистым почвам выявлено отчетливое закономерное снижение значений pH водной и солевой вытяжек органо-генных горизонтов (рис. 16). Данный факт можно объяснить особенностями биологического круговорота  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  и  $K^+$ , участвующих в нейтрализации кислотных компонентов в почвах разных зон и подзон. Суммарное количество

этих элементов, ежегодно поступающих с растительным опадом на единицу площади, в средней и южной подзоне тайги в 2.5—3.5 раза выше, чем в северной подзоне тайги и в тундре (соответственно 52—56 и 15—20 кг/га) (Родин, Базилевич, 1965; Игнатенко и др., 1973; Подзолистые почвы., 1980).

Аналогичная закономерность изменения рН водных вытяжек при перемещении в пределах таежной зоны свойственна элювиальным горизонтам, но выражена в меньшей степени по сравнению с органогенными. В тундровых поверхностно-глеевых почвах в качестве элювиальных горизонтов рассматриваются верхние минеральные горизонты G, несколько обедненные илом. Эти горизонты характеризуются значительно более высокими средними значениями рН водной вытяжки (5.27) по сравнению с подзолистыми горизонтами типичных подзолистых (4.69) и глееподзолистых почв (4.50). Эту особенность можно объяснить совместным влиянием нескольких факторов.

Глеевые горизонты тундровых почв характеризуются отсутствием структуры и обладают очень малой пористостью — даже невысокое содержание влаги приводит к заполнению всех пор водой (Игнатенко, 1979). Аккумуляция влаги в этой части профиля объясняется наличием моховой подстилки, предохраняющей верхние слои от физического испарения, большой водоудерживающей способностью, низкой водопроницаемостью и преобладанием связанных форм влаги (Иванова, Полынцева, 1952; Полынцева, 1952; Арчегова, Забоева, 1974; Игнатенко, 1979; Кононенко, 1986). Эти факторы определяют застойный режим глеевых горизонтов (Кононенко, 1986; Атлас почв., 2010), а их тиксотропные свойства препятствуют нисходящей миграции весьма разбавленных почвенных растворов в течение всего теплого периода. Содержание углерода водорастворимых органических соединений, определяющих актуальную кислотность, в тундровых почвах в 2.0—2.5 (Арчегова, 1972), 4—5 раз (см. рис. 10) ниже по сравнению с почвами таежной зоны. Указанные особенности водного режима тундровых почв препятствуют выносу катионов, результатом чего может быть снижение актуальной кислотности. Повышению значений рН может способствовать и процесс восстановления  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ , свойственный глеевым горизонтам и сопровождающийся поглощением протонов в соответствии с реакцией:  $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + 1/4\text{O}_2 + 5/2 \text{H}_2\text{O}$  (Авдонькин, 2005). В результате  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$  повышается, а  $\text{pH}_{\text{KCl}}$  остаются низкими вследствие наличия обменного  $\text{Al}^{3+}$ .

Имея максимальные значения  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$  среди элювиальных горизонтов, G (Г<sup>III</sup>) по значениям  $\text{pH}_{\text{KCl}}$  достоверно не отличается от горизонтов A2 подзолистой зоны. Причины такого сочетания свойств могут, на наш взгляд, заключаться в следующем. По сравнению с органогенным слоем глеевые горизонты тундровых поверхностно-глеевых почв отличаются повышенными концентрациями  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  в лизиметрических водах (Арчегова, 1976). Относительно иллювиальных горизонтов в них отмечено увеличение содержания подвижных  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ , экстрагируемых раствором HCl с молярной концентрацией  $c = 0.2$  моль/дм<sup>3</sup> (метод Кирсанова), на фоне выноса валовых форм этих элементов (Арчегова, Забоева, 1974). Некоторые авторы (Иванова, Полынцева, 1952; Игнатенко, 1979) считают подобное распределение форм элементов результатом

восходящих криогенных миграций к фронту промерзания. Можно предполагать, что кислотно-основные свойства глеевых горизонтов обуславливаются не столько органическими соединениями, образующимися в подстилке, сколько минеральными компонентами. Возможно, в глеевых горизонтах присутствуют обменные сильнокислотные компоненты (например, соединения  $\text{Fe}^{3+}$ ), которые определяют низкое значение  $\text{pH}_{\text{KCl}}$  даже при их небольшом содержании (обменная кислотность низкая), но не переходят в жидкую фазу водной суспензии при определении pH водной вытяжки ( $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$  высокие). Зональная и подзональная принадлежность практически не влияет на значения pH иллювиальных горизонтов:  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$  4.7—5.1,  $\text{pH}_{\text{KCl}}$  3.5—3.9.

*Обменная и гидrolитическая кислотность.* В почвах подзолистой зоны во всех горизонтах при продвижении с юга на север от дерново-подзолистых почв к глееподзолистым наблюдается закономерное повышение обменной кислотности. Однако различия средних значений этого показателя в органогенных горизонтах почв южной тайги достоверно ниже этого показателя в почвах северных частей, которые между собой по этому показателю значимо не различаются. Не обнаруживается достоверных различий по значению обменной кислотности между горизонтами A2 ( $\text{П}_A$ ) и G ( $\text{T}^{\text{III}}$ ), а также между элювиальными горизонтами почв средней и северной подзон тайги. Вместе с тем в последнем случае наблюдается значимое превышение этого показателя над соответствующими значениями в горизонте A2 ( $\text{П}_A$ ) и G ( $\text{T}^{\text{III}}$ ). Иллювиальным горизонтам свойственны такие же закономерности, но выраженные менее ярко.

*Обменные  $\text{H}^+$  и  $\text{Al}^{3+}$ .* Содержание обменного  $\text{H}^+$  в органогенных горизонтах типичных подзолистых почв достоверно выше по сравнению с дерново-подзолистыми, различия в количестве обменного  $\text{Al}^{3+}$  в этих горизонтах отсутствуют. Следствием этого являются более высокие значения обменной кислотности и соответственно более низкие  $\text{pH}_{\text{KCl}}$ . Составление комплекса свойств ( $H_{\text{об}}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{pH}_{\text{KCl}}$ ) органогенных горизонтов глееподзолистых и тундровых поверхностно-глеевых почв свидетельствует о сходстве природы обменной кислотности, так как нет значимых различий ни по одному из рассматриваемых признаков. Сравнение свойств органогенных горизонтов типичных подзолистых почв с глееподзолистыми и тундровыми поверхностно-глеевыми выявило достоверное различие лишь для pH солевой вытяжки. Этот показатель для почв средней подзоны тайги значимо выше по сравнению с почвами северных регионов. Из этого можно заключить, что количество обменного  $\text{H}^+$  в органогенных горизонтах почв тундры, северной и средней тайги одинаково, но две последние почвы характеризуются наличием более сильнокислотных обменных функциональных групп. В подстилках дерново-подзолистых почв по сравнению с органогенными горизонтами глееподзолистых и тундровых поверхностно-глеевых достоверно ниже и содержание обменного  $\text{H}^+$ , и содержание обменного  $\text{Al}^{3+}$ , результатом чего является значительно более низкая обменная кислотность и более высокие значения  $\text{pH}_{\text{KCl}}$ .

Обменная кислотность в минеральных горизонтах со значениями  $\text{pH}_{\text{KCl}} < 4.5$  почв определяется  $\text{Al}^{3+}$ , находящимися преимущественно в межпакетных позициях лабильных минералов. Нами был оценен воз-



можный вклад гумусовых кислот в обменную кислотность элювиальных горизонтов. Содержание углерода органических соединений в горизонтах A2 (П<sub>A</sub>) и G (Т<sup>III</sup>) составляет 0.1—1.4, а в горизонтах A2 (П) и A2 (П<sup>r</sup>) — 0.4—3.0 % (Почвы Коми АССР, 1958; Почвы Печорского..., 1965; Забоева, 1975; Игнатенко, 1979; Генетические особенности, 1981; Продуктивность подзолистых..., 1989; Канев, 2001; Путеводитель..., 2002; Шамрикова и др., 2002, 2003а). Доля гумусовых кислот глеевых горизонтов тундровых почв составляет 40 % (Барановская, 1952), для горизонтов A2 таежных почв — 51—53 % (Забоева, Русанова, 1972). Содержание карбоксильных групп гумусовых кислот в подзолистых почвах составляет 5.5 моль/кг (Орлов, 1992). В результате гумусовые кислоты могут содержать 10—30 ммоль/кг почвы карбоксильных групп, что составляет 10—100 % обменной кислотности. В действительности вклад гумусовых кислот в обменную кислотность будет существенно ниже, так как определенная часть сорбционных центров кислот занята не Н<sup>+</sup>, а Са<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> и Al<sup>3+</sup>. Кроме того, в КСl-вытяжках (при их реальных значениях рН) существенная часть карбоксильных групп гуминовых и фульвокислот не диссоциирует, т. е. не отдает протон.

Связь между обменной кислотностью и содержанием углерода органических соединений в образцах элювиальных горизонтов почв характеризуется коэффициентом корреляции  $r = 0.83$  (рис. 17), при введении в выборку глеевых горизонтов коэффициент корреляции не меняется. Вместе с тем значения  $r$  для элювиальных горизонтов дерново-подзолистых, типичных подзолистых, глееподзолистых и тундровых поверхностно-глеевых почв соответственно составляют 0.62, 0.86, 0.76 и 0.37. Это свидетельствует о том, что в большей степени обменную кислотность определяет содержание органических соединений в горизонтах A2 (П) и A2 (П<sup>r</sup>). В горизонтах A2 (П<sub>A</sub>) и особенно G (Т<sup>III</sup>), имеющих низкую обменную кислотность, этот показатель зависит главным образом от природы органических соединений. Однако следует отметить, что в глеевых горизонтах возможна высокая погрешность определения углерода органических соединений, так как реально определяется окисляемость, а потому часть реагента расходуется на окисление недоокисленных соединений Fe и Mn.

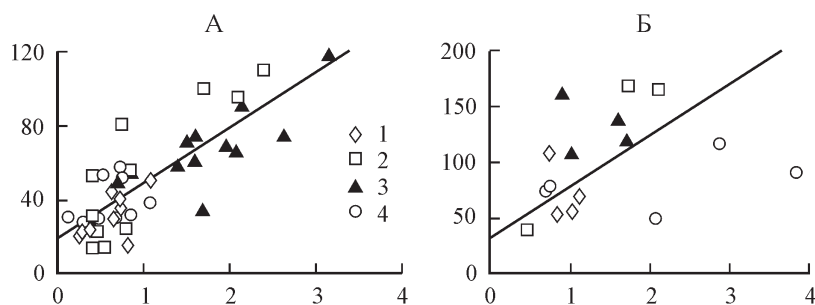


Рис. 17. Взаимосвязь содержания общего углерода ( $C_{\text{общ}}$ , %; ось абсцисс) и обменной (А) и гидролитической (Б) кислотности (ммоль/кг; ось ординат) для дерново-подзолистых (1), типичных подзолистых (2), глееподзолистых (3), тундровых поверхностно-глеевых (4) почв.

*Гидролитическая кислотность.* Гидролитическая кислотность в органо-генных горизонтах на порядок превышает обменную, в минеральных горизонтах — вдвое. Факторы, определяющие соотношение обменной и гидролитической кислотности почв, рассмотрены в Гл. 2. Коэффициент корреляции между содержанием углерода и гидролитической кислотностью в этих горизонтах таежной зоны равен 0.70, включение в выборку глеевых горизонтов снижает коэффициент корреляции до 0.26.

Таким образом, анализ обменной и гидролитической кислотности органо-генных горизонтов изучаемых почв выявил влияние широтной зональности на природу органических соединений, обуславливающих кислотность почв. Органо-генные горизонты дерново-подзолистых почв характеризуются минимальным количеством как слабо-, так и сильно-кислотных обменных компонентов. Органо-генные горизонты северной тайги и тундры не различаются по содержанию источников потенциальной кислотности разной силы. Подстилки средней тайги занимают промежуточное положение: количество сильнокислотных обменных компонентов соизмеримо с южной тайгой, слабокислотных центров — с северной тайгой и тундрой.

*Степень насыщенности почвенного поглощающего комплекса основаниями по гидролитической кислотности.* Элювиальные горизонты всех четырех групп почв характеризуются наименьшими значениями данного показателя — 8—27 %. В органо-генных горизонтах  $Q_{rug}$  несколько выше — 20—54 %. Иллювиальные горизонты наиболее насыщены — 54—67 %. В органо-генных горизонтах почв подзолистой зоны наблюдается значимое снижение степени насыщенности от южной тайги к северной, в элювиальных горизонтах снижение незначимо.

#### *Оценка сходства исследованных почв методом кластерного анализа*

По средним значениям показателей кислотности почв ( $pH_{H_2O}$ ,  $pH_{KCl}$ ,  $H_{об}$ ,  $H_{rug}$ ,  $Q_{rug}$ ) были построены дендрограммы сходства горизонтов и разрезов почв (рис. 18). Все горизонты четко разделились на три группы: органо-генные, элювиальные и иллювиальные. В пределах таежной зоны наиболее существенно различаются органо-генные горизонты. Это обуславливается тем, что от южной к северной подзоне в почвах значительно снижаются  $pH_{H_2O}$ ,  $pH_{KCl}$ , степень насыщенности почвенного поглощающего комплекса и повышаются обменная и гидролитическая кислотность. Широтная зональность влияет и на свойства элювиальных горизонтов почв таежной зоны. В направлении с юга на север выражено снижение  $pH_{H_2O}$  и некоторое увеличение обменной и гидролитической кислотности. Глеевый горизонт тундровых почв оказывается более близок к горизонтам A1A2 и A2 дерново-подзолистых почв. Эти горизонты значимо не различаются по значениям  $pH_{KCl}$ , обменной кислотности и степени насыщенности. По этим же показателям обнаруживаются сходство и элювиальные горизонты почв средней и северной подзон тайги. Указанные подгруппы значимо различаются между собой по зна-



тельностью значительную роль играют травянистые растения (Иванова, 1952; Канев, 2001). По мнению Л. Е. Родина и Н. И. Базилевич (1965), травы отличаются самым высоким содержанием химических элементов, прежде всего К, Са и Mg (8—10 %), мхи этими элементами существенно обеднены — менее 3 %. Кроме того, в дерново-подзолистых почвах минерализация органических остатков, в процессе которой освобождаются катионы, протекает наиболее активно.

## 5.2. ВЗАИМОСВЯЗИ РАЗЛИЧНЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ

Более глубокому пониманию природы кислотности почв и оптимизации системы ее показателей способствует поиск зависимостей между отдельными показателями (Соколова, 1993; Шамрикова, Соколова, 2013). Найденные взаимосвязи используют в качестве диагностических признаков для количественной оценки экологического состояния почв, степени устойчивости (кислотно-основной буферной способности).

### *Взаимосвязь между значениями pH водной и солевой суспензий*

Как правило,  $pH_{KCl} < pH_{H_2O}$  (Авдонькин, 2005), поскольку при одном и том же разбавлении в раствор KCl переходят не только водорастворимые, но и обменные кислотные компоненты. В органогенных горизонтах таковыми являются ионы  $H^+$ , вытесненные  $K^+$  из функциональных групп органических веществ, а также ионы  $Al^{3+}$  (и, возможно,  $Fe^{3+}$ ), которые, подвергаясь протолизу, способствуют дополнительному подкислению вытяжек; в минеральных горизонтах это преимущественно обменный  $Al^{3+}$  (Чернов, 1947).

В органогенных горизонтах подзолистых почв источником  $Al^{3+}$ , переходящего в KCl-вытяжку, являются алюмоорганические соединения (см. раздел 1.2). Диссоциации металлоорганических комплексных соединений в солевой вытяжке способствуют более низкие по сравнению  $pH_{H_2O}$  значения  $pH_{KCl}$ . По данным Д. В. Федорковского с соавторами (2005), в горизонте T1 (свежий моховой очес) торфянисто-подзолисто-глееватой почвы могут наблюдаться близкие значения этих показателей, что, вероятно, связано с переходом в раствор из растительного материала органических кислот, в равной мере растворимых как в водной, так и в солевой вытяжках. В нижележащих органогенных горизонтах T2 и H значения  $pH_{KCl} < pH_{H_2O}$ , так как в них возрастает роль собственно обменных  $H^+$  и  $Al^{3+}$ , что можно объяснить образованием гумусовых кислот с соответствующими функциональными группами.

В минеральных горизонтах понижение  $pH_{KCl}$  по сравнению с  $pH_{H_2O}$  связано с вытеснением из почвенного поглощающего комплекса преимущественно  $Al^{3+}$  и его гидроксокомплексов разной основности и в меньшей степени  $H^+$  (Чернов, 1947). Кроме того, появление  $Al^{3+}$  в

КСl-вытяжках при  $pH < 4.2$  может быть связано с растворением прослоек гидроксида  $Al^{3+}$  в почвенных хлоритах (Толпешта, Соколова, 2009), составляющих значительную долю илистой фракции элювиальных горизонтов подзолистых почв.

Изучение взаимосвязи между разными видами кислотности на образцах горизонтов подзолистых почв, различающихся гранулометрическим составом, степенью выраженности дернового процесса, оподзоленности и гидроморфизма, выявило, что соотношение  $pH_{KCl}$  и  $pH_{H_2O}$  для объединенного массива органогенных и минеральных горизонтов характеризуется коэффициентом корреляции  $r = 0.89$  ( $P = 0.95$ ) (Авдолькин, 2005). Снижение  $pH$  при переходе от  $pH_{H_2O}$  к  $pH_{KCl}$  в разных почвах и горизонтах происходит неодинаково, так как степень снижения определяет природа кислотных компонентов. В почвах, имеющих кислую реакцию, разница в значениях  $pH$  тем выше, чем кислее почва (Соколова, 1993). В подзолистых альфегумусовых почвах Чехии коэффициент корреляции между  $pH_{H_2O}$  и  $pH_{KCl}$  органогенных горизонтов составляет 0.75, минеральных — 0.82 ( $P = 0.95$ ) (Boruvka et al., 2005).

*Органогенные горизонты.* Во всех почвах и горизонтах  $pH_{H_2O} > pH_{KCl}$ . Вся совокупность горизонтов характеризуется тесной прямой линейной корреляцией между указанными показателями (рис. 19), что можно объяснить прежде всего закономерностями процессов катионного обмена. Содержание любого катиона в обменной форме при прочих равных условиях возрастает с увеличением его концентрации в равновесном растворе (Орлов, 1992). Поскольку в данном случае  $H^+$  вытесняется  $K^+$ , можно ожидать линейную зависимость между концентрацией  $H^+$  в растворе и в почвенном поглощающем комплексе. При этом тангенс угла наклона в некоторой мере отражает селективность почвы по отношению к  $H^+$  по сравнению с  $K^+$ . В этом случае близость тангенса угла наклона к единице свидетельствует о равной селективности органогенных горизонтов к  $K^+$  и  $H^+$ .

Наиболее высокие коэффициенты корреляции между  $pH_{H_2O}$  и  $pH_{KCl}$  наблюдаются в дерново-подзолистых и типичных подзолистых почвах (0.91 и 0.84 соответственно). Можно предполагать, что в КSl-вытяжках из органогенных горизонтов дерново-подзолистых почв растворяются соединения, которые переходят в водные вытяжки и дополнительно в эту вытяжку вытесняются обменные кислотные компоненты. Среднее значение  $pH_{KCl}$  этих объектов равно 4.46 (Шамрикова и др., 2011б). В типичных подзолистых почвах, возможно, не все органические соединения, которые перешли в водную вытяжку, вытеснялись в солевую, так как при среднем значении  $pH_{KCl}$  4.03 их растворимость может снижаться (Макаров, Недбаев, 1994, Кислотные осадки., 1999). Роль  $Al^{3+}$  в понижении  $pH_{KCl}$  в типичных подзолистых и особенно в дерново-подзолистых почвах по сравнению с водной вытяжкой (но не в создании обменной кислотности по Соколову), вероятно, невелика (см. раздел 4.1). Основная форма  $Al^{3+}$  в вытяжках из подстилок — комплексные Al-органические соединения. В интервале значений  $pH$  4—5 наибольшая доля  $Al^{3+}$  в общем его содержании представлена комплексами с щавелевой, салициловой (Van Hees, Lundstrom, 2000; Tani et al., 2001), а также с фульвокислотами (Argen, Jacks, 1991). Таким образом,

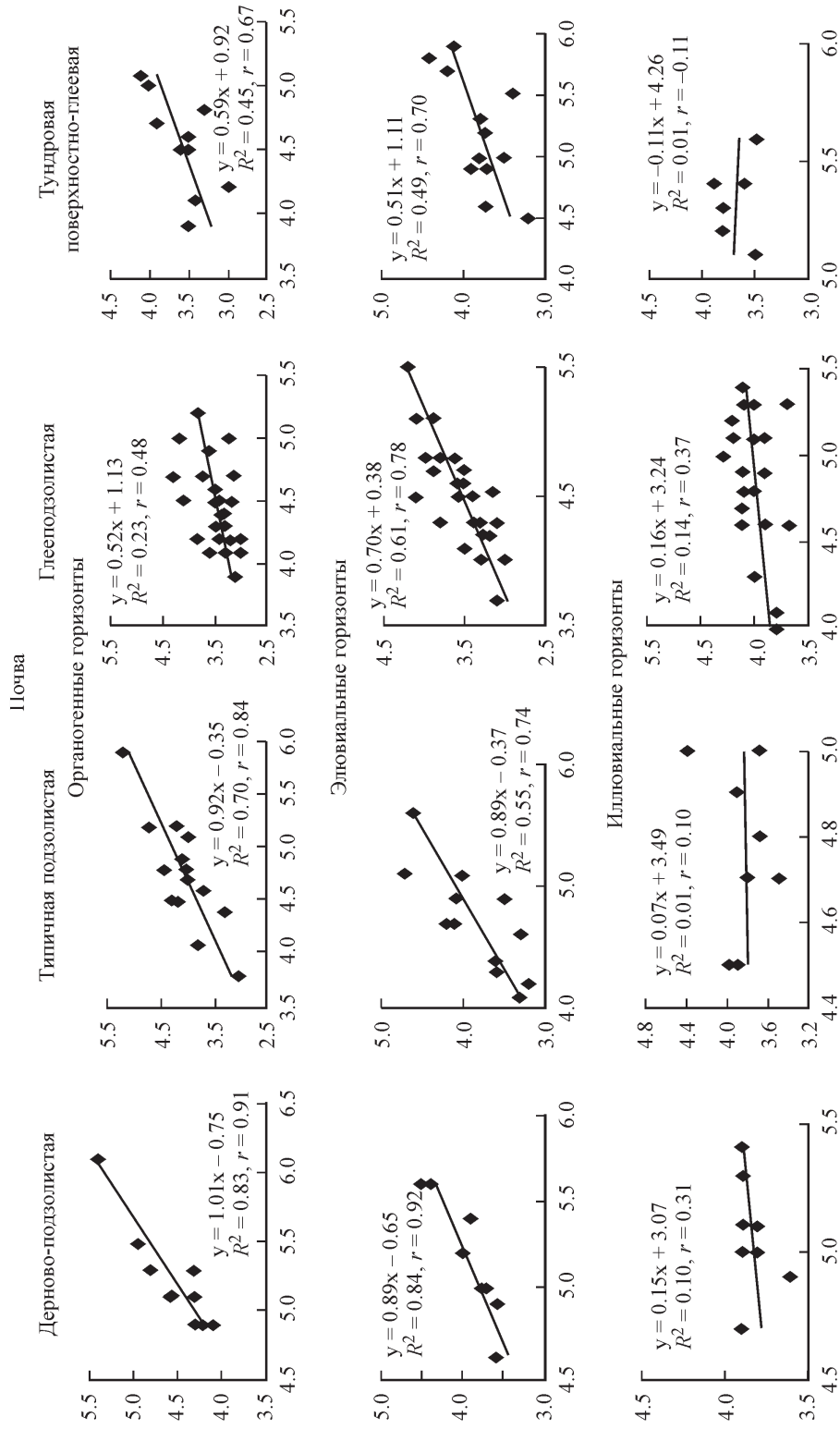


Рис. 19. Взаимосвязи значений рН<sub>Н<sub>2</sub>О</sub> (ось абсцисс) и рН<sub>КCl</sub> (ось ординат).

Таблица 24

Показатели взаимосвязей значений  $pH_{H_2O}$  и  $pH_{KCl}$  почв

Горизонты	Почва			
	дерново-подзолистая	типичная подзолистая	глееподзолистая	тундровая поверхностно-глеевая
Органо-генные	$pH_{KCl} = 1.01pH_{H_2O} - 0.75$ $R^2 = 0.83,$ $r = 0.91$	$pH_{KCl} = 0.92pH_{H_2O} - 0.35$ $R^2 = 0.70,$ $r = 0.84$	$pH_{KCl} = 0.52pH_{H_2O} + 1.13$ $R^2 = 0.23,$ $r = 0.48$	$pH_{KCl} = 0.59pH_{H_2O} + 0.92$ $R^2 = 0.45,$ $r = 0.67$
	$pH_{KCl} = 0.97pH_{H_2O} - 0.56,$ $R^2 = 0.76, r = 0.87$		$pH_{KCl} = 0.53pH_{H_2O} + 1.01,$ $R^2 = 0.29, r = 0.54$	
	$pH_{KCl} = 0.98pH_{H_2O} - 0.80, R^2 = 0.65, r = 0.81$			
Элювиальные	$pH_{KCl} = 0.89pH_{H_2O} - 0.65$ $R^2 = 0.84,$ $r = 0.92$	$pH_{KCl} = 0.89pH_{H_2O} - 0.37$ $R^2 = 0.55,$ $r = 0.74$	$pH_{KCl} = 0.70pH_{H_2O} + 0.38$ $R^2 = 0.61,$ $r = 0.78$	$pH_{KCl} = 0.51pH_{H_2O} + 1.11$ $R^2 = 0.49,$ $r = 0.70$
	$pH_{KCl} = 0.57pH_{H_2O} + 0.92, R^2 = 0.58, r = 0.75$		$pH_{KCl} = 0.68pH_{H_2O} + 0.49, R^2 = 0.58, r = 0.76$	
	$pH_{KCl} = 0.98pH_{H_2O} - 0.80, R^2 = 0.65, r = 0.81$			
Иллювиальные	$R^2 = 0.10,$ $r = 0.31^*$	$R^2 = 0.01,$ $r = 0.10^*$	$R^2 = 0.14,$ $r = 0.37^*$	$R^2 = 0.01,$ $r = -0.11^*$
	$R^2 = 0.00, r = -0.04^*$			

\* Здесь и в табл. 25, 26: не значим при  $P = 0.95$ .

ионы  $Al^{3+}$  оказываются не способными к протолизу с образованием  $H^+$ . Ионы  $K^+$  лишь в небольшой степени вытесняют  $Al^{3+}$  (вероятно,  $Fe^{3+}$ ) из функциональных групп органических соединений (Harrov, Thomas, 1984).

При переходе от  $P_A$  и  $P$  к  $P^r$  и  $T^{III}$  почвам зависимость между значениями  $pH_{H_2O}$  и  $pH_{KCl}$  остается прямой и формально может быть аппроксимирована линейным уравнением регрессии. Однако коэффициенты корреляции между этими показателями резко снижаются от первой пары почв ко второй. Тангенсы углов наклона прямых уменьшаются от 0.9—1.0 до ~0.5 (табл. 24). Выявленные различия между почвами южной и средней подзоны тайги, а также северной тайги и тундры, касающиеся как  $pH_{H_2O}$  и  $pH_{KCl}$ , так и связей между ними, объясняются разницей биоклиматических условий, определяющих параметры биологического круговорота.  $P_A$  и  $P$  почвы по сравнению  $P^r$  и  $T^{III}$  характеризуется значительно большим количеством основных катионов ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ ), вовлекаемых в биологический круговорот (Родин, Базилевич,

1965; Игнатенко и др., 1973; Забоева, 1975; Подзолистые почвы., 1980) и принимающих участие в нейтрализации органических кислот. Поэтому содержание обменного  $H^+$ , вытесняемого в солевую вытяжку из органо-генных горизонтов, в дерново-подзолистых и типичных подзолистых почвах невелико. Следовательно, значения  $pH_{KCl}$  в них выше, чем в органо-генных горизонтах глееподзолистых и тундровых подзолисто-глее-вых почв (см. раздел 5.1). Ионы  $Al^{3+}$  в  $KCl$ -вытяжке присутствуют в незначительных количествах, обеспечивая лишь небольшое снижение  $pH_{KCl}$  за счет протолита. В органо-генных горизонтах более кислых почв северной подзоны тайги и тундры содержится гораздо меньше основных катионов (Родин, Базилевич, 1965; Игнатенко и др., 1973; Подзоли-стые почвы., 1980). Кроме того, эти почвы по сравнению с типичными подзолистыми содержат более сильные низкомолекулярные водораство-римые органические кислоты (см. рис. 10). В результате в солевую вы-тяжку переходит существенно больше обменного  $H^+$ , что обеспечивает снижение  $pH_{KCl}$  (см. раздел 5.1).

Согласно В. Ulrich (1983) и Л. А. Воробьевой (1998), значение  $pH$ , при котором в почвенном растворе появляются ионы алюминия, равно 4.2, ионы железа — 3.2. На графиках для значительной части точек, принад-лежащих в основном глееподзолистым и тундровым поверхностно-глее-вым почвам (рис. 19), значения  $pH_{KCl}$  ниже критических для подвижно-сти  $Al^{3+}$ , а для отдельных точек и  $Fe^{3+}$  значений  $pH$ . В этих образцах  $Al^{3+}$  и  $Fe^{3+}$  освобождаются из комплексных соединений с органически-ми лигандами и переходят в раствор, где вступают в реакцию протолита с образованием  $H^+$ . Таким образом, «пусковым механизмом» различий между дерново-подзолистыми и типичными подзолистыми почвами, а также глееподзолистыми и тундровыми поверхностно-глеевыми почва-ми является разное количество и источники  $H^+$ , вытесняемых  $K^+$  в со-левую вытяжку, а также разная кислотная сила соединений, переходя-щих в соответствующие вытяжки.

Справедливость этих рассуждений подтверждается данными И. И. Тол-пешты и Т. А. Соколовой (2009). Содержание  $Al^{3+}$  в органо-генных гори-зонтах автоморфных подзолистых почв, определенного непосредствен-но в  $KCl$ -вытяжке методом ИСР, на один-три порядка ниже по сравне-нию с полугидроморфными, более кислыми почвами. Вероятно, в глее-подзолистых и тундровых поверхностно-глеевых почвах имеет место два механизма перехода  $Al^{3+}$  в солевую вытяжку. Первый — это кати-онный обмен, второй — освобождение ионов алюминия из алюмоорга-нических комплексных соединений. Наличие второго механизма приво-дит к снижению корреляции между  $pH_{H_2O}$  и  $pH_{KCl}$  в глееподзолистых и тундровых поверхностно-глеевых почвах по сравнению с дерново-под-золистыми и типичными подзолистыми. При такой постановке пробле-мы вновь встает вопрос, насколько  $Al^{3+}$ , вытесняемый в  $KCl$ -вытяжку из органо-генных горизонтов почв северной подзоны тайги и тундры, можно называть обменным? Очевидно, этот вопрос требует дополни-тельного исследования и обсуждения.

*Элювиальные горизонты.* В элювиальных горизонтах всех исследо-ванных почв, так же как и в органо-генных, между  $pH_{H_2O}$  и  $pH_{KCl}$  выяв-ляется прямая линейная корреляция (табл. 24), поскольку эта зависи-



мость в значительной мере контролируется реакцией катионного обмена. При этом значения  $pH_{H_2O}$  и  $pH_{KCl}$  элювиальных горизонтов дерново-подзолистых почв ниже, чем в органогенных, в типичных подзолистых и глееподзолистых почвах — примерно такие же, а в тундровых поверхностно-глеевых почвах несколько выше (см. раздел 5.1). Эту особенность тундровых почв можно связать частично с условиями затрудненного дренажа, а частично с развитием восстановительных процессов в горизонтах G, которые могут сопровождаться поглощением протонов.

В минеральных горизонтах главным источником обменной кислотности являются ионы  $Al^{3+}$ , а также гидроксомомеры и гидроксополимеры Al разной основности и соответственно с разного заряда. Эти ионы вытесняются  $K^+$  в раствор KCl и, вступая в реакцию протолиза, становятся источником протонов. В исследованных почвах, имеющих значения pH в интервале от  $\approx 4.5$  до 6.0, при взаимодействии с раствором KCl в действительности имеет место не парный обмен ( $K^+ \leftrightarrow Al^{3+}$ ), а обмен с участием трех и более моно- и поликатионов разного заряда. Роль обменного  $H^+$  в элювиальных горизонтах невелика, хотя полностью исключать ее нельзя, так как в этих горизонтах содержится определенное количество гумусовых кислот, на функциональных группах которых может присутствовать обменный  $H^+$ .

При рассмотрении связей между  $pH_{H_2O}$  и  $pH_{KCl}$  элювиальных горизонтов почв можно ожидать растворения некоторых алюмосодержащих компонентов в солевой вытяжке. Особенно это касается глееподзолистых почв. При значениях  $pH_{KCl}$  в почвах (3.6—4.4 в дерново-подзолистых, 3.1—4.7 в типичных подзолистых, 3.0—4.4 в глееподзолистых и тундровых поверхностно-глеевых почвах), возможно, происходит частичное растворение прослоек гидроксида  $Al^{3+}$  почвенных хлоритов, составляющих значительную часть тонких фракций в элювиальных горизонтах этих почв (Арчегова, Забоева, 1974; Подзолистые почвы..., 1980). Именно процессом растворения алюмосодержащих соединений можно объяснить снижение коэффициентов корреляции между  $pH_{H_2O}$  и  $pH_{KCl}$  при переходе от дерново-подзолистых (0.92) к остальным (0.70—0.78) почвам, имеющим существенно более кислую реакцию в солевой вытяжке.

*Иллювиальные горизонты.* В горизонтах исследованных почв связь между  $pH_{H_2O}$  и  $pH_{KCl}$  отсутствует как для отдельных почв, так и для выборки в целом (табл. 24). Очевидно, во всех почвах источники кислотности в водных и солевых вытяжках различны. Значения  $pH_{KCl}$  определяются наличием в почвенном поглощающем комплексе гидроксокомплексов  $Al^{3+}$ , так как в составе обменной кислотности преобладает именно этот ион. Источником  $pH_{H_2O}$  могут быть угольная кислота, органические кислоты и  $Al^{3+}$ . Однако содержание органических кислот и ионов  $Fe^{3+}$  в водных вытяжках из подзолистых почв средней подзоны тайги в 20—40 раз ниже по сравнению с органогенными горизонтами, а потому их участие незначительно (Шамрикова и др., 2002). Отсутствие связи между показателями также можно объяснить, исходя из общетеоретических принципов, сформулированных Ю. Одумом (1975). Развитие природных систем сопровождается усложнением, усилением и увеличением числа связей между компонентами системы и соответственно между показателями. Придерживаясь этой точки зрения, можно рассматри-

вать иллювиальные горизонты как наименее преобразованные процессами почвообразования. Следовательно, эти горизонты находятся на более ранних стадиях развития почвенной системы. Меньшая степень их трансформации почвенными процессами проявляется в отсутствии или пониженном содержании компонентов, являющихся прямым продуктом почвообразования и определяющих наличие связей между  $pH_{H_2O}$  и  $pH_{KCl}$  в вышележащих горизонтах. К таким компонентам относятся органические и Al-органические соединения, а также минералы группы почвенных хлоритов.

*Взаимосвязь между активностью  $H^+$  в KCl-вытяжках, рассчитанной с учетом разбавления по  $pH_{KCl}$  в молях на единицу массы, и обменной кислотностью*

При сопоставлении этих двух показателей используется один и тот же реагент (раствор KCl с молярной концентрацией  $c = 1$  моль/дм<sup>3</sup>) и одинаковое соотношение «почва : раствор». Значения  $a(H^+)_{KCl}$  соответствуют концентрации протонов в диссоциированном состоянии при том равновесном значении pH, которое устанавливается в вытяжке KCl. Поэтому данные кислотные компоненты в KCl-вытяжке можно рассматривать как наиболее сильнокислотные. По этой причине первый показатель в большинстве случаев существенно ниже второго (см. раздел 1.2).

В органогенных горизонтах высокие значения обменной кислотности по сравнению с активностью протонов в KCl-вытяжках связаны с титрованием органических кислот и  $Al^{3+}$ , освободившихся в процессе диссоциации алюмоорганических комплексов. При этом происходит последовательное повышение основности растворенных гидроксокомплексов  $Al^{3+}$  и, возможно,  $Fe^{3+}$  (Ritchie, Posner, 1982). В этих горизонтах только небольшая часть  $Al^{3+}$ , связанного с органическим веществом, переходит в KCl-вытяжку (Hargrov, Thomas, 1984). В минеральных горизонтах превышение обменной кислотности над  $a(H^+)_{KCl}$  вызвано присутствием в KCl-вытяжках  $Al^{3+}$  (возможно,  $Fe^{3+}$ ) и их гидроксокомплексов, основность которых также повышается в процессе титрования основанием. Поэтому зависимость буферной способности KCl-вытяжек минеральных горизонтов почв средней тайги от кислотности (Шамрикова и др., 2002) близка к взаимосвязи растворимости  $Al(OH)_3$  и значений pH (Орлов, 1992). По данным А. А. Авдоськина (2005), коэффициент корреляции между активностью, рассчитанной по  $pH_{KCl}$ , и экспериментально определенной обменной кислотностью равен 0.88. При этом доля  $H^+$  в исходной KCl-вытяжке в общем количестве компонентов, титруемых до pH 8.2, невелика. Аналогичные данные получены для основных генетических горизонтов торфянисто-подзолисто-глеевой суглинистой почвы южной тайги (Федорковский и др., 2005).

В данной работе расчет средней доли  $H^+$  в исходной KCl-вытяжке от общего количества кислотных компонентов, титруемых до pH 8.2, производили следующим образом. Сначала определяли долю в каждом

отдельно взятом горизонте почвенного профиля, затем рассчитывали среднее значение этого показателя для того или иного горизонта почв разных зон (подзон).

*Органогенные горизонты.* Доля  $H^+$  в исходной KCl-вытяжке от общего количества кислотных компонентов, титруемых до pH 8.2, минимальна в дерново-подзолистых почвах (4 %); в типичных подзолистых, тундровых поверхностно-глеевых и глееподзолистых она повышается (до 9 и 19 % соответственно). Эти данные свидетельствуют о закономерном повышении содержания растворимых сильнокислотных обменных компонентов в органогенных горизонтах автоморфных суглинистых почв в пределах таежной зоны с юга на север.

В органогенных горизонтах дерново-подзолистых почв связь между обменной кислотностью и активностью протонов в KCl-вытяжках отсутствует (табл. 25). Очевидно, в этих почвах обменная кислотность представлена почти исключительно слабокислотными компонентами с  $pK_a$  от ~ 4.46 (среднее значение  $pH_{KCl}$ ; см. раздел 5.1). Таковыми могут быть, например, карбоксильные и спиртовые функциональные группы растворимых фульвокислот и низкомолекулярных органических кислот, а также частица  $Al(OH)_2^+$ . Данные компоненты при значении pH солевой вытяжки находятся в недиссоциированном состоянии, при определении обменной кислотности в процессе титрования депротонируются.

Более сильнокислотные обменные компоненты в этих почвах, по всей вероятности, нейтрализованы основными катионами, что объясняется особенностями биологического круговорота в связи с наличием травянистой растительности (Иванова, 1952; Канев, 2001). Количество новообразованных кислот в почвах южной подзоны тайги по сравнению с почвами ее средней подзоны может быть снижено также в связи с уменьшением биомассы грибов, участвующих в кислотообразовании (Хабибуллина, 2009). В глееподзолистых и тундровых поверхностно-глеевых почвах между обменной кислотностью и  $a(H^+)_{KCl}$  наблюдается значимая прямая линейная корреляция,  $r = 0.68—0.74$  (рис. 20). Следовательно, в этих почвах доля сильнокислотных обменных компонентов в обменной кислотности выше, чем в дерново-подзолистых, что связано с составом биоты и ее функционированием в определенных биоклиматических условиях. Глееподзолистые почвы характеризуются высокой активностью микроскопических и, возможно, эктомикоризных грибов и дефицитом катионов, ежегодно поступающих в почву и на ее поверхность с растительным опадом (Иванова, 1952; Канев, 2001; Хабибуллина, 2009). Эти обстоятельства определяют наибольшее содержание низкомолекулярных органических кислот и наиболее сильных в том числе в жидкой фазе KCl-суспензий почв северной тайги (Шамрикова и др., 2013).

*Элювиальные горизонты.* В минеральных горизонтах доля сильнокислотных компонентов снижается до 1—2 %, что сравнимо с минеральными горизонтами торфянисто-подзолисто-глееватой и подзолистой почв центральной части России (Федорковский и др., 2005). Высокая корреляция обменной кислотности и активности протонов в KCl-вытяжках связана с единством источников кислотности (ионами алюминия)

Таблица 25

Показатели взаимосвязей значений обменной кислотности ( $H_{об}$ , ммоль/кг) и активности  $H^+$  ( $a(H^+)$ , ммоль/кг) в КСI-суспензиях ( $c = 1$  моль/дм<sup>3</sup>), рассчитанной по рН<sub>КСI</sub>

Горизонты	Почва			
	дерново-подзолистая	типичная подзолистая	глееподзолистая	тундровая поверхностно-глеевая
Органо-генные	$R^2 = 0.11,$ $r = 0.33^*$	$H_{об} =$ $= 4.68a_{H^+} + 33.91$ $R^2 = 0.46,$ $r = 0.68$	$H_{об} =$ $= 1.53a_{H^+} + 48.19$ $R^2 = 0.54,$ $r = 0.74$	$H_{об} =$ $= 9.17a_{H^+} + 16.04$ $R^2 = 0.53,$ $r = 0.72$
	$H_{об} = 3.00a_{H^+} + 33.49, R^2 = 0.45, r = 0.67$			
Элювиальные	$H_{об} =$ $= 97.59a_{H^+} - 2.89$ $R^2 = 0.58,$ $r = 0.76$	$H_{об} =$ $= 30.08a_{H^+} + 37.87$ $R^2 = 0.54,$ $r = 0.74$	$R^2 = 0.27, r = 0.52$	$R^2 = 0.13,$ $r = 0.37^*$
	$H_{об} = 26.95a_{H^+} + 38.53,$ $R^2 = 0.39, r = 0.62$			
	$H_{об} = 32.81a_{H^+} + 30.75, R^2 = 0.47, r = 0.69$			
Иллювиальные	$H_{об} =$ $= 72.48a_{H^+} - 7.77$ $R^2 = 0.79,$ $r = 0.89$	$R^2 = 0.06,$ $r = 0.23^*$	$R^2 = 0.02,$ $r = 0.14^*$	$H_{об} =$ $= 65.04a_{H^+} + 10.58$ $R^2 = 0.52,$ $r = 0.72$
	$\Pi_A$ и $T^{III}, H_{об} = 49.60a_{H^+} + 6.59, R^2 = 0.32, r = 0.57$ $R^2 = 0.04, r = 0.21^*$			

обоих показателей. Обменная кислотность определяется титрованием ионов алюминия до образования частицы  $Al(OH)_4^-$ . Активность протонов, измеряемых в КСI-вытяжке, является результатом протолиза тех же ионов  $Al^{3+}$ .

В элювиальных горизонтах наиболее высокие коэффициенты корреляции между обменной кислотностью и активностью протонов ( $r \approx 0.7$ ) отмечены в дерново-подзолистых и типичных подзолистых почвах. Значения тангенса угла наклона на порядок выше по сравнению с этим показателем в уравнениях, рассчитанных для органогенных горизонтов. Это свидетельствует о существенном снижении доли сильнокислотных компонентов в общей титруемой кислотности. В глееподзолистых почвах коэффициент корреляции снижается до 0.52, что можно объяснить большим участием органических кислот в формировании обменной кислотности. При этом в глееподзолистых и тундровых поверхностно-глеевых почвах корреляция между экспериментально определенной обменной кислотностью и активностью протонов в КСI-вытяжках значительно менее тесная, чем в дерново-подзолистых и типичных подзолистых почвах (табл. 25). Отсутствие достоверной корреляции между этими показателями кислотности в глеевых горизонтах тундровых поверхностно-глее-

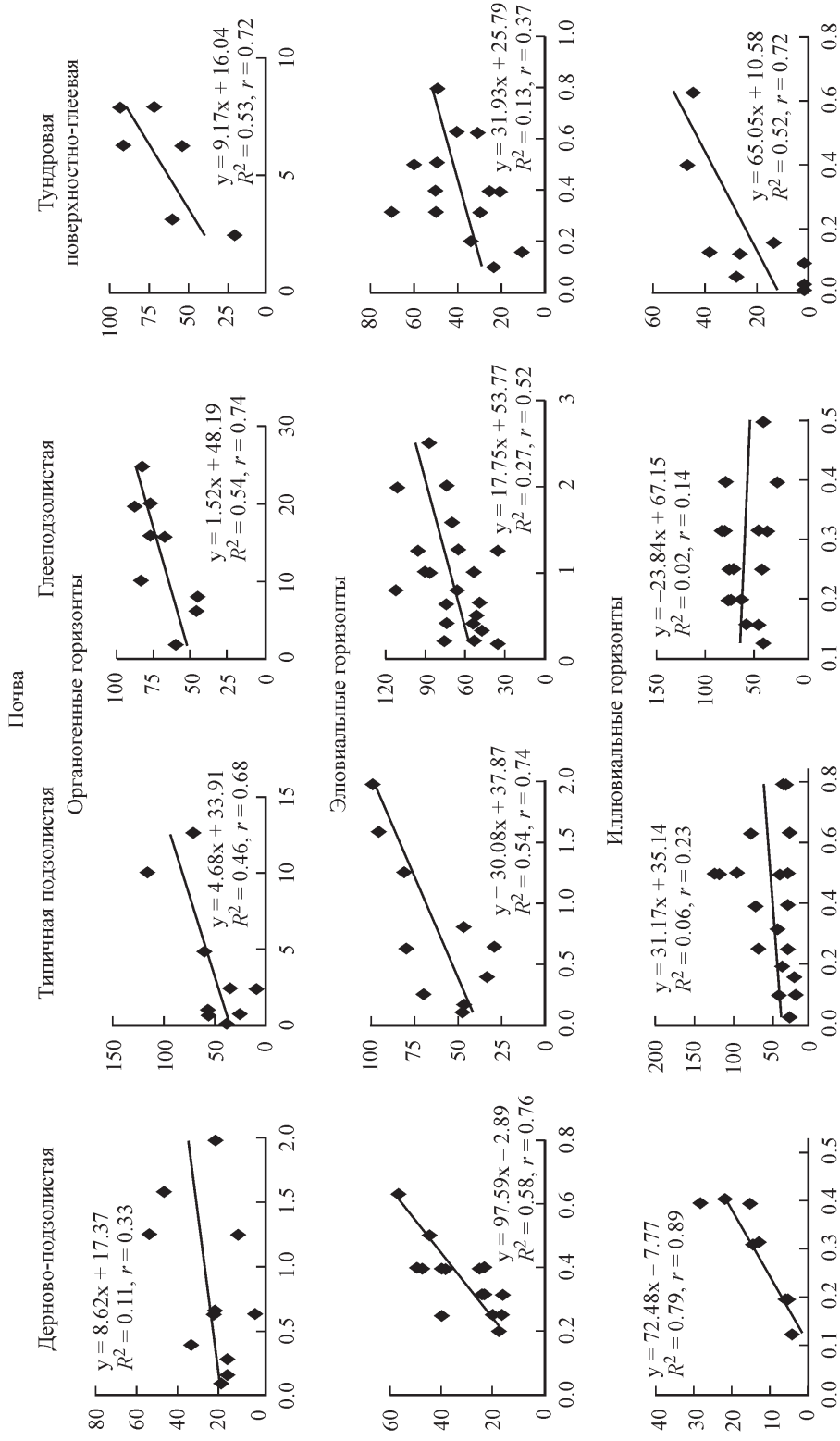


Рис. 20. Взаимосвязи между активностью  $\text{NH}_4^+$  в КС1-суспензиях, рассчитанной по  $\text{pH}_{\text{КС1}}$  (ммоль/кг, ось абсцисс), и обменной кислотностью (ммоль/кг, ось ординат).

вых почв может объясняться участием соединений железа в формировании обменной кислотности, концентрация которых как в растворе, так и в обменной форме может существенно варьировать по сезонам года и годам наблюдений. Возможно, что в тундровых поверхностно-глеевых почвах присутствует большее количество  $\text{Fe}^{2+}$ -органических комплексных соединений. В этом случае вероятны две причины отсутствия корреляции: во-первых, образование  $\text{H}^+$  при переходе  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{Fe}^{3+}$  в процессе титрования; во-вторых, расходование части  $\text{H}^+$  на протонирование лигандов исходных  $\text{Fe}^{2+}$ -органических комплексов. Однако высказанная гипотеза требует дополнительных исследований.

*Иллювиальные горизонты.* В иллювиальных горизонтах значимая прямолинейная корреляция между обменной кислотностью и активностью протонов в КС1-вытяжках наблюдается только в дерново-подзолистых почвах ( $r = 0.89$ ), что также объясняется единством источника кислотности при определении обоих показателей. В иллювиальных горизонтах остальных почв связь практически отсутствует из-за слабого их преобразования процессами почвообразования. Возможно, дерново-подзолистые почвы характеризуются более благоприятным термическим режимом — прогреваются в большей степени и на большую глубину по сравнению с остальными изучаемыми почвами (Канев, 2001), что может способствовать проработке более мощной толщи породы процессами почвообразования.

### *Взаимосвязь между обменной и гидролитической кислотностью*

Как правило, гидролитическая кислотность выше обменной, причем разница может быть значительной и обусловлена следующими факторами.

1. Значения рН раствора ацетата натрия составляют 8.2—8.3, поэтому в него переходит большее количество  $\text{H}^+$  с зависимых позиций по сравнению с раствором КС1, имеющим более низкое значение рН как в исходном состоянии, так и в еще большей степени после взаимодействия с почвой.

2. В органогенных горизонтах превышение гидролитической кислотности над обменной может быть дополнительно связано с повышением растворимости органических соединений в условиях более высоких рН растворов. Нами ранее показано, что при титровании раствором основания водных суспензий органогенных горизонтов подзолистых и болотно-подзолистых почв от исходного значения рН до 6 и выше в жидкой фазе последовательно повышается содержание углерода органических соединений (Шамрикова и др., 2002).

3. При определении обменной и гидролитической кислотности используются разные вытесняющие катионы, хотя определенное количество одних и тех же кислотных компонентов может переходить и в КС1, и в NaOAc-вытяжки как с обменных позиций с постоянным зарядом, так и с зависимых от рН позиций (Соколова и др., 2007). Ионы  $\text{Na}^+$  обладают меньшей способностью вытеснять обменные катионы из поч-

венного поглощающего комплекса (Антипов-Каратаев, Кадер, 1974; Wiklander, 1975) и не вытесняют  $Al^{3+}$  из алюмоорганических комплексов (Hargrov, Thomas, 1984). В минеральных горизонтах  $K^+$ , являясь более сильным, чем  $Na^+$ , вытеснителем, может вызывать сжатие кристаллической решетки вермикулита и высокозарядного смектита, что препятствует полному вытеснению  $H^+$  и  $Al^{3+}$  (Соколова и др., 2005). Вместе с тем в подзолистых почвах, различных по гранулометрическому составу, степени выраженности дернового процесса, оподзоленности и гидроморфизма, при прочих равных условиях  $K^+$  вытесняет из всех почв большее число кислотных компонентов, чем  $Na^+$ . Для всего массива горизонтов  $r = 0.62$ , причем в минеральных горизонтах коэффициент корреляции повышается до 0.80 (Авдонькин, 2005).

4. При определении гидролитической кислотности в образцах, содержащих почвенные хлориты, в вытяжке  $NaOAc$  частично могут растворяться прослойки гидроксида  $Al^{3+}$ , т. е. компоненты, лишь в небольшой степени переходящие в раствор нейтральной соли (Толпешта, Соколова, 2009).

*Органогенные горизонты.* В органогенных горизонтах доля обменной кислотности от гидролитической не превышает 15 %. Для всей совокупности органогенных горизонтов прямая линейная связь между гидролитической и обменной кислотностью в почвах таежной зоны тесная ( $r = 0.72$ ; рис. 21). Наиболее высокая корреляция между этими показателями наблюдается в глееподзолистых почвах, несколько ниже — в типичных подзолистых и дерново-подзолистых почвах. Наименьшая связь между гидролитической и обменной кислотностью — в тундровых поверхностно-глеевых почвах ( $r = 0.57$ ), возможно, связана с участием соединений железа в формировании кислотности и развитием восстановительных процессов, которые сопровождаются поглощением  $H^+$ .

Значения  $pH_{KCl}$  в ряду почв  $P_d$  —  $P$  —  $P_r$  от 4.46 в дерново-подзолистых к 3.47 в глееподзолистых почвах, что увеличивает степень диссоциации  $Al$ - и  $Fe$ -органических комплексных соединений. По этой причине в указанном ряду почти втрое возрастает обменная кислотность. Гидролитическая кислотность растет несущественно. В результате соотношение гидролитической и обменной кислотности, т. е. тангенс угла наклона в уравнениях линейных регрессий, уменьшается. От дерново-подзолистых к глееподзолистым почвам почти втрое увеличивается значение свободного члена. Свободный член математически соответствует условию, когда обменная кислотность равна нулю, его можно условно считать величиной, соответствующей количеству  $H^+$  на зависимых от  $pH$  обменных позициях, т. е. на функциональных группах органических кислот. Эти  $H^+$  титруются в интервале от  $pH_{KCl}$  до 8.2. Поскольку количество таких  $H^+$  увеличивается в данном ряду, свободный член в уравнениях регрессии тоже возрастает. Соотношение гидролитической и обменной кислотности (тангенс угла наклона) в регрессионном уравнении для тундровых поверхностно-глеевых почв равен таковому для глееподзолистых. Однако свободный член втрое меньше, вероятно, за счет более низкого содержания  $H^+$  на зависимых от  $pH$  позициях (табл. 26). В почвах тундровой зоны на природу потенциальной кислотности, а соответственно и параметры уравнения линейной регрессии могут оказы-

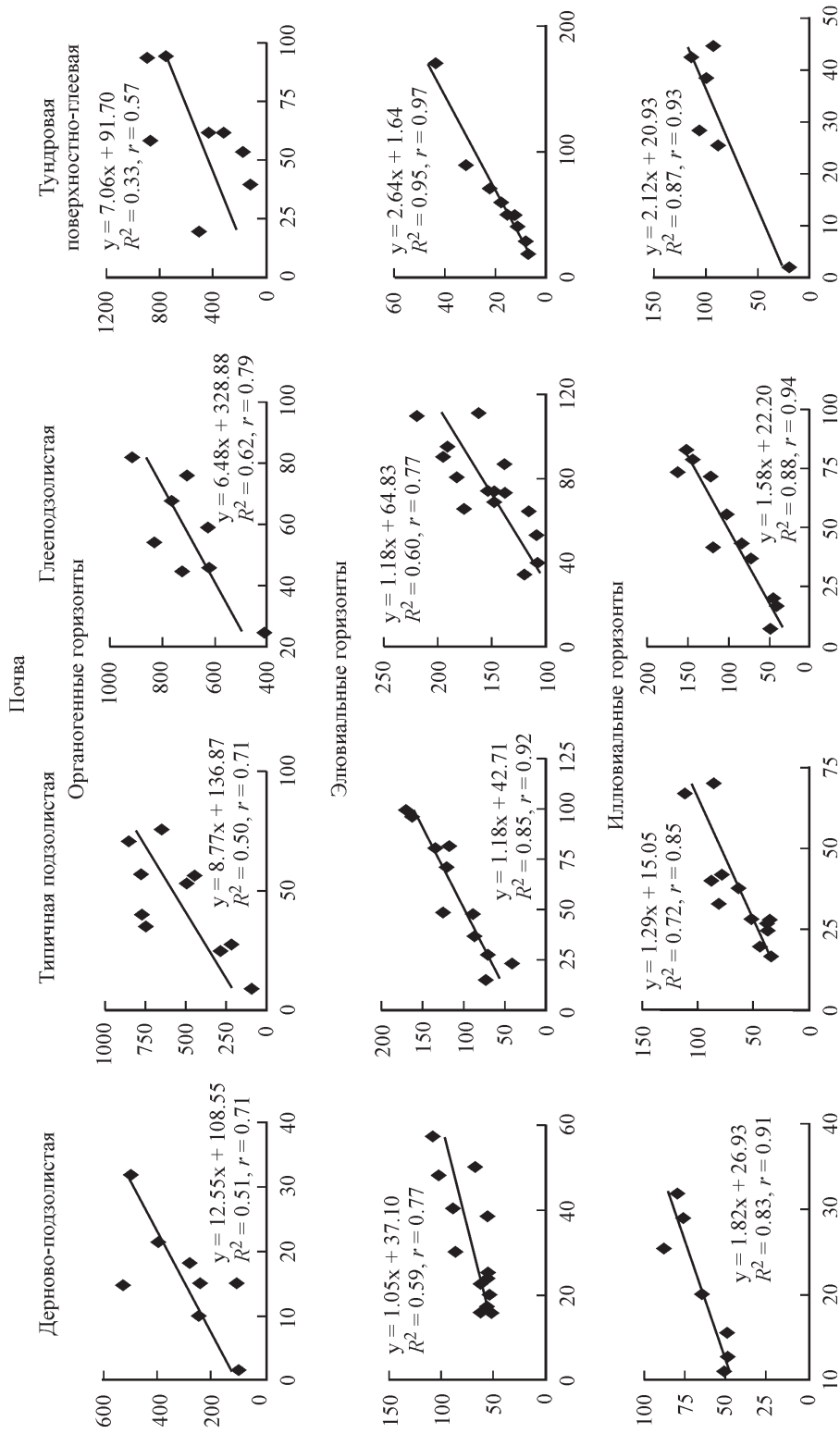


Рис. 21. Взаимосвязи между обменной (ммоль/кг, ось абсцисс) и гидролитической (ммоль/кг, ось ординат) кислотностью почв.



Таблица 26

Показатели взаимосвязей  
обменной и гидролитической кислотности почв

Горизонты	Почва			
	дерново-подзолистая	типичная подзолистая	глееподзолистая	тундровая поверхностно-глеевая
Органо-генные	$H_{rug} = 12.55H_{об} + 108.55$ $R^2 = 0.51,$ $r = 0.71$	$H_{rug} = 8.77H_{об} + 136.8$ $R^2 = 0.50,$ $r = 0.71$	$H_{rug} = 6.48H_{об} + 328.88$ $R^2 = 0.62,$ $r = 0.79$	$H_{rug} = 7.06H_{об} + 91.70$ $R^2 = 0.33,$ $r = 0.57$
	$H_{rug} = 6.22H_{об} + 239.6, R^2 = 0.58, r = 0.76$			
	$H_{rug} = 5.93H_{об} + 241.9, R^2 = 0.53, r = 0.71$			
Элюви-альные	$H_{rug} = 1.05H_{об} + 37.10$ $R^2 = 0.59,$ $r = 0.77$	$H_{rug} = 1.18H_{об} + 42.7$ $R^2 = 0.85,$ $r = 0.92$	$H_{rug} = 1.18H_{об} + 64.83$ $R^2 = 0.60,$ $r = 0.77$	$H_{rug} = 2.64H_{об} + 1.64$ $R^2 = 0.95,$ $r = 0.97$
	$H_{rug} = 1.48H_{об} + 31.629, R^2 = 0.83, r = 0.92$			
	$H_{rug} = 1.26H_{об} + 34.19,$ $R^2 = 0.84, r = 0.92$	$H_{rug} = 1.80H_{об} + 13.89,$ $R^2 = 0.92, r = 0.96$		
	$H_{rug} = 1.68H_{об} + 20.58, R^2 = 0.88, r = 0.94$			
Иллюви-альные	$H_{rug} = 1.82H_{об} + 26.03$ $R^2 = 0.83,$ $r = 0.91$	$H_{rug} = 1.29H_{об} + 15.05$ $R^2 = 0.72,$ $r = 0.85$	$H_{rug} = 1.58H_{об} + 22.20$ $R^2 = 0.88,$ $r = 0.94$	$H_{rug} = 2.12H_{об} + 20.93$ $R^2 = 0.87,$ $r = 0.93$
	$H_{rug} = 1.23H_{об} + 32.21, R^2 = 0.75, r = 0.87$			

вать влияние соединения  $Fe^{3+}$ , что, вероятно, определяет близость тангенса угла наклона для глееподзолистых и тундровых поверхностно-глеевых почв.

*Элювиальные горизонты.* В минеральных горизонтах доля обменной кислотности в гидролитической составляет 30—50 %. В элювиальных горизонтах выявлена прямая линейная корреляция между гидролитической и обменной кислотностью ( $r = 0.77—0.97$ ). Тангенс угла наклона близок к единице, а свободный член значительно ниже такового в уравнениях, рассчитанных для органогенных горизонтов. Следовательно, в элювиальной толще возрастает количество  $H^+$ , вытесняемых с зависимых от рН позиций. В тундровых поверхностно-глеевых почвах свободный член в уравнении регрессии практически отсутствует, что, возможно, связано с влиянием восстановительных процессов на показатели кислотности этих почв.

*Иллювиальные горизонты.* В иллювиальных горизонтах почв прямая линейная корреляция между гидролитической и обменной кислотностью еще более высокая (табл. 26), чем в элювиальных ( $r = 0.85—0.94$ ). Сво-

бодные члены в линейных уравнениях регрессий существенно ниже, чем в элювиальных горизонтах, но численно близки для всех почв.

Выявленные закономерности можно объяснить наличием единого носителя кислотности — глинистых минералов. Значения тангенса угла наклона, незначительно превышающие единицу, свидетельствуют о том, что существенную часть гидролитической кислотности составляет обменная кислотность. Значения  $pH_{H_2O}$  в горизонтах В2 почв варьируют в пределах 4.72—5.28, т. е. в форме ионов  $Al(OH)_2^+$ , а в глееподзолистых почвах — также  $Al(OH)^{2+}$ . Указанные компоненты находятся на поверхности и в межпакетных пространствах глинистых минералов и должны переходить в КСl- и NaOAc-вытяжки, причем в первую в большей степени, поскольку  $K^+$  по сравнению с  $Na^+$  является более сильным вытеснителем (Авдонькин, 2005). Несмотря на это, гидролитическая кислотность выше обменной, тангенс угла наклона в уравнениях больше единицы, свободный член имеет знак (+). Превышение гидролитической кислотности над обменной обеспечивается кислотными компонентами, которые находятся на зависимых от pH позициях, поэтому переходят в большей степени в вытяжку NaOAc по сравнению с вытяжкой КСl.

В горизонтах, лишенных органического вещества, такими компонентами являются  $H^+$  гидроксогрупп, находящиеся на поверхности частиц гидроксидов Fe и на боковых сколах слоистых глинистых силикатов. Значения pH точки нулевого заряда для гетита и ферригидрита равно 8—9 (Hiemstra et al., 2009; Толпешта, Соколова, 2009), pH NaOAc-вытяжки ниже этих значений, поэтому гидроксогруппы гидроксидов Fe протонированы и не принимают участия в формировании гидролитической кислотности. Вероятно, превышение гидролитической кислотности над обменной обеспечивается реакцией депротонирования силанольных групп на базальных гранях и алюминольных групп на боковых сколах слоистых глинистых минералов. Эти реакции для каолинита осуществляются при значении  $pH > 5.5$  (Huertas et al., 1998; Terte et al., 2006).

Учитывая, что горизонты В2 во всех исследованных почвах слабо преобразованы процессами почвообразования, можно заключить: высокая прямая линейная корреляция между гидролитической и обменной кислотностью есть свойство прежде всего почвообразующей породы. Именно поэтому параметры уравнений линейных регрессий оказались весьма близкими в генетически разных и географически разобщенных почвах.

Таким образом, значения коэффициентов вариации для pH водной и солевой вытяжек составляют менее 10 %. Для обменной, гидролитической кислотности и насыщенности почвенного поглощающего комплекса основаниями коэффициенты вариации изменяются в пределах 10—50 %. Максимальное варьирование наблюдается в верхних горизонтах в связи с влиянием биоты, включая микробиоту и корни высших растений. В органогенных и элювиальных горизонтах для каждой из почв выявлена достоверная прямая линейная корреляция между  $pH_{H_2O}$  и  $pH_{КС}$ . Это можно объяснить появлением  $Al^{3+}$  в условиях сильнокислой реакции КСl-вытяжек: в органогенных горизонтах в результате диссоциации алюмоорганических комплексных соединений, в элювиаль-

ных — растворения прослоек гидроксида Al в почвенных хлоритах. В горизонтах В корреляция отсутствует из-за слабой проработанности материала процессами почвообразования. Достоверная линейная связь между обменной кислотностью и активностью протонов в KCl-вытяжке, а также между обменной и гидролитической кислотностью определяется единством источника и состава кислотных компонентов: в органогенных горизонтах — органических кислот, в элювиальных — аква- и гидроксокомплексов  $Al^{3+}$ . Методом кластерного анализа наибольшее сходство по показателям кислотности для профилей в целом найдено между типичными подзолистыми и глееподзолистыми почвами, которые более близки с тундровыми поверхностно-глеевыми, чем с дерново-подзолистыми почвами.

Итак, связь отдельных показателей кислотности, их вариабельность и, как было показано ранее (Шамрикова и др., 2005а), различие буферных характеристик выражены преимущественно в верхнем слое почв, включающем органогенные и элювиальные горизонты, — зоне активных процессов жизнедеятельности биотических структур биогеоценоза.

## ГЛАВА 6

### ИЗУЧЕНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ПОЧВ МЕТОДОМ рК-СПЕКТРОСКОПИИ

На современном этапе изучения объектов окружающей среды, в том числе почв, широко используют не только химические, но и математические методы (Гармаш и др., 1998; Sparks, 2001; Georges, 2004). Протолитические равновесия в сложных природных системах, таких как почвы (Davis, Mott, 1981; Шамрикова и др., 2002, 2003а, 2003б, 2005б), их гранулометрические фракции (Алексеева и др., 2003), гумусовые кислоты почв (Данченко и др., 1988; García-Gil et al., 2004), донные отложения (Gulmini et al., 1996), красное вино (Prenesti et al., 2004), смеси органических соединений (Bergelen et al., 2000; Shamsipur et al., 2002; Espinosa et al., 2002), выполняют потенциометрическим методом. Однако идентифицировать кислотные группировки, определяющие химические свойства субстрата, таким способом практически невозможно (Рязанов и др., 2001; Рязанов, Дудкин, 2003). Компьютерная обработка кривых потенциометрического титрования позволяет определить значения  $pK_a$  и содержание различных кислотных группировок, входящих в состав соединений. Метод рК-спектроскопии был успешно применен для изучения кислотно-основных свойств гумусовых кислот (Данченко и др., 1988), фульвокислот (Рязанов и др., 2001), суспензий  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Рязанов, Дудкин, 2003), донных отложений (Gulmini et al., 1996).

*Органогенные горизонты почв.* Для изучения кислотно-основных свойств органогенных горизонтов почв использовали смешанные образцы органогенных горизонтов дерново-подзолистых почв разной степени гидроморфизма (см. табл. 5, 6; рис. 2): дерново-подзолистой неоглеенной (1), дерново-подзолистой глееватой (2), дерново-подзолистой глеевой (3). Для выяснения природы водорастворимых компонентов, не переходящих в водную вытяжку при однократной обработке почвы, фильтр с субстратом промывали дистиллированной водой до тех пор, пока объем промывных вод не составил 20 см<sup>3</sup>.

Выровненные усредненные кривые титрования водных вытяжек и промывных вод существенно различаются (рис. 22). В рК-спектрах выделено пять полос с одинаковыми диапазонами значений  $pK_a$ : 3.5—3.8; 4.6—4.9; 6.4—7.1; 8.6—8.9 и 9.6—9.8 (рис. 23). Таким образом, все группировки, обуславливающие кислотные свойства этих двух объектов, разбиты на пять групп. Каждая группа представлена различными соединениями с близкими значениями  $pK_a$ .

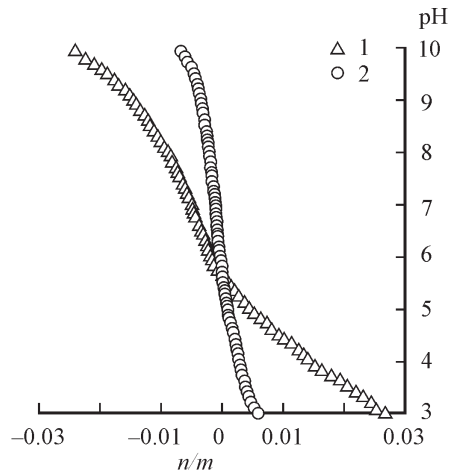


Рис. 22. Выровненные усредненные кривые титрования водной вытяжки (1) и промывных вод (2) органогенного горизонта дерново-подзолистой глееватой почвы:  $n/m$  — количество кислотных группировок (ммоль/г).

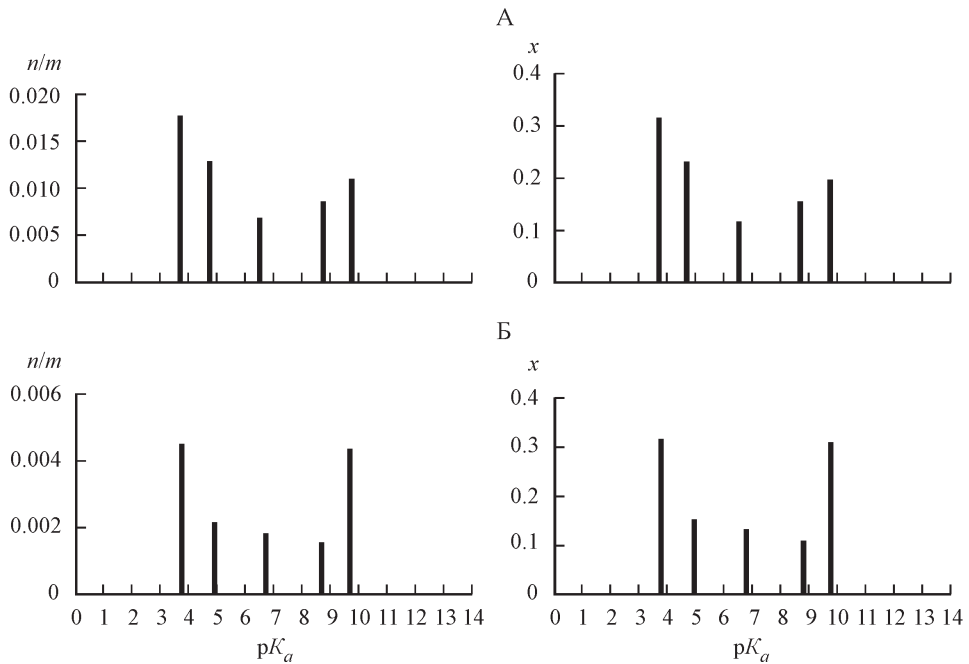


Рис. 23.  $pK_a$ -спектры водных вытяжек (А) и промывных вод (Б) органогенного горизонта дерново-подзолистой глеевой почвы.

$n/m$  — количество кислотных группировок (ммоль/г),  $x$  — молярная доля.

Функциональная группировка —СООН, имеющая  $pK_a$  3.5—3.8, входит в состав низкомолекулярных муравьиной, яблочной, гликолевой, молочной кислот. Константы диссоциации с диапазоном  $pK_a$  4.6—4.9 имеют фульвокислоты, карбоксильные группы которых характеризуются величинами  $pK_a$  от 4 до 5 (Орлов, 1992), но в зависимости от положения в молекуле эти группы могут иметь и более сильно-, и более слабо-кислотные свойства (Sposito, 1989; Лодыгин, Шамрикова, 1999; Лодыгин и др., 2007), кроме того — гидрооксалат- и дигидроцитрат-анионы, масляная, фумаровая и другие кислоты. Угольная и малеиновая кислоты могут формировать третью полосу в  $pK$ -спектре. Аминогруппы аминокислоты имеют  $pK_a$  свыше 8.0. Среднее значение  $pK_a$  —ОН-группы фенолов и феноловых кислот, в том числе идентифицированных нами в таежных и тундровых почвах (см. Гл. 3), колеблется около значения 10 (см. табл. 1). В кислотно-основных равновесиях в широком диапазоне рН могут также участвовать соединения алюминия, представленные металлоорганическими комплексами. В почвенных растворах органогенных горизонтов подзолистой почвы при рН от 4.48 содержание  $Al^{3+}$ , представленного органическими мономерами, полимерами и комплексами с гуминовыми и фульвокислотами, достигает  $\approx 0.07$  ммоль/дм<sup>3</sup> (Толпешта, Соколова, 2009). При низких значениях рН устойчивость комплексных ионов снижается, при титровании водных вытяжек кислотой комплексный ион ступенчато протонируется до образования  $Al^{3+} : Al(RCOO)_3 + H^+ \leftrightarrow [Al(RCOO)_2]^+ + RCOOH$ . При увеличении значений рН более 5 происходит повышение основности металлоорганических комплексов:  $Al(RCOO)_3 + OH^- \leftrightarrow AlOH(RCOO)_2 + RCOO^-$  вплоть до образования и выпадения в осадок  $Al(OH)_3$ . При рН > 7.5 происходит растворение осадка и образование отрицательно заряженных аквагидрокомплексов алюминия. Аналогичным образом может протекать разрушение (при их наличии) железо- и марганцевоорганических комплексных соединений. Максимальное суммарное количество кислотных группировок органических соединений, перешедших в водную вытяжку, содержится в дерново-подзолистой глееватой, соответствующем средней степени гидроморфизма, минимальное — дерново-подзолистой глеевой — наиболее увлажненной почве (табл. 27).

При однократной обработке почвы дистиллированной водой в вытяжку переходило лишь 70—80 % группировок водорастворимых органических соединений от общего их количества (табл. 28). Следует отметить, что при указанной обработке почвы соединения, содержащие группировки с  $pK_a$  9.6—9.8, из образцов дерново-подзолистой неоглеенной и дерново-подзолистой глееватой извлекаются лишь на 60 %, из дерново-подзолистой глеевой — на 70 %. В большей степени (85—90 %) переходят в раствор соединения четвертой группы ( $pK_a$  8.6—8.9). Общих закономерностей перехода соединений первых трех групп из различных видов почв в водную вытяжку не установлено. Соединения, содержащие группировки с  $pK_a$  9.6—9.8, наиболее прочно удерживаются почвой при однократной ее обработке дистиллированной водой.

Однократная обработка почвы дистиллированной водой недостаточна для извлечения водорастворимых органических соединений, так как состав смеси соединений, перешедших в вытяжку и оставшихся во

Таблица 27

**Количество кислотных группировок соединений, экстрагируемых  
дистиллированной водой**

Порядковый номер образца почвы	Количество группировок, л, ммоль/г			Молярная доля группировок, пере- шедших в водную вытяжку, x (%)
	в вытяжке	в промывных водах	суммарное	
1	0.078	0.028	0.105	74
2	0.110	0.045	0.155	71
3	0.051	0.015	0.065	78
Характеристика погрешности, ± Δл, ммоль/г	±0.006	±0.004	±0.005	

*Примечание.* Здесь и в табл. 28 порядковые номера образцов почв: дерново-подзолистой неоглеенной (1), дерново-подзолистой глееватой (2), дерново-подзолистой глеевой (3).

влажном остатке, различен. Выявление состава и свойств водорастворимых соединений только по результатам исследования однократных водных вытяжек может привести к необоснованным выводам.

Количественные оценки состава смеси водорастворимых органических соединений почв далее проведены с учетом результатов исследования как вытяжек, так и промывных вод. Во всех изученных почвах накапливаются соединения, содержащие группировки, имеющие  $pK_a$  9.6—9.8, что согласуется с ранее полученными результатами (Кауричев, Ноздрунова, 1962; Шамрикова и др., 2002, 2003б; см. Гл. 3). Их доли от всех видов кислотных группировок в дерново-подзолистой неоглеенной, дерново-подзолистой глееватой и дерново-подзолистой глеевой почвах соответственно составляют 40, 50 и 25 %. Обращает на себя внимание большое значение доверительного интервала погрешности для количества группировок в указанном диапазоне  $pK_a$  (табл. 29). Возможно, это

Таблица 28

**Молярные доли кислотных группировок в промывных  
водах от общего их количества, содержащегося  
в вытяжках и промывных водах (x), по диапазонам  $pK_a$**

Номер полосы в $pK$ -спектре	Диапазон $pK_a$	Порядковый номер образца почвы		
		1	2	3
		x		
1	3.5—3.8	0.13	0.19	0.28
2	4.6—4.9	0.19	0.24	0.15
3	6.4—7.1	0.18	0.27	0.21
4	8.6—8.9	0.15	0.09	0.15
5	9.6—9.8	0.43	0.38	0.28

Таблица 29

**Абсолютная погрешность измерения количества кислотных группировок водорастворимых органических соединений почв ( $\pm\Delta p$ )**

	Порядковый номер полосы в рК-спектре				
	1	2	3	4	5
	$\pm\Delta p$ , ммоль/г				
Водные вытяжки	$\pm 0.004$	$\pm 0.002$	$\pm 0.003$	$\pm 0.004$	$\pm 0.021$
Промывные воды	$\pm 0.002$	$\pm 0.001$	$\pm 0.001$	$\pm 0.001$	$\pm 0.014$
Сумма группировок в водной среде	$\pm 0.005$	$\pm 0.002$	$\pm 0.003$	$\pm 0.004$	$\pm 0.025$

связано с наиболее прочным удерживанием почвой соединений, содержащих эти группировки, и затрудненным их переходом в жидкую фазу.

Распределение кислотных группировок по 1—4 группам соединений в образцах дерново-подзолистой глееватой, дерново-подзолистой глеевой почв одинаково (коэффициент корреляции 0.93,  $P = 0.95$ ). В органогенном горизонте автоморфной почвы отмечена низкая доля группировок с  $pK_a$  3.5—3.8. Этот вывод находится в соответствии с данными (Роде, 1941; Кауричев и др., 1963; Шамрикова и др., 2003б), показавшими, что увлажненные почвы характеризуются повышенным содержанием анионов наиболее сильных кислот в составе водных вытяжек (рис. 24).

*Минеральные горизонты почв.* Объектами исследования были водные суспензии минеральных горизонтов глееподзолистой почвы, а также прокаленного при температуре 500 °С в течение 5 часов образца горизонта А2g. При прокаливании разлагаются практически все органические соединения и происходят превращения (дегидратация) минеральных компонентов почвы. Выровненные усредненные кривые титрования водных суспензий образца горизонта А2g глееподзолистой почвы до и после прокаливании представлены на рис. 25.

Минеральные горизонты глееподзолистой почвы имеют своеобразное сочетание органических и минеральных компонентов, обладающих кислотными группировками. В горизонтах почвы А2g, А2h и А2В все кислотные центры разделяются по значениям  $pK_a$  на пять групп, в горизонтах В2 и Сg — на четыре группы. После прокаливании в образце А2g выделено только три группы, имеющие  $pK_a \approx 5, 7$  и 10. Суммарная молярная доля первых двух составляет 15 % от общего их количества (табл. 30). Можно предположить, что оставшиеся кислотные центры принадлежат оксидам алюминия, железа и кремния (Рязанов, Дудкин, 2003; Essington, 2004).

Полное исчезновение первой, третьей полос и частичное — второй полосы в рК-спектре почвы горизонта А2g после прокаливании связано с разложением органических соединений, отсутствие четвертой полосы — с потерей —ОН-группировок аморфных гидроксидов Fe(III) и Al(III), а также части наиболее плохо окристаллизованных глинистых минералов, пятой полосы — фенольных группировок —ОН органических кислот. Кроме того, длительное прокаливании могло привести к



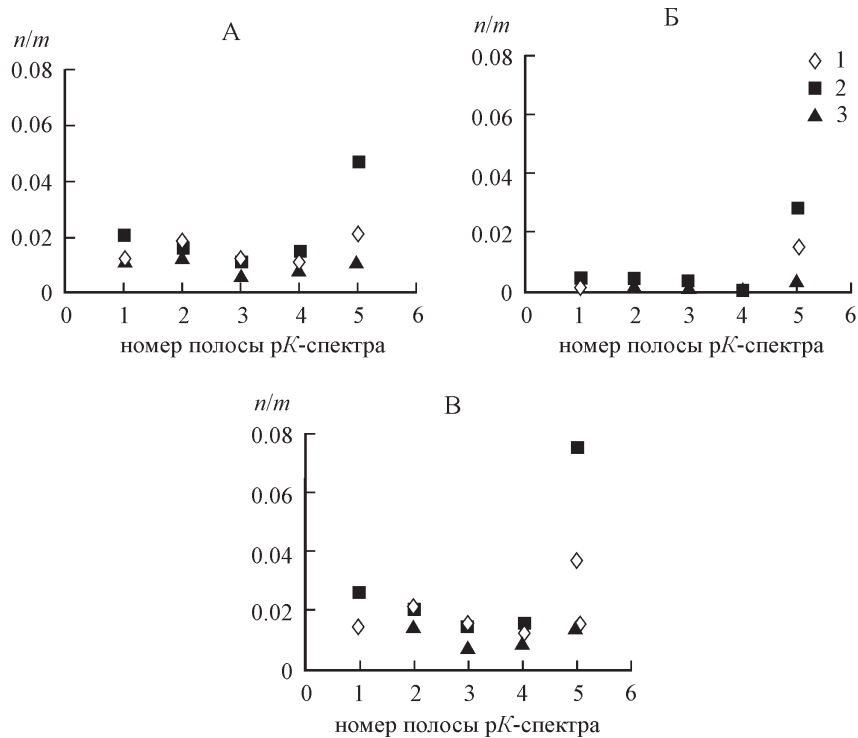


Рис. 24. Количество кислотных групп ( $n/m$ , ммоль/г) водных вытяжек (А), промывных вод (Б) и суммарное количество (В) в органогенных горизонтах по интервалам  $pK_a$ .

1 — дерново-подзолистая неоглеенная, 2 — дерново-подзолистая глееватая, 3 — дерново-подзолистая глеевая почвы.

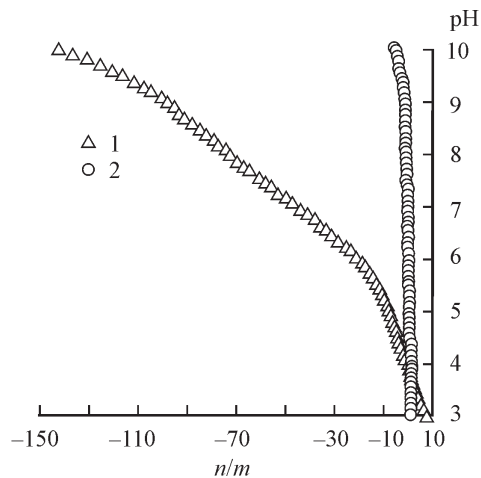


Рис. 25. Выровненные усредненные кривые титрования водных суспензий горизонта А2g глееподзолистой почвы до (1) и после (2) прокаливания.

$n/m$  — количество кислотных группировок (ммоль/кг).

Таблица 30

Значения  $pK_{ai}$  групп кислотных группировок (над чертой) горизонтов глееподзолистой почвы и количества группировок ( $n_i/m$ , ммоль/кг), им соответствующие (под чертой)

Образцы	$\frac{pK_{a1}}{n_1/m}$	$\frac{pK_{a2}}{n_2/m}$	$\frac{pK_{a3}}{n_3/m}$	$\frac{pK_{a4}}{n_4/m}$	$\frac{pK_{a5}}{n_5/m}$
A2g (прокаленный)	—	$\frac{5.0}{1.3(9.9)}$	$\frac{6.8}{0.6(4.6)}$	—	$\frac{9.9}{11.2(85.5)}$
A2g	$\frac{3.9}{12.2(7.5)}$	$\frac{5.5}{11.1(6.8)}$	$\frac{6.7}{43.2(26.6)}$	$\frac{8.1}{30.0(18.5)}$	$\frac{9.5}{66.0(40.7)}$
A2h	$\frac{4.0}{27.0(15.2)}$	$\frac{5.8}{23.8(13.4)}$	$\frac{7.0}{24.6(13.9)}$	$\frac{8.4}{26.0(14.7)}$	$\frac{9.5}{75.0(42.8)}$
A2B	$\frac{4.1}{19.3(14.4)}$	$\frac{6.0}{33.6(25.1)}$	$\frac{7.1}{22.1(16.5)}$	$\frac{8.4}{17.0(12.7)}$	$\frac{9.5}{42.0(31.3)}$
B2	$\frac{4.2}{22.4(20.3)}$	$\frac{6.7}{15.0(18.7)}$		$\frac{8.6}{25.6(31.8)}$	$\frac{9.6}{25.8(32.1)}$
Cg	$\frac{4.5}{14.0(17.4)}$	$\frac{6.7}{15.0(18.7)}$		$\frac{8.6}{25.6(31.8)}$	$\frac{9.6}{25.8(32.1)}$

Примечание. Цифры в скобках — молярная доля,  $x_i$  (%).

----- — группировки, определяющие гидролитическую кислотность,

----- — группировки, определяющие обменную кислотность.

частичному разрушению кристаллических решеток каолинита с соответствующей потерей гидроксигрупп на боковых сколах.

Кислотность всех изучаемых горизонтов глееподзолистой почвы обусловлена присутствием солей различных органических кислот ( $pK_{a1-3}$  3.9—7.0), а также минеральными компонентами (Рязанов, Дудкин, 2003; Essington, 2004). Четко разделить по значениям  $pK_a$  группировки —COOH на вторую и третью группы невозможно (рис. 26), так как при

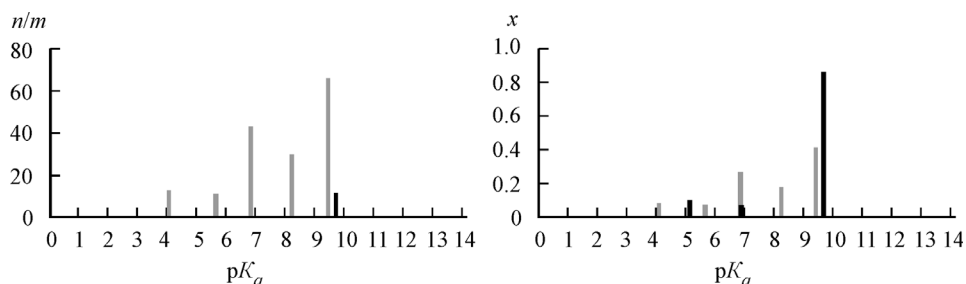


Рис. 26.  $pK$ -спектры водных суспензий горизонта A2g глееподзолистой почвы до (1) и после (2) прокаливания.

$n/m$  — количество кислотных группировок, ммоль/кг,  $x$  — молярная доля.

перемещении вниз по профилю почвы природа органических соединений, формирующих эти группы кислотных центров, изменяется: —СООН второй группы соединений в горизонте А2г имеют  $pK_{a2} \approx 5.5$ , в более глубоких горизонтах идет постепенное накопление более слабых кислотных группировок (для горизонта Сг  $pK_{a2} \approx 6.7$ ). Появление третьей группы ( $pK_{a3} \approx 7.0$ ) только в верхних горизонтах (А2г, А2h, А2В), вероятно, связано с тем, что —СООН входят в состав макромолекул гумусовых кислот, которые не проникают в нижние горизонты.

Для оценки связей между показателями кислотности и рассчитанными по программе количествами кислотных группировок провели корреляционный анализ ( $P = 0.95$ ; табл. 30). Наиболее высокими коэффициентами корреляции характеризуются ряды, отражающие зависимость между

— обменной кислотностью и количеством кислотных центров с  $pK_{a2-4} - n_{2-4}/m$  ( $r = 0.995$ );

— гидролитической кислотностью и  $n_{2.5}/m$ , за исключением группировок с  $pK_{a2} 5.8$  горизонта А2h ( $r = 0.989$ ).

Результаты исследований свидетельствуют о том, что обменную кислотность определяют группы, имеющие  $pK_a 5.0-8.6$ , гидролитическую, кроме того, более слабокислотные группы с  $pK_a 9.5-9.6$  (за исключением  $pK_{a2} 5.8$  горизонта А2h). Таким образом, данные табл. 30 наглядно демонстрируют разнокачественность состава кислотных компонентов, обуславливающих разные виды потенциальной кислотности почв, что согласуется с полученными ранее результатами (Авдонькин, 2005).

Таким образом, в почвах выявлено присутствие пяти групп соединений с  $pK_a 3.5-9.8$ . При отделении водной вытяжки от твердой фракции водорастворимые органические соединения на 20—30 % удерживаются влажной почвой и не переходят в раствор. Соотношение компонентов в вытяжке и оставшихся в осадке различно, в большей степени удерживаются влажным остатком почв соединения с  $pK_a 9.6-9.8$ . Установлена разнокачественность состава кислотных компонентов, обуславливающих разные виды потенциальной кислотности минеральных горизонтов почв.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кислотность является важнейшей химической характеристикой почв таежной и тундровой природных зон. Показатели кислотности почв оценивают при решении проблем химии почв, почвенно-химического мониторинга, агрохимии и экологии. Вместе с тем при достаточно полном понимании наиболее общих положений многие аспекты природы кислотности, и прежде всего ее взаимосвязи с составом живых организмов, заслуживают отдельного изучения.

Методологической основой исследований явился системный подход и рассмотрение экосистемы как единства функционально связанных компонентов — почв, растительности, почвенной микробиоты, фауны на примере экосистем Европейского Северо-Востока (Республика Коми). Биота в ходе эволюции выработала различные приспособления к суровым условиям. Примерами адаптации являются формирование многолетней древесной хвойной растительности и мохового почвенного покрова, определяющих экономию ресурсов жизнеобеспечения. К числу приспособлений относятся и поверхностная корневая система, способствующая перехвату элементов питания в самом начале формирующегося вертикального водного потока, преобладание грибной микрофлоры и образование значительных количеств соединений кислой природы, в том числе низкомолекулярных, позволяющих извлекать необходимые элементы питания на построение тела и функционирование организма. Значительная протяженность республики с севера на юг и преимущественно равнинный характер ее поверхности определили зональные (подзональные) особенности в развитии живых организмов. В южной подзоне тайги на дренированных местообитаниях в травяно-кустарничковом ярусе значительна примесь трав, в средней и северной подзонах участие травянистой растительности очень незначительно. В направлении от средней подзоны тайги к северной и далее к тундре снижается биомасса грибов, изменяется и видовой состав микромицетов. Усиление суровости климатических условий к северу определяет смену лесных древесных сообществ на кустарниковые. Низкая ежегодная биопродуктивность, короткий период биологической активности обуславливают снижение количества водорастворимых органических соединений. Указанные обстоятельства находят отражение и в процессах почвообразования, а соответственно и в природе кислотности почв.

Рассмотрение почвы как тела, эволюционно связанного с развитием биоты, позволило установить, что изменчивость кислотных свойств суглинистых почв таежной и тундровой зон, их буферных характеристик, а также наличие (выраженность) взаимных связей между отдельными показателями ограничиваются органогенными и элювиальными горизонтами — толщиной массового распределения корней растений, где сосредоточено наибольшее количество и разнообразие микробиоты и где осуществляется биологический круговорот веществ. Отсутствие варьирования кислотных характеристик и связей между ними в иллювиальных горизонтах определяется незначительной трансформацией этих горизонтов почвенными процессами, что проявляется в отсутствии или пониженном содержании компонентов, являющихся прямыми продуктами почвообразования — органических и Al-, Fe-органических соединений, а также минералов группы почвенных хлоритов.

В почвах подзолистой зоны во всех горизонтах при продвижении с юга на север от дерново-подзолистых к глееподзолистым почвам выявлено закономерное снижение значений pH водной и солевой вытяжек органогенных горизонтов. Данный факт связан с особенностями биологического круговорота  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{K}^+$ , участвующих в нейтрализации кислотных компонентов в почвах разных зон и подзон. Суммарное количество этих элементов, ежегодно поступающих с растительным опадом на единицу площади, в средней и южной подзоне тайги в 2.5—3.5 раза выше, чем в северной. Аналогичная закономерность изменения значений pH при перемещении в пределах таежной зоны свойственна элювиальным горизонтам, но выражена в меньшей степени по сравнению с органогенными. Анализ разных видов потенциальной кислотности органогенных горизонтов почв выявил влияние широтной зональности на природу органических соединений, ее обуславливающих. Органогенные горизонты дерново-подзолистых почв характеризуются минимальным количеством как слабо-, так и сильнокислотных обменных компонентов. Органогенные горизонты северной тайги и тундры не различаются по содержанию источников потенциальной кислотности разной силы. Подстилки средней тайги занимают промежуточное положение: количество сильнокислотных обменных компонентов соизмеримо с южной тайгой, слабокислотных центров — с северной тайгой и тундрой. Значения коэффициентов вариации для величин  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$  и  $\text{pH}_{\text{KCl}}$  по почвам и горизонтам составляют менее 10 %. Насыщенность почвенного поглощающего комплекса, обменная и гидролитическая кислотность варьируют в пределах 10—50 %.

Общая массовая концентрация углерода водорастворимых органических соединений таежных почв составляет 140—430, тундровых — 40—70 мг/дм<sup>3</sup>. Содержание низкомолекулярных водорастворимых органических кислот — одного их важнейших источников актуальной кислотности почв — варьирует в пределах 0.2—15.8 мг/дм<sup>3</sup>, что не превышает 5 % в пересчете на углерод водорастворимых органических соединений почв.

Подзональной особенностью глееподзолистых почв северной тайги является высокое содержание и разнообразие водорастворимых низкомолекулярных органических оксикислот, обладающих наиболее низки-

ми значениями  $pK_a$ . Специфика среднетаежных типичных подзолистых почв выражается в повышенном количестве менее сильных алифатических незамещенных кислот. Возможно, накопление алифатических оксикислот в глееподзолистых почвах определяется низкой скоростью их окисления до многоосновных карбоновых кислот, а также их дегидратацией до непредельных кислот в условиях слабой испаряемости и более высокой влажности по сравнению с типичными подзолистыми почвами. Снижение содержания низкомолекулярных водорастворимых органических кислот при переходе от глееподзолистых почв к тундровым поверхностно-глеевым почвам обусловлено криогенными процессами, резким уменьшением видового разнообразия и численности кислотообразующих микроорганизмов в связи с жестким температурным режимом, а также изменением качества и количества органического материала, включающегося в процессы минерализации и гумификации. В гидроморфных рядах суглинистых почв, принадлежащих тем или иным подзонам, происходит увеличение разнообразия, количества ароматических и алифатических оксикислот, снижение набора алифатических незамещенных кислот и образование наиболее сильных (прежде всего щавелевой) кислот, что связано с разницей водного режима, определяющего различия видового состава живого напочвенного покрова и комплекса микромицетов автоморфных и полугидроморфных почв. Увеличение степени гумификации органических веществ независимо от увлажнения и зональной принадлежности почв приводит к снижению содержания углерода органических соединений и низкомолекулярных кислот в водных вытяжках почв.

С помощью расчетов термодинамических равновесий показана особая роль соединений  $Fe^{3+}$  в создании обменной кислотности органогенных и элювиальных горизонтов, имеющих значения pH солевых вытяжек менее 3.2. Горизонты с такой кислотностью встречаются в суглинистых почвах разной степени увлажнения в северной и крайнесеверной подзонах тайги и тундры, а также в полугидроморфных почвах средней подзоны тайги. Мобилизации  $Fe^{3+}$  способствует водная миграция водорастворимых органических кислот, и прежде всего ароматических, а также наиболее сильных алифатических оксикислот, обладающих высокой комплексообразующей способностью. Природа данных низкомолекулярных кислот определяется биохимическим составом растительных остатков и условиями их трансформации. Важнейшим источником кислотности минеральных горизонтов с  $pH_{KCl} < 4.5$  являются ионы  $Al^{3+}$ . В органогенных горизонтах кислотность определяется главным образом неспецифическими кислотами и растворимыми фульвокислотами, роль ионов  $Al^{3+}$  как кислоты, согласно классическому химическому пониманию термина «кислотность», невелика.

Методом кластерного анализа наибольшее сходство по показателям кислотности для профилей найдено между типичными подзолистыми и глееподзолистыми почвами, которые более близки с тундровыми поверхностно-глеевыми, чем с дерново-подзолистыми почвами.

Таким образом, на примере экосистем Европейского Северо-Востока показана связь природы кислотности почв и состава биоты. В своеобразии кислотно-основного состояния почв проявляется весь комплекс

биоценологических условий. Экологический подход в понимании кислотности почв требует дальнейшей разработки, являясь перспективным для решения различных вопросов почвоведения, в том числе почвенно-классификационных (Рожков, 2012).

## CONCLUSION

Acidity is a principle chemical characteristic of taiga and tundra soils. Soil acidity is evaluated in soil chemistry, soil-chemical monitoring, agrochemistry, and ecology. But, thereby general regulations are mostly fully understood, numerous aspects on acidity nature, first of all its interrelation with composition of living organisms, merit detailed consideration.

The methodological basis of research is system approach and consideration of ecosystem as a unity of functionally linked components (soils, vegetation, soil microbiota, and fauna) on sample of ecosystems of the European North-East (Komi Republic). Evolutionally, biota has developed various adaptation mechanisms to severe climate conditions. Adaptation samples are formation of perennial tree coniferous vegetation and mossy soil cover which spare living resources. Further adaptation samples are surface root system which ensures intake of nutrition elements at the very beginning of vertical water stream, domination of fungi microflora, and formation of essential quantities of acid compounds, as well low-molecular-weight compounds, which allow living organisms to get required nutrition elements needed for body construction and functioning. Considerable extension of the republic from north to south with preferably plain surface is responsible for zonal (subzonal) features in development of living organisms. South taiga subzone on drained places is characterized by enough grasses in grassy-undershrub vegetation layer whereas middle and north taiga zones show highly insignificant participation of grasses in vegetation formation. Towards north taiga and tundra zones, fungal biomass decreases, species composition of micromycetes changes. Severe climatic conditions northwards determine replacement of tree communities by shrubs. Low annual bioproductivity, short period of biological activity are responsible for decrease in amount of water-soluble organic compounds. The above-mentioned circumstances are reflected in soil formation processes and, consequently, in soil acidity nature.

Treating soil as a body being evolutionally connected with biota development has allowed for conclusion that variability of acid properties and buffer characteristics of taiga and tundra soils, as well as presence (expression) of interlinks between particular estimates are limited by organic and eluvial soil horizons with abundant plant roots, highest quantity and diversity of microbiota where biological cycle of matter proceeds. Non-variation of acid characteristics and interlinks between them in illuvial soil horizons is related



to insignificant transformation of these horizons by soil processes and makes itself evident in zero or low content of components being direct soil formation products (organic and Al-, Fe-organic compounds, also minerals from group of soil chlorites).

Along with transition from south to north from soddy-podzolic to gley-podzolic soils, podzolic soils have been revealed for a regular decrease in pH values of water and salt extracts from organic horizons. This fact is related to specific biological cycle of  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{K}^+$  which participate in neutralization of acid components in soils of different climatic zones and subzones. Total amount of these elements being annually transported with leaf fall onto area unit is 2.5—3.5 times as higher in middle and south taiga than that in north taiga. The same situation with pH values is observed in eluvial soil horizons but is less expressed as compared to organic horizons. Analysis of different forms of potential acidity of soil organic horizons has revealed that latitudinal zonality influences the nature of organic compounds that actually determine potential acidity. Organic horizons of soddy-podzolic soils are characterized by the minimum of both weakly- and strongly-acid exchangeable components. North taiga and tundra organic horizons do not differ by content of potential acidity sources of different power. Middle taiga litter takes an interposition: amount of strongly-acid exchangeable components is as that in south taiga and amount of weakly-acid centers is comparable to that in north taiga and tundra. Variation coefficients for the  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$  and  $\text{pH}_{\text{KCl}}$  values by soils and soil horizons are less than 10 %. Saturation of soil absorption complex, exchangeable and hydrolytic acidity varies within 10—50 %.

Total weight carbon concentration of water-soluble organic compounds comprises 140—430 in taiga and 40—70  $\text{mg}/\text{dm}^3$  in tundra soils. Content of low-weight water-soluble organic acids, a highly important actual soil acidity source, varies within 0.2—15.8  $\text{mg}/\text{dm}^3$  which does not exceed 5 % in terms of the equivalent amount of carbon of water-soluble organic soil compounds.

A sub-zonal feature of north-taiga gley-podzolic soils is high content and diversity of water-soluble low-weight organic oxy-acids which have lowest  $\text{p}K_a$  values. The specificity of middle-taiga typically podzolic soils is high content of less strong aliphatic non-substituted acids. Accumulation of aliphatic oxy-acids in gley-podzolic soils is proposed to be related to low oxidation rate of these acids into polybasic carboxylic acids, as well as to their dehydration into unsaturated acids in conditions of weak evaporation and high moisture content. Low content of low-weight water-soluble organic acids in tundra surface-gley soils is related to cryogenic processes, sharply decreased species diversity and number of acid-forming microorganisms because of unfavorable temperature regime and change in quality and quantity of organic material involved into the processes of mineralization and humification. Hydromorphic loamy soils from different subzones are characterized with high diversity and number of aromatic and aliphatic oxy-acids, low diversity and number of aliphatic non-substituted acids and formation of strong (first of all oxalic) acids due to other water regime responsible for the difference in species composition of living soil cover and micromycetes in automorphic and semi-hydromorphic soils. High organic matter humification

degree results in low carbon content of organic compounds and low-weight acids in soil water extracts independently of moisture content and zonal attribution.

Calculations of thermodynamic balances have shown a special role of  $\text{Fe}^{3+}$  compounds in exchangeable acidity of organic and eluvial soil horizons with  $\text{pH}_{\text{salt}}$  less than 3.2. Soil horizons with this acidity values are met within differently-moist loamy soils in north and far-north taiga and tundra subzones, as well as in semi-hydromorphic soils of middle taiga subzone.  $\text{Fe}^{3+}$  mobilization is favored by water migration of water-soluble organic acids, first of all aromatic acids and strong aliphatic oxy-acids, which are of a high complexing ability. The nature of these low-weight acids depends on biochemical composition of plant remnants and their transformation conditions. An important acidity source of mineral horizons with  $\text{pH}_{\text{KCl}} < 4.5$  is represented by  $\text{Al}^{3+}$  ions whereby in organic soil horizons it is represented mainly by non-specific acids and soluble fulvic acids, the role of  $\text{Al}^{3+}$  ions as acid according to the classical chemical understanding of the term «acidity» is insignificant.

By the cluster analysis method, the highest similarity degree by acidity estimates for soil profiles is found for typically podzolic and gley podzolic soils which are rather close to tundra surface-gley than to soddy-podzolic soils.

Thus, there is demonstrated a relation between soil acidity and biota composition on sample of ecosystems of the European North-East. The specificity of acid-base soil status reflects the whole complex of biocenotic conditions. The ecological approach applied to soil acidity problem needs further development and is promising for solving various soil science questions, including soil-classification ones (Рождков, 2012).



# ПРИЛОЖЕНИЕ



Таблица 1

Физико-химические величины и их размерность

Термины, вышедшие из употребления	Термины и определения согласно РД 50-160-79 (1979)	Рекомендуемые обозначения и уравнения связи	Единицы измерения
Грамм-молекула	Количество вещества — величина, характеризующая размер порции вещества, в которой численность содержащихся в ней частиц X равна $N(X)$	$n(X) = \frac{N(X)}{N_A}$ $N_A = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ (число Авогадро)	Моль
—	Эквивалент — $1/z$ часть частицы X. Число $z$ называется числом эквивалентности		
Грамм-эквивалент	Количество эквивалентов вещества — произведение числа эквивалентности на количество вещества частиц X	$n\left(\frac{1}{z} X\right) = z \cdot n(X)$	Моль
Эквивалентный вес	Молярная масса эквивалента $M\left(\frac{1}{z} X\right)$ — отношение молярной массы $M(X)$ частиц X к числу эквивалентности $z$	$M\left(\frac{1}{z} X\right) = \frac{M(X)}{z}$	г/моль
Процентное содержание в твердой пробе	Массовая доля $i$ -того компонента вещества — отношение массы $i$ -того компонента, содержащегося в веществе, к общей массе вещества	$\omega(X) = \frac{m(X)}{m_0}$ $\omega(X) = \frac{m(X) \cdot 100}{m_0}$	Доля от 1 (% , ‰, млн <sup>-1</sup> ) %
Процентная концентрация в растворе	Массовая доля $i$ -того компонента в растворе — отношение массы $i$ -того компонента, содержащегося в растворе, к общей массе раствора	$\omega(X) = \frac{m(X)}{m_p}$ $\omega(X) = \frac{m(X) \cdot 100}{m_0}$	Доля от 1 (% , ‰, млн <sup>-1</sup> ) % (‰, млн <sup>-1</sup> )
Молярность раствора	Молярная концентрация — отношение количества вещества, содержащегося в системе, к общему объему системы	$c(X) = \frac{n(X)}{V_0}$	Моль/дм <sup>3</sup>
Нормальность раствора	Молярная концентрация эквивалента — отношение количества эквивалентов вещества X, содержащегося в системе, к общему объему системы	$c\left(\frac{1}{z} X\right) = \frac{n\left(\frac{1}{z} X\right)}{V_0}$	Моль/дм <sup>3</sup>

Таблица 2

Относительные величины и их единицы

Наименование величины	Единица			определение
	наименование	обозначение		
		международное	русское	
Относительная величина (безразмерное отношение физической величины к одноименной физической величине, принимаемой за исходную): массовая доля, молярная доля и т. п.	единица	—	—	1
	(число 1)	%	%	$10^{-2}$
	процент	‰	‰	$10^{-3}$
	промилле	ppm	млн <sup>-1</sup>	$10^{-6}$
миллионная доля				

## ЛИТЕРАТУРА

- Абрамова М. М.* Сезонная изменчивость некоторых химических свойств лесной подзолистой почвы // Тр. Почв. ин-та им. В. В. Докучаева. М.: АН СССР, 1947. Т. 25. С. 228—273.
- Авдолькин А. А.* Потенциальная кислотность почв, зависимость от pH. Автореф. дис. ... канд. биол. наук. М., 2005.
- Агрохимические методы исследования почв.* М.: Наука, 1975.
- Александровский А. Л.* Эволюция почв Восточно-Европейской равнины в голоцене. М.: Наука, 1983.
- Алексеева С. А., Дронова Т. Я., Лагонин Д. В., Соколова Т. А.* Буферность к кислоте элювиальных горизонтов торфянисто-подзолисто-глеевой почвы и выделенных из нее гранулометрических фракций // Вестн. МГУ. Сер. 17. Почвоведение. 2003. № 2. С. 3—8.
- Алисов Б. П.* Климат СССР. М.: МГУ, 1956.
- Амельянчик О. А., Воробьева Л. А.* Аллювий в водных и солевых вытяжках из подзолистых почв // Почвоведение. 1999. № 9. С. 1096—1106.
- Амельянчик О. А., Воробьева Л. А.* Кислотные компоненты водных и солевых вытяжек из подзолистых почв // Почвоведение. 2003. № 3. С. 289—300.
- Антипов-Каратаев И. Н., Казер Г. М.* О природе поглощения ионов глинами и почвами. I. Поглощение одновалентных и двухвалентных катионов бентонитовой глиной и натролитом // Коллоидный журнал. 1947. Т. 9. № 3. С. 161—168.
- Аристовская Т. В.* Микробиология подзолистых почв. М.; Л.: Наука, 1965.
- Артекина 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.
- Арчегова И. Б.* Характеристика процессов почвообразования в некоторых ландшафтах Воркутинской тундры. Материалы по почвам Коми АССР. Сыктывкар, 1972. С. 38—46.
- Арчегова И. Б.* Химический состав лизиметрических вод подзолистой почвы Коми АССР // Почвоведение. 1976. № 3. С. 66—76.
- Арчегова И. Б.* Гумусообразование на севере Европейской территории СССР. Л.: Наука, 1985.
- Арчегова И. Б., Забоева И. В.* Криогенные проявления в почвах Коми АССР. Сыктывкар, 1974.
- Арчегова И. Б., Федорович В. А.* Методологические аспекты изучения почв на современном этапе. Екатеринбург: УрО РАН, 2003.
- Атлас почв Республики Коми / Под ред. Г. В. Добровольского, А. И. Таскаева, И. В. Забоевой.* Сыктывкар: КРТ, 2010.
- Барановская А. В.* Особенности гумусонакопления и состава гумуса в почвах Коми АССР // Тр. Коми филиала АН СССР. Сер. Географическая. 1952. Вып. 1. С. 139—171.



Безносиков В. А., Лодыгин Е. Д. Фракционно-групповой состав гумуса криогенных поверхностно-глеевых и гидроморфных почв Большеземельской тундры // Вестник СПбГУ. Сер. 3. 2012. Вып. 1. С. 107—120.

Беляев С. В., Забоева И. В., Попов В. А., Рубцов М. Д. Почвы Печорского промышленного района. М.; Л.: Наука, 1965.

Беляев С. В., Забоева И. В., Попов В. А., Стенина Т. А. Почвенные условия Интинского промышленного района. (По работам 1956—1957 гг.). Сыктывкар, 1959. Фонды КНЦ УрО РАН. Ф. 1. Оп. 7. Д. 264.

Биогеоценологические исследования на сеяных лугах в восточноевропейской тундре. Л.: Наука, 1979.

Бобкова К. С. Биологическая продуктивность хвойных лесов европейского Северо-Востока. Л.: Наука, 1987.

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.

Васенев И. И., Таргульян В. О. Ветровал и таежное почвообразование. М.: Наука, 1995.

Васияров Г. Г., Алексеева Г. С. Концентрирующие патроны ДИАПАК / Под ред. С. М. Старовойтова. Вып. 2. М.: Изд-во ЗАО «БиоХимМак СТ», 2007.

Васильевская В. Д. Почвообразование в тундрах Средней Сибири. М.: Наука, 1980.

Вернадский В. И. Биосфера I—II // Избр. соч. М.: Наука, 1990. Т. 5. С. 7—105.

Виноградова Ю. А., Лаптева Е. М., Хабибулина 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.

Воробьева Л. А. О кислотных и основных компонентах почвенных растворов и вытяжек из почв // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 17. Почвоведение. 1982. № 3. С. 31—35.

Воробьева Л. А. Теория и методы химического анализа почв. М.: МГУ, 1995.

Воробьева Л. А. Химический анализ почв. М.: МГУ, 1998.

Воробьева Л. А., Авгонькин А. А. Зависимость потенциальной кислотности почв от pH // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 17. Почвоведение. 2003. № 1. С. 3—7.

Воронин А. Д. Методологические принципы и методическое значение концепции иерархических уровней структурной организации почвы // Вест. Моск. ун-та. Сер. 17. Почвоведение. 1979. № 1. С. 3—10.

Гармаш А. В., Устинова И. В., Кудрявцев А. В., Воробьева О. Н. Потенциометрический анализ сложных протолитических систем методом рК-спектроскопии с использованием линейной регрессии // Журн. аналит. химии. 1998. Т. 53. № 3. С. 241—248.

Генетические особенности почв Европейского Северо-Востока и их рациональное использование. Т. 1. Закономерности процессов в естественных и культурных биогеоценозах Большеземельской тундры. 1981. Фонды КНЦ УрО РАН. Ф. 3. Оп. 2. Д. 411.

Говоренков Б. Ф. Фитомасса и круговорот элементов в культурном лиственничнике и естественном сосняке Линдуловской рожи: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Л., 1973.

ГОСТ 2612-91. Почвы. Определение гидролитической кислотности по методу Каппена в модификации ЦИНАО. М.: Изд-во стандартов, 1992.

ГОСТ 26423-85 — ГОСТ 26428-85. Почвы. Методы определения удельной электрической проводимости, pH и плотного остатка водной вытяжки. М.: Изд-во стандартов, 1985.

ГОСТ 26483-85 — ГОСТ 26490-85. Почвы. Определение pH солевой вытяжки, обменной кислотности, обменных катионов, содержания нитратов, обменного аммония и подвижной серы методом ЦИНАО. М.: Изд-во стандартов, 1994.

ГОСТ 8.207-76. Межгосударственный стандарт. Государственная система. Обеспечение единства измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. М.: Изд-во стандартов, 1985.

ГОСТ 8.417-2002. Государственная система обеспечения единства измерений. Единицы величин. Взамен ГОСТ 8.417-81; введ. 2003-09-01. Минск: Межгос. совет по стандартизации метрологии и сертификации. М.: Изд-во стандартов, 2003.

ГОСТ Р 52991-2008. Вода. Методы определения содержания общего и растворенного органического углерода. М.: Стандартиформ, 2009.

*Данченко Н. Н., Перминова И. В., Гармаш А. В., Кугрявцев А. В.* Определение карбоксильной кислотности гумусовых кислот титриметрическими методами // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1988. Т. 39. № 2. С. 112—114.

*Димо В. Н.* Тепловой режим почв СССР. М.: Колос, 1972.

*Дмитриев Е. А.* Математическая статистика в почвоведении. М.: МГУ, 1995.

*Дмитриев Е. А., Николаенко А. В.* Пространственно-временная неоднородность почв и рН // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 17. Почвоведение. 1996. № 4. С. 3—14.

*Дмитриев Е. А., Самсонова В. П.* Квазипериодичность в изменении некоторых свойств дерново-подзолистой почвы под ельником // Биологические науки. 1979. № 4. С. 92—97.

*Добровольский Г. В.* Роль и значение почв в становлении и эволюции жизни на Земле // Роль почвы в формировании и сохранении биологического разнообразия / Г. В. Добровольский, И. Ю. Чернов (отв. ред.). Товарищество научных изданий КМК. М., 2011. С. 7—16.

*Добровольский Г. В., Урусевская И. С.* География почв. М.: МГУ, 2004.

*Докучаев В. В.* Естественнoисторическая классификация русских почв // Сочинения. М.; Л.: АН СССР. 1950. Т. 4. С. 255—286.

*Емцев В. Г.* Некоторые вопросы морфологии и физиологии азотфиксирующих *Clostridium*. М.: Колос, 1966.

*Забоева И. В.* Почвы и земельные ресурсы Коми АССР. Сыктывкар, 1975.

*Забоева И. В.* Основные генетические черты подзолистых почв // Продуктивность подзолистых почв северо-восточной части Нечерноземной зоны. Сыктывкар, 1989. С. 6—14.

*Забоева И. В., Караваева Н. А.* Евгения Николаевна Иванова. Сыктывкар, 2009. (Сер. Люди науки / Коми НЦ УрО РАН; Вып. 34).

*Забоева И. В., Русанова Г. В.* Пространственное варьирование некоторых химических и физико-химических свойств сильноподзолистых и глееподзолистых почв Коми АССР // Почвоведение. 1972. № 12. С. 124—128.

*Заварзин Г. А.* Становление биосферы // Микробиология. 1997. Т. 66. № 6. С. 725—734.

*Зайгельман Ф. Р.* Мелиорация почв. М.: МГУ, 2003.

*Зверева Т. С., Стрелкова А. А., Толстогузов О. В.* Глееобразование в таежной зоне и изменение поверхностно-глеевых почв при сельскохозяйственном использовании. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 1997.

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

*Звягинцев Д. Г., Зенова Г. М.* Экология. М.: МГУ, 2005.

*Зонн С. В.* Влияние леса на почвы. М.: АН СССР, 1954.

*Иванова Е. Н.* Основные закономерности в распределении почв вдоль трассы Печорской ж. д. // Тр. Коми филиала АН СССР. Сер. Географическая. 1952. Вып. 1. С. 5—33.

*Иванова Е. Н., Полицева О. А.* Почвы европейских тундр // Тр. Коми филиала АН СССР. Сер. Географическая. Вып. 1. 1952. С. 72—122.

*Игнатенко И. В.* Почвы восточноевропейской тундры и лесотундры. М.: Наука, 1979.

*Игнатенко И. В., Норин Б. Н., Рахманина Т. В.* Круговорот зольных элементов и азота в некоторых биогеоценозах восточноевропейской лесотундры // Почвы и растительность мерзлотных районов СССР. Материалы V симпозиума. Магадан, 1973. С. 335—350.

ИСО 31-8. Величины и единицы. Физическая химия и молекулярная физика. Изд. 3, взамен ИСО 30-8:1980; введ. 1992-12-15. М.: Изд-во стандартов, 1992.

*Калабин Г. В., Моисеенко Т. И.* Эмиссия, перенос и выпадение кислотных осадков в Арктических регионах // Известия РАН. Серия географическая. 2011. № 5. С. 50—61.

*Канев В. В.* Параметры оглеения и подзолообразования в почвах на покровных суглинках северо-востока русской равнины. Екатеринбург: УрО РАН, 2001.

*Караванова Е. И., Тимофеева Е. А.* Химический состав растворов макро- и микропор поверхностных горизонтов некоторых почв ЦАГПБЗ // Почвоведение. 2009. № 12. С. 1456—1463.

*Карпачевский Л. О.* Пестрота почвенного покрова в лесном биогеоценозе. М.: МГУ, 1977.

*Карпачевский Л. О.* Экологическое почвоведение. М.: МГУ, 1993.

*Кауричев И. С., Иванова Т. Н., Ноздрунова Е. М.* О содержании низкомолекулярных органических кислот в составе водорастворимого органического вещества почв // Почвоведение. 1963. № 3. С. 27—35.

*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.

*Кауричев И. С., Яшин И. М.* Влияние идей А. А. Роде на формирование гипотез о генезисе подзолистых почв таежной зоны // Почвоведение. 1996. № 5. С. 552—563.

*Кауричев И. С., Яшин И. М., Черников В. А.* Теория и практика метода сорбционных лизиметров в экологических исследованиях. М.: Изд-во МСХА, 1996.

Кислотные осадки и лесные почвы / Под ред. В. В. Никонова, Г. Н. Копцик. Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 1999.

Классификация и диагностика почв России / Авторы и составители: Л. Л. Шишов, В. Д. Тонконогов, И. И. Лебедев, М. И. Герасимова. Смоленск: Ойкумена, 2004.

Классификация и диагностика почв СССР. М.: Колос, 1977.

*Кононенко А. В.* Гидротермический режим таежных и тундровых почв европейского Северо-Востока. Л.: Наука, 1986.

*Коробова Н. Л.* Характеристика кислотно-основного состояния подзолистых почв Центрального лесного государственного биосферного заповедника. Автореф. дис. ... канд. биол. наук. М., 1996.

*Крешков А. П.* Основы аналитической химии. Кн. 1. М.: Химия, 1970.

*Криволуцкий Д. А.* Почвенная фауна в экологическом мониторинге. М.: Наука, 1994.

*Кузнецова Е. Г., Пыстина Т. Н.* Экологический мониторинг почв и растительного покрова на территории расположения Средне-Тиманского бокситного рудника // Современные проблемы загрязнения почв. III Межд. науч. конф. Москва, МГУ им. Ломоносова, 24—28 мая 2010 г. С. 366—367.

*Кузнецова Н. А.* Организация сообществ почвообитающих коллембол. М.: ГНО «Прометей» МПГУ, 2005.

*Лаптева Е. М., Грищенко Н. В., Козачок Ж. Н.* Влияние степени гидроморфизма на содержание подвижных форм железа в болотно-подзолистых почвах // Структурно-функциональная организация почв и почвенного покрова европейского Северо-Востока. СПб.: Наука, 2001. С. 85—91.

Леса Республики Коми / Под ред. Г. М. Козубова, А. И. Таскаева. М.: Издательско-продюсерский центр «Дизайн. Информация. Картография», 1999.

- Лизиметры в почвенных исследованиях / Под ред. Л. Л. Шишова. М.: Почвенный ин-т им. В. В. Докучаева, 1998.
- Лодыгин Е. Д., Безносиков В. А. Изучение молекулярной структуры гумусовых кислот подзолистых и болотно-подзолистых почв методом <sup>13</sup>C-ЯМР-спектроскопии // Почвоведение. 2003. № 9. С. 1085—1094.
- Лодыгин Е. Д., Безносиков В. А., Чуков С. Н. Структурно-функциональные параметры гумусовых веществ подзолистых и болотно-подзолистых почв. СПб.: Наука, 2007.
- Лодыгин Е. Д., Шамрикова Е. В. Оценка кислотно-основных свойств торфянисто-подзолисто-глееватой почвы методом рК-спектроскопии // Почва, экология, общество: Тез. докл. Докучаевских молодежных чтений. СПб., 1999. С. 33.
- Лукина Н. Ф., Горбачева Т. Т., Никонов В. В., Лунина М. А. Пространственная изменчивость кислотности почв в процессе техногенной сукцессии лесных биогеоценозов // Почвоведение, 2003. № 1. С. 33—47.
- Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989.
- Мажитова Г. Г. Температурные режимы почв в зоне несплошной мерзлоты европейского Северо-Востока России // Почвоведение. 2008. № 1. С. 54—67.
- Мажитова Г., Пастухов А. Международный конгресс «Eurosoil-2008» // Вестн. Института биологии. 2009. № 1 (135). С. 35—37.
- Макаров М. И., Негбаев Н. П. Влияние кислотных осадков на подвижность органического вещества в лесных почвах // Почвоведение. 1994. № 8. С. 111—118.
- Малинина М. С., Иванилова С. В. Фенольные соединения в растворах различных типов почв Центрального лесного заповедника // Почвоведение. 2008. № 4. С. 421—430.
- Мартыненко В. А. Флористический состав хвойных лесов Коми АССР. Сыктывкар, 1990.
- Материалы по почвам Коми АССР ко II региональному совещанию почвоведов северо- и среднетаежной подзоны Европейской части СССР. Сыктывкар, 1972.
- Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. М.: Мир, 1974.
- Мотузова Г. В., Зорина А. В., Степанов А. А. Водорастворимые органические вещества подстилок Al-Fe-гумусовых подзолов Кольского полуострова // Почвоведение. 2005. № 1. С. 65—73.
- Мюллер Э., Лефлер В. Микология. М.: Мир, 1995.
- Никитин Б. А. Уточнение к методике определения гумуса в почве // Агрохимия. 1983. № 8. С. 18—26.
- Одум Ю. Основы экологии. М.: Мир, 1975.
- Определитель лишайников СССР. Вып. 2. А. Н. Окснер. Морфология, систематика и географическое распространение, 1974. Л.: Наука, С. 209—223.
- Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: МГУ, 1990.
- Орлов Д. С. Химия почв. М.: МГУ, 1992.
- Орлов Д. С. Дискуссионные проблемы современной химии почв // Почвоведение. 2001. № 3. С. 375—382.
- Певный А. А., Соколова Т. А. Кислотно-основное состояние почв водораздельных территорий среднетаежной подзоны Республики Коми // Почвоведение. 1997. № 8. С. 943—951.
- Пинский Д. Л. Ионнообменные процессы в почвах. Пуццино, 1997.
- ПНДФ 14.1:2:4.190-03. Методика определения дихроматной окисляемости (ХПК) в пробах природных, питьевых и сточных вод фотометрическим методом с применением анализатора жидкости «Флюорат-02». М., 2003.
- Подзолистые почвы центральной и восточной частей Европейской территории СССР. Л.: Наука, 1980.
- Польничева О. А. Почвы тундры и лесотундры вдоль Печорской ж.д. от ст. Абезь до ст. Воркута // Тр. Коми филиала АН СССР. Сер. Географическая. 1952. Вып. 1. С. 33—72.

Пономарева В. В., Плотникова Т. А. Гумус и почвообразование. Л.: Наука, 1980.

Пономарева В. В., Сотникова Н. С. Закономерности миграции и аккумуляции элементов в подзолистых почвах (лизиметрические наблюдения) // Биохимические процессы в подзолистых почвах. Л., 1972. С. 6—56.

Почвы восточно-европейской тундры и их биопродуктивность. Т. 1. Фонды КНЦ УрО РАН. 1976. Ф. 3. Оп. 2. Д. 325.

Почвы Европейского Северо-Востока и их плодородие / А. А. Безносиков, А. А. Бобров, Г. М. Втюрин и др. Л.: Наука, 1989.

Почвы зоны переброски части стока северных рек / Русанова Г. В., Кузнецова Е. Г., Соколова Т. А., Казаков В. Г., Константинова Т. П. Л.: Наука, 1983.

Почвы Коми АССР. М.: Изд-во АН СССР, 1958.

Почвы Печорского промышленного района. М.; Л.: Наука, 1965.

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

Продуктивность подзолистых почв северо-восточной части нечерноземной зоны. Сыктывкар, 1989. (Тр. Коми научного центра УрО АН СССР. № 103).

Производительные силы Коми АССР. Т. III. Ч. 1. Растительный мир. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1954.

Процессы в целинных и освоенных почвах Севера. Сыктывкар, 1991. (Тр. Коми науч. центра УрО АН СССР. № 122).

Путеводитель научной почвенной экскурсии // Лесная зона (сезонно-промерзающие почвы). Сыктывкар, 2002. (Институт биологии Коми НЦ УрО РАН).

РД 50-160-79. Методические указания. Внедрение и применение СТ СЭВ 1052-78 «Метрология. Единицы физических величин». Введен впервые 1980-01-01. М.: Изд-во стандартов, 1979.

Регуляторная роль почвы в функционировании таежных экосистем. М.: Наука, 2002.

Роге А. А. Некоторые данные о физико-химических свойствах водорастворимых веществ в лесных подстилках // Почвоведение. 1941. № 3. С. 103—128.

Роге А. А. Факторы почвообразования и почвообразовательный процесс // Почвоведение. 1958. № 9. С. 29—38.

Родин Л. Е., Базилевич Н. И. Динамика органического вещества и биологический круговорот зольных элементов и азота в основных типах растительности земного шара. М.: Наука, 1965.

Рожков В. Н. Почвенная информатика. М.: Агропромиздат, 1989.

Рожков В. А. Классификация и классификация почв // Почвоведение. 2012. № 3. С. 259—269.

Розанов Б. Г. Морфология почв. М.: МГУ, 1983.

Роль почвы в формировании и сохранении биологического разнообразия. М.: Товарищество научных изданий КМК, 2011.

Русанова Г. В. Сезонная динамика Са, Mg и Н в подзолистых почвах. Современные процессы в подзолистых почвах Северо-Востока европейской части СССР. Л.: Наука, 1970. С. 57—69.

Рыбалкина А. В. К сравнительной характеристике некоторых микробиологических процессов в северных почвах европейской части СССР // Тр. Коми филиала АН СССР. Сер. Географическая. 1952. Вып. 1. С. 171—195.

Рязанов М. А., Дудкин Б. Н. Изучение кислотно-основных свойств суспензий  $\gamma$ - $Al_2O_3$  методом рК-спектроскопии // Коллоидный журнал. 2003. Т. 65. № 6. С. 831—836.

Рязанов М. А., Лодыгин Е. Д., Безносиков В. А., Злобин Д. А. Использование метода рК-спектроскопии для оценки кислотно-основных свойств фульвокислот // Почвоведение. 2001. № 8. С. 934—941.

- Рязанов М. А., Рязанов А. М., Злобин Д. А. Использование рК-спектроскопии при определении констант диссоциации слабых кислот в практикуме по физической химии // Изв. ВУЗов: Химия и химическая технология. 2000. Т. 43. № 5. С. 150.
- Самсонова В. П. Пространственная изменчивость почвенных свойств. М.: URSS, 2007.
- Смагин А. В. Методологические подходы к построению математических моделей структурно-функциональной организации почв // Доклады по экологическому почвоведению. 2007. № 2. Вып. 6. С. 17—62.
- Соколова Т. А. Химические основы мелиорации кислых почв: М.: МГУ, 1993.
- Соколова Т. А. Роль почвенной биоты в процессах выветривания минералов (обзор литературы) // Почвоведение. 2011. № 1. С. 64—81.
- Соколова Т. А., Дронова Т. Я., Артюхов Д. Б., Коробова Н. Л. Пространственное и временное варьирование величин рН в подзолистых почвах Центрально-лесного биосферного заповедника // Почвоведение, 1997. № 11. С. 1339—1348.
- Соколова Т. А., Дронова Т. Я., Толпешта И. И. Глинистые минералы в почвах. Тула: Гриф и К, 2005.
- Соколова Т. А., Дронова Т. Я., Толпешта И. И., Иванова С. Е. Взаимодействие лесных суглинистых подзолистых почв с модельными кислыми осадками и кислотнo-основная буферность подзолистых почв. М.: МГУ, 2001.
- Соколова Т. А., Терехин В. Г., Шамрикова Е. В. Взаимное влияние некоторых химических свойств почв и состава и функционирования биоты в связи с проблемой сохранения биологического разнообразия // Роль почвы в формировании и сохранении биологического разнообразия / Г. В. Добровольский, И. Ю. Чернов (отв. ред.). М.: Товарищество научных изданий КМК, 2011. С. 214—236.
- Соколова Т. А., Толпешта И. И., Трофимов С. Я. Почвенная кислотность. Кислотнo-основная буферность почв. Соединения алюминия в твердой фазе почвы и почвенном растворе. Тула: Гриф и К, 2007.
- Состояние биотического комплекса тундровых почв окрестностей Воркуты // Полярная криосфера и воды суши / Под ред. В. М. Котлякова. М.; СПб., 2011. С. 205—214.
- Сотникова Н. С. Миграция аморфных соединений кремния и обменных кальция, магния в заболоченных почвах Приневской низменности // Вестник ЛГУ. Сер. География и геология. № 12. 1984. С. 66—73.
- Стеница Т. А. Микробиологическая характеристика некоторых почв Коми АССР // Известия Коми филиала Всесоюзного географического общества. Сыктывкар: Коми книжное издательство, 1964. С. 38—48.
- Строганова М. Н., Урусевская И. С., Шоба С. А., Щипухина Л. С. Морфогенетические свойства почв Центрально-лесного государственного заповедника, их диагностика и систематика // Генезис и экология почв Центрально-лесного государственного заповедника. М.: Наука, 1979. С. 18—53.
- Структурно-функциональная организация почв и почвенного покрова европейского Северо-Востока. СПб.: Наука, 2001.
- Таяжные почвы Коми АССР и их плодородие. Сыктывкар, 1985. (Тр. Коми филиала АН СССР. № 71).
- Таланов В. М., Житный Г. М. Ионные равновесия в водных растворах. М.: Академия Естествознания, 2007.
- Творожникова Т. А. Структурно-функциональная организация микоризных корневых окончаний *Piseta obovata* Ledeb. Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Сыктывкар, 2009.
- Творожникова Т. А., Загирова С. В., Пунегов В. В. Сезонная динамика роста эктомикоризных корней ели сибирской и содержания в них сахаров // Физиология растений. 2009. Т. 56. № 1. С. 117—123.
- Тимофеева Е. А., Караванова Е. И., Смагин А. В. Основная гидрофизическая характеристика и состав почвенных растворов некоторых почв Центрального

лесного государственного природного биосферного заповедника // Вестник МГУ. Сер. 17. Почвоведение. 2007. № 4. С. 25—30.

*Тихонов А. Н., Арсенин В. Я.* Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1986.

*Толпешта И. И., Соколова Т. А.* Соединения алюминия в почвенных растворах и его миграция в подзолистых почвах на двухчленных отложениях // Почвоведение. 2009. № 1. С. 29—41.

*Торлопова Н. В., Робакидзе Е. А.* Влияние поллютантов на хвойные фитоценозы (на примере Сыктывкарского лесопромышленного комплекса) // Екатеринбург: УрО РАН, 2003.

*Трофимов С. Я., Караванова Е. И.* Жидкая фаза почв: Учебное пособие по некоторым главам курса химии почв. М.: МГУ, 2009.

*Умаров М. М., Асеева И. В.* Свободные аминокислоты некоторых почв СССР // Почвоведение, 1971. № 10. С. 108—111.

*Ушакова Н. Н.* Курс аналитической химии для почвоведов. М.: МГУ, 1984.

*Федоровский Т. Г., Лагонин Д. В., Соколова Т. А.* Характеристика кислотности торфянисто-подзолисто-глеевой почвы различными методами // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 17. Почвоведение. 2005. № 1. С. 22—29.

Флора споровых растений СССР. Т. I. Листостебельные мхи (1). М.; Л.: Изд-во Академии наук СССР, 1952.

*Форсайт Д., Малькольм М., Моулер К.* Машинные методы математических вычислений. М.: Мир, 1980. С. 78—95.

*Фролова Л. Н.* Особенности почвообразования в еловых лесах в связи со сменой пород в условиях Коми АССР. Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Сыктывкар, 1965.

*Хабибуллина Ф. М.* Почвенная микобиота естественных и антропогенно нарушенных экосистем северо-востока Европейской части России. Автореф. дис. ... д-ра биол. наук. Сыктывкар, 2009.

*Хабибуллина Ф. М., Творожникова Т. А.* Роль микромицетов в трансформации растительных остатков в ельнике чернично-зеленомошном средней подзоны тайги // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. 2007. № 4. С. 40—46.

*Холопова Л. Б.* Динамика свойств почв в лесах Подмосковья. М.: Наука, 1982.

Хромато-масс-спектрометрическое определение фталатов и органических кислот в воде. Методические указания. МУК 4.1.738-99. 1999.

*Чернов В. А.* О природе почвенной кислотности. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1947.

*Чернов И. Ю., Добровольская Т. Г., Лысак Л. В.* Почва и микробное разнообразие // Роль почвы в формировании и сохранении биологического разнообразия / Г. В. Добровольский, И. Ю. Чернов (отв. ред.). М.: Товарищество научных изданий КМК, 2011. С. 22—65.

*Шамрикова Е. В.* Кислотные и основные компоненты минеральных горизонтов почв таежной зоны Республики Коми, обуславливающие обменную кислотность // Почвоведение. 2008. № 2. С. 183—192.

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

*Шамрикова Е. В.* Кислотность КС1-вытяжек из органогенных горизонтов подзолистых почв: источники, возможные равновесия // Почвоведение. 2010. № 7. С. 1—8.

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

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

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

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. 2012б. № 11. С. 102—107.

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. 2011а. № 11. С. 58—63.

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. 2012в. № 10. С. 1068—1076.

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.

Шамрикова Е. В., Казаков В. Г., Соколова Т. А. Варьирование показателей кислотности-основного состояния автоморфных суглинистых почв таежной и тундровой зон Республики Коми // Почвоведение. 2011б. № 6. С. 1—14.

Шамрикова Е. В., Кубик О. А., Пунегов В. В., Груздев И. В. Низкомолекулярные водорастворимые органические соединения почв южной тундры // Почвоведение. 2014 (в печати).

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

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

Шамрикова Е. В., Соколова Т. А., Забоева И. В. Буферность к кислоте минеральных горизонтов подзолистых и болотно-подзолистых почв Республики Коми // Почвоведение. 2003а. № 5. С. 533—542.

Шамрикова Е. В., Соколова Т. А., Забоева И. В. Кислотно-основная буферность органогенных горизонтов подзолистых и болотно-подзолистых почв Республики Коми // Почвоведение. 2003б. № 7. С. 714—723.

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

Шамрикова Е. В., Соколова Т. А., Забоева И. В. Формы кислотности и буферность к основанию минеральных горизонтов подзолистых и болотно-подзолистых почв Республики Коми // Почвоведение. 2005б. № 9. С. 958—967.

Широких И. Г., Широких А. А. Микробные сообщества кислых почв Кировской области. Киров: НИИСХ Северо-Востока, 2004.

Шоба В. Н. Формы миграции железа, алюминия и кремния в дерново-глубокоподзолистых почвах Салаира // Специфика почвообразования в Сибири. Новосибирск, 1978. С. 78—85.

Эберт К., Эгерер Х. Компьютеры. Применение в химии. М.: Мир, 1988. С. 388—394.

Юдин Ю. П. Растительность // Производительные силы Коми АССР. Т. III. Растительный мир. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1954. С. 16—42.

Яшин И. М., Васнев И. И., Валентици Р., Петухова А. А., Когут Л. П. Исследование влияния почвенной биогенной кислотности на подзолообразование // Известия ТСХА. 2012. Вып. 6. С. 142—157.



Яшин И. М., Кауричев И. С. Превращение растительных остатков и формирование групп гумусовых соединений в подзолистых почвах // Известия ТСХА. 1989. Вып. 4. С. 42—53.

Abrahamsen G., Stuanes A. O. Effect of acid deposition on properties and leaching of gley district brunisolic soil in Norvegy // Water, Air and Soil Pollution. 1986. Vol. 31. P. 865—878.

Adams W. A. Effects of lime applications to upland catchment on soil properties and the chemistry of drainage waters // J. Soil Sci. 1989. N 40. P. 585—597.

Argen S., Jacks G. Aluminium from two glacial tills — flows and retention mechanisms // Aqua Fennica. 1991. N 21. P. 29—37.

Arocena J. M., Glowa K. R. Mineral weathering in ectomycorrhizosphere of subalpine fir (*Abies lasiocarpa* (Hook) Nutt.) as a revealed by soil solution composition // Forest Ecology and Management. 2006. Vol. 133. P. 61—70.

Arocena J. M., Glowa K. R., Massicotte H. B., Lavkulich I. Chemical and mineral composition of ectomycorrhizosphere soils of subalpine fir (*Abies lasiocarpa* (Hook) Nutt.) in the E horizon of luvisol // Canadian J. of Soil Science. 1999. Vol. 79. P. 25—35.

Bache B. W. Soluble aluminium and calcium-aluminium exchange in relation to pH of dilute calcium chloride suspensions of acid soils // J. Soil Sci. 1974. N 25. P. 320—332.

Bergelen A., Hees P. A. W. van, Wahlberg O., Lundström U. S. The acid-base properties of high and low molecular weight organic acids in soil solutions of podzolic soils // Geoderma. 2000. Vol. 94. P. 223—235.

Bertsch P. M., Layton W. J., Barnhisel R. I. Speciation of hydroxy-aluminium solution by wet chemical and aluminium-27 NMR methods // Soil Sci. Soc. Amer. J. 1986. N 50. P. 1449.

Boruvka L., Mladkova L., Drabek O. Factor controlling spatial distribution of soil acidification and Al forms in forest soils // J. of Inorganic Biochemistry. 2005. Vol. 99. P. 1796—1806.

Breemen van N., Lundström U. S., Jongmans A. G. Do plants drive podzolization via rock-eating mycorrhizal fungi? // Geoderma. 2000. Vol. 94. P. 163—171.

Davis H., Mott J. B. Titration of fulvic acid fractions. Chemical changes at high pH // J. Soil Sci., 1981. Vol. 32. P. 393—397.

Drever J. I. The effect of land plants on weathering rates of silicate minerals // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1994. Vol. 58. Iss. 10. P. 2325—2332.

Drever J. I., Stillings L. L. The role of organic acids in mineral weathering // Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects. 1997. Vol. 120. P. 167—181.

Driscoll C. T., N. Van Breemen, Muider J. Aluminium chemistry in forest Spodosol // Soil Sci. Soc. Amer. J. 1985. Vol. 49. P. 437—444.

Ehrlich H. L. How microbes influence mineral growth and dissolution // Chemical Geology. 1996. Vol. 132. P. 5—9.

Espinosa S., Bosch E., Rosés M. Acid-base constants of neutral bases in acetonitrile-water mixtures // Analytica Chimica Acta. 2002. Vol. 454. P. 157—166.

Essington M. E. Soil and water chemistry. An integrative approach. Boca Raton: CRC Press, 2004.

Evans L. J. Some aspects of the chemistry of aluminum in podzolic soils // Commun. Soil Sci. and Plant Nutrition. 1988. Vol. 19. P. 793—803.

Fox T. R., Comerford N. B. Low-molecular-weight organic acids in selected forest soils of the south-eastern USA // Soil Sci. Soc. Amer. J. 1990. Vol. 54, N 4. P. 1139—1144.

García-Gil J. C., Ceppib S. B., Velascob M. I., Senesic A. Ploa and N. Long-term effects of amendment with municipal solid waste compost on the elemental and acidic functional group composition and pH-buffer capacity of soil humic acids // Geoderma. 2004. Vol. 121. P. 135—142.

Georges A. Guiochon and Lois Ann Beaver. Progress and future of instrumental analytical chemistry applied to the environment // *Anal. Chim. Acta*. 2004. Vol. 524. Iss. 1—2. P. 1—14.

Gerke J. Aluminiumcomplexation by humic substances and aluminum species in the soil solution // *Geoderma*. 1994. N 63. P. 165—175.

Gersper P. L. Chemical and physical soil properties and their seasonal dynamics at the Barrow intensive site // *Proc. Tundra Biome Symposium*. Washington, 1972. P. 10—25.

Gorban G. R., Clegg S., Courchesne F. Rhizosphere processes influencing the biogeochemistry of forest ecosystems // *Biogeochemistry*. 1998. Vol. 42. P. 107—120.

Griffiths R. P., Baham J. E., Caldwell D. F. Soil solution chemistry of ectomycorrhizal mats in forest soil // *Soil Biol. Biochem.* 1994. Vol. 26. N 3. P. 331—337.

Griffiths B. R., Madritch M. D., Swanson A. K. The effects of topography on forest soil characteristics in the Oregon Cascade Mountains (USA): Implications for the effects of climate change on soil properties // *Forest Ecology and Management*. 2009. N 257. P. 1—7.

Gulmini M., Zelano V., Daniele P. G., Prenesiti E., Ostacoli G. Acid-base properties of a river sediment: applicability of potentiometric titrations // *Anal. Chim. Acta*. 1996. Vol. 329. P. 33—39.

Hamer U. Priming effect of dissolved organic substrates on mineralization on lignin, peat, soil organic matter and black carbon determined with <sup>14</sup>C and <sup>13</sup>C isotope techniques. 2004.

Hargrove W. L., Thomas G. W. Extraction of aluminum from aluminum-organic matter in relation to titratable acidity // *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 1984. Vol. 48. P. 1458—1460.

Hiemstra T., Willem H. van Riemsdijk. A surface structural model for ferrihydrite I: Sites related to primary charge, molar mass and mass density // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2009. Vol. 73. P. 4423—4436.

Honge D., Van Hees P., Ludstrom U. Dissolved components in precipitation water percolated through forest litter // *European Journal of Soil Science*. 2001. N 51. P. 667—677.

Huertas F. J., Chou L., Wollast R. Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure: Pt II. Surface speciation // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1998. Vol. 63. N 19/20. P. 3261—3275.

Jansen B., Nierop K. G. J., Verstraten J. M. Mobility of Fe(II), Fe(III) and Al in acidic forest soils mediated by dissolved organic matter: influence of solution pH and metal/organic carbon ratios // *Geoderma*. 2003. Vol. 114. Iss. 1—2. P. 323—340.

Johnson R., Pregitzer K. Concentration of sugars, phenolic acid and amino acids in forest soils exposed to elevated atmospheric CO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> // *Sol Biology & Biochemistry*. 2007. N 39. P. 3159—3166.

Kaiser K., Guggenberger G., Haumaier L., Zech W. Seasonal variations in the chemical composition of dissolved organic matter in organic forest floor layer leachates of old-growth Scots pine (*Pinus silvestris* L.) and European beech (*Fagus silvatica* L.) stands in northeastern Bavaria, Germany // *Biogeochemistry*. 2001. Vol. 55. P. 103—143.

Lichen biology / Ed. Thomas H. Nash III. Cambridge University Press, 1996. P. 154—161.

Logan K. A. B., Floate M. J. S., Ironside A. D. Determination of exchangeable aluminium in hill soils. 2. Exchangeable aluminium. Commun. // *Soil Sci. Plant Anal.* 1985. Vol. 16. N 3. P. 309.

Ludstrom U. S., Van Breemen N., Bain D. C.. Advances in understanding the podzolization process resulting from a multidisciplinary study of three coniferous forest soils in the Nordic Countries // *Geoderma*. 2000. Vol. 94. P. 335—353.

Martell A. E., Motekaitis R. J. The determination and use of stability constants // VCH Publishers Inc. New York, 1988. P. 77—142.

*Matzner E.* Balance of element fluxes within different ecosystems impacted by acid rain // *Effects of Accumulation of Air Pollutants in Forest Ecosystems*. Reidel. Boston, 1983. P. 147—155.

*Maurice P. A., Viernorn M. A., Hersman L. E., Fulghum J. E.* Dissolution of well and poorly ordered kaolinites by an aerobic bacterium // *Chemical Geology*. 2001. Vol. 180. P. 81—93.

*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. Vol. 216. P. 44—56.

*Nierop K. G. J., Buurman P.* Composition of soil organic matter and its water-soluble fraction under young vegetation on drift sand, Central Netherland // *European Journal of Soil Science*. 1998. Vol. 49. P. 605—615.

*Ochs M.* Influence of humified and non-humified natural organic compounds on mineral dissolution // *Chemical Geology*. 1996. Vol. 132. P. 119—124.

*Praslova N. V., Xu Z. H., Saffigna P. G., Dieters M. J.* Spatial-temporal variability of soil moisture, nitrogen availability indices and other chemical properties in hoop pine (*araucaria cunninghamii*) plantations of subtropical Australia // *Forest Ecology and Management*. 2000. Vol. 1—3. P. 1—10.

*Prenci E., Toso S., Daniele P., Zelano V., Ginepro M.* Acid-base chemistry of red wine: analytical multi-technique characterisation and equilibrium-based chemical modeling // *Anal. Chim. Acta*. 2004. Vol. 507. Iss. 2. P. 267—277.

*Quideau S. A., Chadwick O. A., Benesi A., Graham R. C., Anderson M. A.* A direct link between forest vegetation type and soil organic matter composition // *Geoderma*. 2001. Vol. 104. P. 41—60.

*Raulund-Rasmussen K., Borggaard O. K., Hansen H. C. B., Olsson M.* Effect of natural organic soil solutes on weathering rates of soil minerals // *European Journal of Soil Science*. 1998. Vol. 49. P. 397—406.

*Reuss J. O., Johnson D. W.* Acid deposition and acidification of soil and waters. *Ecological Studies*. Vol. 59. New York: Springer Verlag, 1986.

*Ritchie G. S. P., Posner A. M.* The effect of pH and metal binding on the transport properties of humic acids // *J. Soil Sci.* 1982. Vol. 33. P. 233—247.

*Seibert J., Stendahl J., Sorensen R.* Topographical influences on soil properties in boreal forest // *Geoderma*. 2007. N 141. P. 139—148.

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

*Shamsipur M., Hemmateenejad B., Akhond M.* Multicomponent acid-base titration by principal component-artificial neural network calibration // *Analytica Chimica Acta*. 2002. Vol. 461. Iss. 1. P. 147—153.

*Shuk-Ching T., McColl J.* Aluminium-binding ability of soluble organics in douglas fir litter and soil // *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 1991. N 5. P. 1421—1427.

*Sikora F. J., McBride M. B.* Aluminium Complexation by protocatechuic and caffeic acids as determination by ultraviolet spectrophotometry // *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 1990. N 54. P. 78—86.

*Sparks D. L.* Elucidating the fundamental chemistry of soils: past and recent achievements and future frontiers // *Geoderma*. 2001. Vol. 100. Iss. 3—4. P. 215—428.

*Sposito G.* The chemistry of soils. Oxford: Oxford University Press, 1989.

*Strobel B. W.* Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution — a review // *Geoderma*. 2001. Vol. 99. P. 169—198.

*Tani M., Shida K. S., Tsutsuki K., Kondo R.* Determination of water-soluble low-molecular-weight organic acids in soils by ion chromatography // *Soil Sci Plant Nutr.* 2001. Vol. 47. N 2. P. 387—397.

*Tertre E., Castet S., Berger G., Loubet M., Giffaut E.* Surface chemistry of kaolinite and Na-montmorillonite in aqueous electrolyte solutions at 25 and 60 °C:

experimental and modeling study // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2006. Vol. 70. P. 4579—4599.

*Thomas G. W., Hargrove W. L.* The chemistry of soil acidity // *Soil acidity liming* / Ed. F. Adams. Madison (WI): American Society of Agronomy. 1984. P. 3—56. (Agronomy monograph; 12).

*Ullman W. J., Kirchman D. L., Welch S. A., Vandervivere Ph.* Laboratory evidence for microbially mediated silicate mineral dissolution in nature // *Chemical Geology*. 1996. Vol. 132. P. 11—17.

*Ulrich B.* Soil acidity and its relation to acid deposition // *Effects of Accumulation of Air Pollutants in Forest Ecosystems*. Boston: Reidel, 1983. P. 127—146.

*Ulrich B.* Natural and anthropogenic components of soil acidification // *Leit. Pflanzenern. Bodenkunde*. 1986. Vol. 149. P. 702—717.

*Van Hees P. A. W., Dahlen J., Lundstrom U., Boren H.* Determination of low molecular weight organic acids in soil solution by HPLC // *Talanta*. 1999. N 48. P. 173—179.

*Van Hees P. A. W., Jones D. L., Godbold D. L.* Biodegradation of low molecular weight organic acids in coniferous forest podzolic soils // *Soil Biology & Biochemistry*. 2002. Vol. 34. P. 1261—1272.

*Van Hees P. A. W., Jones D. L., Jentschake G., Godbold D. L.* Organic acid concentrations in soil solution: effects of young coniferous trees and ectomycorrhizal fungi // *Soil Biology & Biochemistry*. 2005. N 37. P. 771—776.

*Van Hees P. A. W., Lundstrom U. S.* Equilibrium models of aluminium and iron complexation with different organic acids in soil solution // *Ceoderma*. 2000. Vol. 94. N 2—4. P. 201—221.

*Van Hees P. A. W., Lundstrom U. S., Giesler R.* Low-molecular weight organic acids and their Al-complexes in soil solution — composition, distribution and seasonal variation in three podzolized soils // *Geoderma*. 2000. Vol. 94. N 1—2. P. 173—200.

*Virtanen T., Mikkola K., Patova E., Nikula A.* Satellite image analysis of human caused changes in the tundra vegetation around the city of Vorkuta, North-European Russia // *Environmental Pollution*. 2002. Vol. 120 (3). P. 153—164.

*Walker T., Young S., Crittenden P., Zhang H.* Anthropogenic metal enrichment of snow and soil in north-eastern European Russia // *Environmental Pollution*. 2003. V. 121. P. 11—21.

*Wiklander L.* The role of neutral soils in the ion exchange between acid precipitation and soil // *Geoderma*. 1975. Vol. 14. N 2. P. 93—105.

World reference base for soil resources: A framework for international classification, correlation and communication. *World Soil Resources Reports*. N 103. FAO, Rome, 2006.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Введение</b> . . . . .	5
<b>Глава 1. Современные представления о природе кислотности почв</b> . . .	12
1.1. Факторы подкисления почв . . . . .	13
1.2. Виды кислотности . . . . .	15
1.3. Методические проблемы определения показателей кислотности	23
<b>Глава 2. Объекты, методология, методы исследований</b> . . . . .	28
2.1. Характеристика района исследований . . . . .	28
2.2. Объекты исследований . . . . .	31
2.3. Методологические подходы и методы исследований . . . . .	43
<b>Глава 3. Водорастворимые органические соединения как один из источников актуальной кислотности почв</b> . . . . .	58
3.1. Методы определения общего углерода водорастворимых органических соединений . . . . .	58
3.2. Низкомолекулярные водорастворимые органические кислоты .	66
3.2.1. Зональные аспекты изменения содержания низкомолекулярных водорастворимых органических кислот в автоморфном ряду суглинистых почв . . . . .	69
3.2.2. Особенности образования низкомолекулярных водорастворимых органических кислот в гидроморфных рядах почв разных зон (подзон) . . . . .	72
<b>Глава 4. Источники обменной кислотности почв (рН<sub>KCl</sub>)</b> . . . . .	81
4.1. Органогенные горизонты почв . . . . .	81
4.2. Минеральные горизонты почв . . . . .	86
<b>Глава 5. Показатели кислотности автоморфных суглинистых почв таежной и тундровой зон Республики Коми: варьирование, парные связи</b> . . . . .	92
5.1. Варьирование показателей . . . . .	92
5.2. Взаимосвязи различных показателей . . . . .	107
<b>Глава 6. Изучение кислотно-основных свойств почв методом рК-спектро-скопии</b> . . . . .	123
<b>Заключение</b> . . . . .	131
<b>Приложение</b> . . . . .	139
<b>Литература</b> . . . . .	143

## CONTENTS

<b>Introduction</b> . . . . .	5
<b>Chapter 1. Modern knowledge on soil acidity nature</b> . . . . .	12
1.1 Soil acidification factors . . . . .	13
1.2. Acidity types . . . . .	15
1.3. Methodological problems of acidity evaluating . . . . .	23
<b>Chapter 2. Study objects, methodology and methods</b> . . . . .	28
2.1. Description of study site. . . . .	28
2.2. Study objects . . . . .	31
2.3. Methodological approaches and study methods . . . . .	43
<b>Chapter 3. Water-soluble organic compounds as a source of actual soil acidity</b>	58
3.1. Measuring methods of water-soluble organic compounds . . . . .	58
3.2. Low-weight water-soluble organic acids . . . . .	66
3.2.1. Zonal aspects of content change of low-weight water-soluble organic acids in automorphic loamy soils . . . . .	69
3.2.2. Formation features of low-weight water-soluble organic acids in hydromorphic soils from different zones (subzones) . . . . .	72
<b>Chapter 4. Exchangeable soil acidity sources (<math>\text{pH}_{\text{KCl}}</math>)</b> . . . . .	81
4.1. Organic soil horizons . . . . .	81
4.2. Mineral soil horizons . . . . .	86
<b>Chapter 5. Acidity estimates of automorphic loamy soils in taiga and tundra zones of the Komi Republic: variation, pair bonds.</b> . . . . .	92
5.1. Variation of estimates . . . . .	92
5.2. Interlinks between different estimates . . . . .	107
<b>Chapter 6. Identification of acid-base soil properties by the <math>\text{pK}</math>-spectroscopy method</b> . . . . .	123
<b>Conclusion</b> . . . . .	131
<b>Annexes</b> . . . . .	139
<b>References</b> . . . . .	143

**Елена Вячеславовна Шамрикова**  
**КИСЛОТНОСТЬ ПОЧВ ТАЕЖНОЙ И ТУНДРОВОЙ ЗОН**  
**ЕВРОПЕЙСКОГО СЕВЕРО-ВОСТОКА РОССИИ**

Редактор издательства *Т. Л. Ломакина*  
Художник *М. В. Домасёв*  
Технический редактор *О. В. Новикова*  
Корректор *М. Н. Сенина*  
Компьютерная верстка *А. П. Тархановой*

Лицензия ИД № 02980 от 06 октября 2000 г.  
Сдано в набор 23.07.13. Подписано к печати 03.12.13.  
Формат 70 × 100 1/16. Бумага офсетная.  
Гарнитура Балтика. Печать офсетная.  
Усл. печ. л. 13.0. Уч.-изд. л. 11.2.  
Тираж            экз. Тип. зак. №