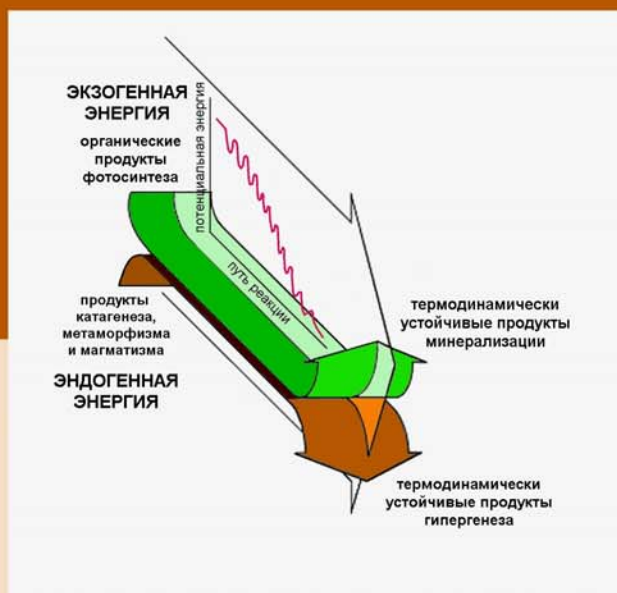


ОРГАНИЧЕСКИЕ КОМПОНЕНТЫ ГЛИНО-МЕТАЛЛО-ОРГАНИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА ПОЧВ ЛЕСОСТЕПИ

(теоретические и экспериментальные аспекты изучения)



**ОРГАНИЧЕСКИЕ КОМПОНЕНТЫ
ГЛИНО-МЕТАЛЛО-ОРГАНИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА
ПОЧВ ЛЕСОСТЕПИ**

(теоретические и экспериментальные аспекты изучения)

Казань
Казанский государственный университет
2007

УДК 631.416+631.417+631.445+532.546+552

ББК 40.3

О-64

Печатается по решению Экспертной комиссии
Казанского государственного университета,
признавшей авторов рукописи победителями издательского конкурса «Лучшая
университетская рукопись 2006 г.»

Рецензенты:

Ведущий научный сотрудник кафедры органической химии, химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, доктор химических наук, профессор *И.В. Перминова*

Ведущий научный сотрудник кафедры физики почв, факультета почвоведения Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, доктор биологических наук, профессор *Л.О. Карпачевский*

Органические компоненты глино-металло-органического комплекса О-64 почв лесостепи (теоретические и экспериментальные аспекты изучения)
/ А.А. Шинкарев, К.Г. Гиниятуллин, Л.В. Мельников, Г.А. Кринари, С.Г. Гневашев. – Казань: Казанский государственный университет им. В.И. Ульянова-Ленина, 2007. -248 с.: ил.

ISBN 5-98180-381-9

Книга посвящена теоретическим и экспериментальным аспектам фракционирования органических компонентов почв. Рассмотрена физико-химическая сущность проблемы органического вещества почв. Описан новый автоматизированный колоночный метод разделения органических компонентов почв, основанный на их фракционном растворении щелочными растворами солей со ступенчато или непрерывно уменьшающейся концентрацией элюирующего раствора. На примере решения конкретных исследовательских задач обсуждены возможности и перспективы использования метода для изучения качественного состава органических компонентов лесостепных почв и их средства к почвенной матрице.

Для научных работников, аспирантов и студентов, специализирующихся в области почвоведения, геохимии, охраны и рационального использования окружающей среды.

Ил. 83. Табл. 19. Библ. 429.

ISBN 5-98180-381-9

© Шинкарев А.А., Гиниятуллин К.Г., Мельников Л.В., Кринари Г.А., Гневашев С.Г.

Содержание

Используемые сокращения	6
Введение	7
1 Проблема органических компонентов глино-металло-органического комплекса почв	10
1.1 Аналитический уровень (проблема химической структуры гумусовых веществ)	10
1.1.1 Проблема в аспекте установления конституции гумусовых веществ	11
1.1.2 Проблема в аспекте учета металл-гумусовых и глино-гумусовых взаимодействий	24
1.2 Синтетический уровень (проблема системного подхода к изучению гумусовых веществ)	34
1.2.1 Гипотетические механизмы, обеспечивающие повышенную устойчивость гумусовых веществ к биохимической деструкции	35
1.2.2 Повышенная биохимическая устойчивость гумусовых веществ как системообразующий фактор	40
1.2.3 Глино-металло-органический комплекс почв как функциональная система	43
1.2.4 Контактная зона, как инвариант функционирования глино-металло-органического комплекса почв	69
2 Фракционное растворение как метод исследования органических компонентов глино-металло-органического комплекса почв	78
2.1 Выбор растворителя	78
2.2 Выбор осадителя	81
2.3 Фракционное растворение при использовании ступенчатого градиента концентраций	87

2.3.1	Оборудование	87
2.3.2	Кинетические параметры элюирования	89
2.3.3	Фракционирование	97
2.4	Фракционное растворение при использовании непрерывного градиента концентраций	107
2.4.1	Оборудование	107
2.4.2	Фракционирование	109
3	Исследование фракционного состава органических компонентов почв лесостепи	115
3.1	Исследование быстрой динамики фракционного состава органических компонентов в зоне контакта почвы с корнями растений	115
3.2	Исследование органических компонентов водопрочных агрегатов темно-серой лесной почвы	122
3.2.1	Общая характеристика водопрочных агрегатов ...	123
3.2.2	Фракционный состав органических компонентов водопрочных агрегатов в верхней части гумусового профиля	131
3.2.3	Фракционный состав органических компонентов водопрочных агрегатов в нижней части гумусового профиля	138
3.2.4	Минералогический состав илистой фракции водопрочных агрегатов	142
3.2.5	Пространственная организация твердых фаз в водопрочных агрегатах	149
3.2.6	Фракционный состав органических компонентов водопрочных агрегатов пахотного аналога	163
3.2.7	Причинно-следственные связи между механизмами образования водопрочной макроструктуры и фракционным составом органических компонентов в агрегатах	172
3.3	Перспективы использования метода фракционного растворения для строгого решения задачи фракционирования гумусовых веществ	175
4	Исследование сродства органических компонентов к глино-органической матрице почв лесостепи	182
4.1	Особенности интерпретации результатов фракционного растворения при быстро разворачивающемся градиенте концентраций	183
4.1.1	Понятийно-терминологический аппарат	183

4.1.2 Сравнительный графический анализ результатов	185
4.2 Исследование динамики фракционного растворения органических компонентов в гумусовых горизонтах черноземов лесостепи	187
4.2.1 Изменение по гумусовому профилю	187
4.2.2 Влияние гранулометрического состава	194
4.3 Перспективы использования метода фракционного растворения для исследования сродства органических компонентов к почвенной матрице	201
Заключение	206
Conclusion	209
Литература	212
Приложения	238

Используемые сокращения

АЛА	–	адсорбционно-люминесцентный анализ
ВМС	–	высокомолекулярные органические соединения
ВПА	–	водопрочные агрегаты
ГВ	–	гумусовые вещества
ГВ _{БА}	–	гумусовые вещества, более ассоциированные с почвенной матрицей
ГВ _{МА}	–	гумусовые вещества, менее ассоциированные с почвенной матрицей
ГК	–	гуминовые кислоты
ГМК	–	гиматомелановые кислоты
ОЭО	–	относительная электроотрицательность
ФК	–	фульвокислоты
ЭПЧ	–	элементарные почвенные частицы
ЯГР	–	спектроскопия ядерного гамма-резонанса
ЯМР	–	спектроскопия ядерного магнитного резонанса
С _{орг}	–	органический углерод

Введение

Проблема органического вещества почв всегда находилась в фокусе фундаментальных проблем почвоведения. Современный этап изучения органического вещества почв характеризуется пониманием острой необходимости объединения усилий специалистов из самых различных отраслей естествознания. Причем речь идет не только об использовании частных методов естественных наук в целях получения фактического материала по кругу исследуемых явлений, но и о поисках более компактных и эффективных способов его описания.

Однако распространение междисциплинарных исследований в немалой степени сдерживается специфичностью теоретических и экспериментальных подходов к разделению гумусовых веществ (ГВ), сложившихся в химии почв. Именно в этой связи особую актуальность приобретает решение вопросов, касающихся возможностей и эвристической ценности использования в рамках исследования фракционного состава органических компонентов почв методов, понятий и категорий, которые традиционно разрабатывались лидирующими естественными науками.

В методологическом аспекте это позволило бы сначала использовать для изложения сущности проблемы общенаучный язык, а затем выработать методологию, позволяющую осуществлять познавательные операции как в сторону сведения ее к концептуальному содержанию физики и химии, так и в сторону выведения ее качественного своеобразия из физико-химического.

В методическом аспекте это позволило бы более четко определиться с решением наиболее актуальной методической проблемы - совершенствованием алгоритма разделения органических компонентов почв. Ясность интерпретации результатов анализа фракционного состава вытекает из ясности принципа, положенного в основу их разделения. В свою очередь, сущность принципа отражает уровень понимания объекта. Опорная концепция разделения органических компонентов почв по качественному составу и прочности связи с минеральной частью (*Тюрин, 1937*) остается принципиально конструктивной. Однако необходимо, чтобы в конкретном

методическом исполнении фракционирование имело ясный физико-химический смысл.

Настоящая работа представляет собой по существу попытку разработать теоретическую основу и экспериментальные подходы, позволяющие приводить исследования фракционного состава органических компонентов глино-металло-органического комплекса почв к концептуальному содержанию физической химии.

Информативность новых методических подходов лучше оценивается в исследованиях сложных, но достаточно хорошо изученных объектов, причем за внешнюю эффектность исследований органических компонентов почв очень контрастных по происхождению часто приходится платить поверхностной интерпретацией результатов. Удобными объектами являются гумусовые профили черноземов и темно-серых лесных почв лесостепных провинций Среднего Поволжья. Эти почвы неплохо изучены и сравнительно подробные сведения об их составе и свойствах содержатся в ряде обобщающих монографий (*Винокуров, Колоскова, 1976; Черноземы СССР..., 1978*). Поэтому в качестве объектов исследования были использованы оподзоленные, выщелоченные и типичные черноземы различного гранулометрического состава, а в наиболее сложной по экспериментальному оформлению части исследований - темно-серая лесная тяжелосуглинистая почва. Некоторые общие характеристики почв и почвенных образцов, использованных в работе, приведены в приложениях.

Книга состоит из четырех глав, материал которых распределен следующим образом.

В первой главе на основе теоретического обобщения литературных и собственных экспериментальных данных с позиций аналитического и синтетического подходов, на языке общенаучных терминов и адекватно реальной сложности объекта формулируется проблема органических компонентов глино-металло-органического комплекса почв.

Во второй главе последовательно рассматриваются этапы разработки метода исследования органических компонентов почв, основанного на фракционном их растворении непосредственно из почвы щелочными растворами солей со ступенчато или непрерывно уменьшающейся концентрацией элюирующего раствора.

В третьей и четвертой главах анализируются возможности и перспективы предлагаемого метода для изучения качественного состава органических компонентов лесостепных почв на примере исследования органических компонентов в размерных фракциях водопрочных агрегатов (ВПА) темно-серой лесной почвы и их сродства к почвенной матрице на примере исследования динамики фракционного растворения органических компонентов в гумусовых профилях черноземов лесостепи.

Монография обобщает многолетний опыт работы авторов. В ней отражен, безусловно, субъективный взгляд авторов на проблему и пути ее решения, поскольку выбор наиболее продуктивной точки зрения по отношению к проблеме, не имеющей до сих пор общепринятого решения, не может быть сугубо объективным. Чрезвычайная сложность метастабильных глино-металло-органических систем вообще заставляет относиться к идее создания какого-либо «единого», «всеобъемлющего», собственно теоретического обобщения с большой долей скепсиса. Реалистичнее идти по обычному пути уменьшения числа основных обобщений, постоянно и постепенно вырабатывая общие позиции. Авторы надеются, что книга послужит стимулом как для дальнейшего сближения физической химии и почвоведения, так и для разработки конструктивной интеграционной и координирующей основы планирования и проведения исследований органических компонентов почв на стыке естественных дисциплин.

Авторы выражают глубокую признательность специалистам Химического института им. А.М. Бутлерова, НИИ математики и механики им. Н.Г. Чеботарева, кафедры микробиологии Казанского государственного университета, кафедры физики почв Московского государственного университета, кафедры почвоведения Ростовского государственного университета, Центрального НИИ геологии нерудных полезных ископаемых за обсуждение принципиальных вопросов и помощь в работе и всем тем, кто словом и делом помогал написанию этой книги.

Нам особенно хочется поблагодарить к. х. н. Ю.Г. Штырлина, д. ф.-м. н. М.Г. Храмченкова, д. б. н. В.С. Крыщенко, д. б. н. Р.П. Наумову, д. б. н. О.Н. Ильинскую, д. б. н. Л.О. Карпачевского, д. б. н. Е.В. Шеина, д. г.-м. н. Т.З. Лыгину, к. б. н. Е.Б. Перепелкину, к. б. н. О.И. Волкова.

Авторы благодарят РФФИ за поддержку научных проектов № 02-04-49981 и № 05-04-49196, которая способствовала осуществлению этой работы.

Глава 1

Проблема органических компонентов глино-металло-органического комплекса почв

1.1 Аналитический уровень (проблема химической структуры гумусовых веществ)

Принцип исследования от сложного к простому, когда целое пытаются познать через изучение природы и свойств все более простых частей, применительно к биологическим наукам чаще всего называют редукционизмом (*Грин с соавт., 1990*). Однако редукционизм не отождествляется с аналитическим методом или его некоторой абсолютизацией и обычно не противопоставляется традиционному синтетическому методу. Глагол “to reduce” в английском языке употребляется не только в значении «уменьшать» «сокращать», но и в значении «сводить», «приводить», «превращать», вплоть до выражения «привести в систему» (to reduce to a system). В широком гносеологическом смысле под редукционизмом понимают одновременно и методологию сведения биологии, частных ее разделов или понятий к концептуальному содержанию физики и физической химии и методологию выведения биологического из физико-химического (*Илларионов, Илларионова, 1982*).

Периодические споры относительно соотношения редукционизма и антиредукционизма в исследовании объектов живой природы велись преимущественно в среде философов, мало интересовали биологов и тем меньше оснований, чтобы они были предметом полемики почвоведов. Куда полезнее выяснить причины, в силу которых редукционистский подход оказался столь же малопродуктивным в исследовании органических компонентов почв, насколько впечатляющим оказался прогресс, связанный с его применением для исследования биологических объектов, хотя именно для них с наибольшей вероятностью можно было бы постулировать наличие закономерностей, не объясняемых физикой и химией.

1.1.1 Проблема в аспекте установления конституции гумусовых веществ

Представление о ГВ как о высокомолекулярных соединениях (ВМС) однотипного химического строения принимают за экспериментально установленный факт, при том, что для самого понятия «гумусовые вещества» отсутствуют строгие химические дефиниции, поскольку об элементном составе звеньев макромолекул, их стереохимической организации, распределении длин последовательностей разнородных в химическом и стереохимическом смысле звеньев, о характере присоединения звеньев друг к другу, типах концевых групп и характере их распределения по макромолекулам практически ничего определенного неизвестно, а предложенные в разное время структурные формулы и блок-схемы имеют исключительно гипотетический характер. По выражению Орлова «... в настоящее время мы не располагаем необходимой теоретической и экспериментальной базой для строгого химического определения тех веществ (или групп веществ), которые относятся к гуминовым соединениям (или гумусовым кислотам). Поэтому номенклатурную схему определения понятий по-прежнему приходится основывать на методике выделения и фракционирования гумусовых веществ» (Орлов, 1990, с. 44), то есть «... по сути дела, на их отношении к растворителям» (там же, с.45).

Следует заметить, что такого рода трудности в исследовании макромолекул не специфичны для ГВ. К примеру, неоднозначность структуры полимерных продуктов и проблематичность полного описания их конфигурации* и конформации оказались одними из главных причин, в силу которых химия ВМС выделилась в самостоятельную область со своим специфическим набором физических и химических методов исследования. Что же касается трудностей характеристики структуры разветвленных и сетчатых полимеров, то они остаются не менее актуальными и теперь.

Хорошо известно, что все параметры, характеризующие молекулярный уровень структурной организации полимера могут быть однозначно связаны с условиями синтеза (Иржак с соавт., 1979). Применительно к ГВ широкое признание получили две концепции. Согласно одной из них, ГВ образуются в результате синтеза из продуктов распада биологических макромолекул и микробных метаболитов, характерной особенностью которого является каталитическое окисление фенолов и (или) полифенолов до семихинонов и хинонов и последующая их поликонденсация с амино-

* Под конфигурациями понимаются изомерные состояния макромолекул, которые невозможно получить одно из другого без разрыва химических связей, в соответствии с тем смыслом, которое вкладывают в это понятие химики-органики (Дашевский, 1987, с. 11).

кислотами и (или) пептидами (Кононова, 1972; Flaig et al., 1975). В особенно подробных схемах (Stevenson, 1994) некоторое значение придается и конденсации последних с редуцирующими сахарами (реакция Майярда). Реакции катализируются биохимически (Sjoblad, Bollag, 1981) и химически (Shindo, Huang, 1985; Wang et al., 1985; Wang, Huang, 1987; Arfaioli et al., 1997; Jokic, Huang, 1999). Согласно другой точке зрения, ГВ образуются на любых этапах окислительной трансформации биополимеров, причем не исключается их образование и по механизму конденсации высокомолекулярных компонентов (Александрова, 1980). В качестве предшественников чаще всего упоминаются лигнин и меланины.

Если молекулы мономеров полифункциональны, то образующаяся в процессе синтеза макромолекула не будет линейной, причем суммарная длина разветвлений может значительно превышать длину основной цепи, и в этом случае макромолекула теряет ряд свойств, присущих линейным полимерам. Возникновение даже сравнительно небольшого числа связей между макромолекулами разветвленных полимеров приводит к образованию поперечносшитых пространственных (трехмерных) структур. Известны попытки получить препараты ГВ в кристаллической форме и использовать рентгеновскую дифрактометрию для их исследования (например: Pollack et al., 1971; Visser, Mendel, 1971; Visser, 1987). Однако, разветвленность, как вообще всякая неупорядоченность структуры, создает препятствия для правильной укладки макромолекул при их кристаллизации (Гуль, Кулезнев, 1972; Оудуан, 1974; Бартнев, Френкель, 1990), поэтому для исследования структуры макромолекул аморфных разветвленных трехмерных поперечносшитых полимеров классический рентгеноструктурный анализ непригоден.

Мономерными предшественниками широко распространенного в растительных тканях аморфного разветвленного трехмерного полимера - лигнина, фрагменты макромолекул которого, в свою очередь, рассматриваются как предшественники ГВ, являются, как считается, три замещенных фенолспирта - 3,5-диметокси-4-оксикоричный, 3-метокси-4-оксикоричный и оксикоричный, а структурными полифункциональными звеньями, соответственно, фенилпропановые (Манская, Кодина, 1975). Даже при таком относительно малом наборе исходных предшественников, для лигнина характерна чрезвычайная сложность химической структуры, обусловленная как разнообразием связей между полифункциональными мономерами, так и нерегулярностью их чередования. Характерно, что многообразие функциональных групп фенилпропановых структурных единиц и типов связей между ними приводят к существенным трудностям уже на стадии функционального анализа лигнинов, значительно снижая специфичность многих аналитических реагентов, успешно используемых для анализа других органических соединений (Закис, 1987).

Химическое строение микробных меланинов - пигментов, макромолекулы которых характеризуются крайне непостоянной по составу и структуре организацией - теоретически может быть еще более сложным как вследствие существенно большей гетерогенности легко таутомеризующихся моно- и о-дифенольных азотсодержащих и безазотистых исходных полифункциональных мономерных молекул, так и вследствие большей гетерогенности связей (C—C, C—O—C, C(=O)—O—C, C—N) между ними (*Лях, Рубан, 1972*). Примечательно, что микробные меланины рассматривают в качестве предшественников ГВ уже «... весьма близких к ним по ряду признаков» (*Орлов, 1990, с. 64*).

Таким образом, мы можем заключить, что существующие гипотезы как будто в состоянии логически непротиворечиво и в определенном согласии с экспериментальными данными определить причины, в силу которых попытки расшифровать молекулярную структуру ГВ так и не увенчались успехом. Однако даже с этих позиций придется признать, что контраст между мощным арсеналом методов исследования молекулярной, топологической и надмолекулярной структур органических макромолекул, включая разветвленные и сетчатые полимеры (*Рабек, 1983а; 1983б*), и более чем скромными результатами применения значительной его части для исследования ГВ все же слишком велик. Несоответствие столь очевидно, что его уже невозможно игнорировать, поэтому меняется и тональность журнальных публикаций (*Kingery et al., 2000; Burdon, 2001; Hayes, Clapp, 2001; MacCarthy, 2001*). Точка зрения, согласно которой перспективы улучшения состояния дел с описанием структуры ГВ всякий раз связывали только с использованием все более совершенных методов анализа, уже не находит былой поддержки у специалистов соответствующего профиля.

Суть проблемы очевидно не в методах. Действительно, отправной точкой исследований, имеющих целью установление структуры органических соединений, является наличие в распоряжении химика-аналитика индивидуального вещества, гомогенность которого не вызывает сомнений (*Овертон, 1967; Мазор, 1986*). Будем исходить из того, что ГВ щелочного экстракта из почвы или ГВ в растворе после их предварительного разделения на группы инвариантно от способа представляют собой смесь химически индивидуальных соединений и молекулярная структура каждого из них может быть однозначно установлена. Тогда определению параметров, характеризующих молекулярный уровень организации, должно предшествовать выделение компонентов в чистом виде и оценка их гомогенности хотя бы теми же методами, которые были использованы для разделения. Только при соблюдении этого условия результаты элементного и функционального анализов в совокупности со структурными данными, полученными в результате использования физических методов, могут оказаться достаточными для составления определенной программы синтети-

ческих работ и методов деградации, ведущих к установлению строения исследуемого соединения. О каком количестве независимых химических индивидуальностей может идти речь?

Из положения о том, что «... гумификация - это всеобщий процесс постмортального превращения органических остатков», который в то же время «... является составной частью процесса гумусообразования» (Орлов, 1990, с. 288), как явления специфически почвенного, логически следует, что в образовании ГВ могут принимать участие любые органические соединения - прямые продукты нормального метаболизма автотрофных и гетеротрофных организмов и производные от их неполного разложения. Заметим, кстати, что в научной литературе до сих пор и не приведен сколько-нибудь полный перечень веществ, участие которых в образовании ГВ веществ допускается (отдается лишь предпочтение соединениям, содержащим полифункциональные мономерные группировки), также как и не сформулирован запрет на участие в гумификации каких-либо конкретных органических метаболитов. В качестве «интегральной части» ГВ называют и галогенорганические соединения (Gron, Raben-Lange, 1992), а круг веществ, определяющих «происхождение углеродного скелета специфических гуминовых кислот» расширяют уже и на продукты техногенного химического синтеза (Тейт, 1991, с.207).

Какой количественной мерой можно оценить только одно разнообразие мономерных группировок и их соотношения в макромолекулах ГВ, особенно если учесть, что ароматические структуры весьма подвержены реакциям вторичной конденсации, приводящим к образованию новых прочных углерод-углеродных связей и конденсированных ароматических систем? Логическое завершение такого «стохастического» синтеза из неопределенного многообразия исходных потенциальных мономерных предшественников будет описываться неопределенным множеством возможных макромолекулярных состояний (матричный, по типу белкового, синтез ГВ неизвестен). В данной ситуации в исследуемом образце могут отсутствовать и две совершенно одинаковые макромолекулы. Подобная точка зрения, кстати, не является оригинальной и уже давно высказана Николаусом применительно к мелано пигментам (Лях, Рубан, 1972).

Изложенные нами соображения не вступают в противоречие с совокупностью данных, свидетельствующих о многообразии идентифицированных продуктов деградационных процедур, перечень которых, и без того обширный, год от года все дополняется. Они согласуются с результатами любых экспериментов по фракционированию ГВ, которые могут интерпретироваться лишь как непрерывный ряд распределения компонентов по молекулярным массам и химической неоднородности, осложненный их ассоциацией. Для иллюстрации последнего положения приведем результаты наших экспериментов по разделению ГВ на группы при многократ-

ном повторении стадий межфазного массообмена (*Шинкарев с соавт., 2000*).

От списка «многочисленных кислот» с известной степенью иронии упомянутых в монографии Ваксмана в исследовательской практике остались только три группы - гуминовые кислоты (ГК), фульвокислоты (ФК) и гиматомелановые кислоты (ГМК)*. Кроме гумусовых кислот часть номенклатурного дерева в ветви «специфические гумусовые вещества» имеет еще два фрагмента – «прогуминовые вещества» и «гумин» (*Орлов, 1990*). Толкования терминов расплывчаты и вопрос аналитической последовательности действий необходимых для выделения из почвы «гумина» пока не согласован (*Hayes, Clapp, 2001; Rice, 2001*), а алгоритм экстракции «прогуминовых веществ» и не разрабатывался, поэтому в методах анализа выделение этих групп не предусмотрено.

Наиболее распространенным подходом к решению задач разделения ГВ на группы является прямой межфазный массообмен в тех вариантах растворения-осаждения, которые основаны на распределении макромолекул между раствором и гелем в зависимости от их размера и состава. Они обычно включают разделение щелочного экстракта из протонированного образца почвы на сложную смесь веществ, уходящих из фазы раствора, при его подкислении и компоненты, остающиеся в надосадочной жидкости, - ГК и ФК, соответственно. Компоненты, переходящие в раствор при обработке свежего осадка ГК этанолом (реже ацетоном или диоксаном), определяют как ГМК (*Орлов, 1990*).

Несмотря на известную привлекательность, заключающуюся в простоте исполнения, методам растворения и, особенно, осаждения присущ неотъемлемый недостаток, заключающийся в присутствии в фазе геля заметных количеств компонентов с меньшими молекулярными весами («хвостовой эффект»). Каждая, отдельно взятая, стадия межфазного массообмена не обеспечивает удовлетворительного разделения, следовательно, необходимо прибегать к неоднократному повторению стадий, или вести процесс непрерывно (*Хаггинс, Окамото, 1970*). Это ограничение учитывается для ГМК, когда выделение проводят в экстракторах Сокслета

* В русском переводе (*Ваксман, 1937*) это место выглядит так: «Поэтому было бы правильно целиком отбросить всю номенклатуру гуминовых кислот, начиная с гуминов и ульминов, продолжая гиматомелановой, креновой, апокреновой и другими многочисленными кислотами и кончая фульвовой и гумальными кислотами (новейшее прибавление к списку). Эти названия обозначают не определенные химические соединения, но просто препараты, полученные особыми способами. Единственное название, заслуживающее сохранения в силу его исторической важности, - это ГУМУС. Его следует употреблять для обозначения органического вещества почвы как целого».

(Глебова, 1985), и всегда игнорируется для ФК и ГК, которые обычно разделяют в одну или две (при препаративном выделении) (Орлов, Гришина, 1981) стадии. Однако практические работники хорошо знают, что всякий раз после переосаждения ГК в надосадочной жидкости присутствует значительное количество окрашенных компонентов. Исходя из недостатков, присущих методам фракционирования, основанным на прямом межфазном массообмене, и принимая во внимание существующую практику разделения ГВ на группы, можно предположить, что органические компоненты, переведенные из фазы раствора в фазу геля путем подкисления щелочного экстракта и обработанные затем спиртом, все еще могут включать в себя заметные количества кислото- и спирторастворимых макромолекул. Это предположение было подтверждено в простом эксперименте с использованием в качестве объекта щелочного экстракта, выделенного 0,1 моль/л NaOH из образца гумусово-аккумулятивного горизонта темно-серой лесной тяжелосуглинистой почвы после его исчерпывающего протонирования 0,05 моль/л H₂SO₄.

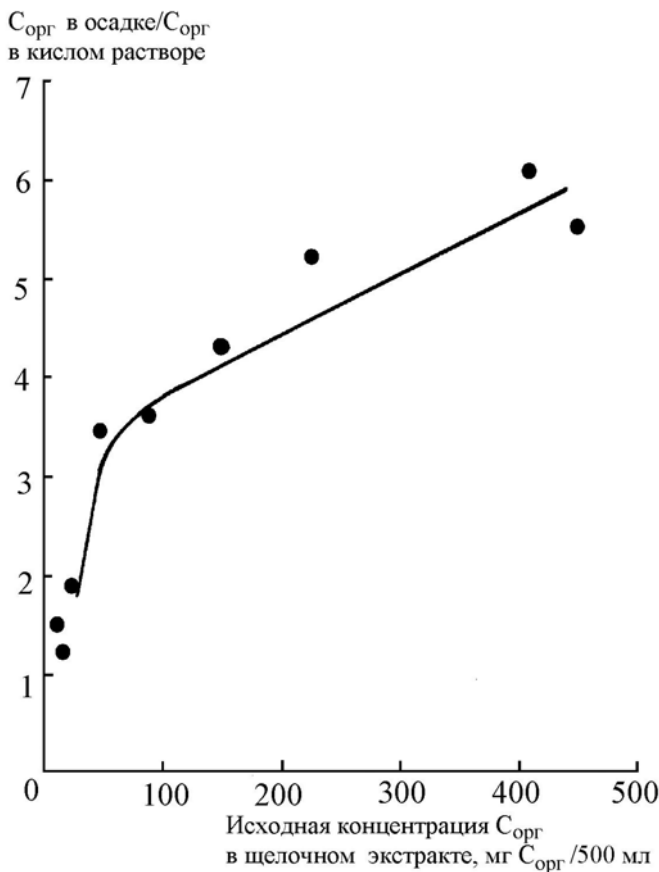


Рис. 1.1. Зависимость распределения органических компонентов между раствором и осадком после подкисления щелочного экстракта от исходной концентрации в нем органического углерода (через 6 суток, $pH = 1,5$, $t = 22^\circ\text{C}$)

При осаждении ГК происходит межфазное разделение химически неоднородного образца по растворимости отдельных его молекул, когда влияния молекулярного веса и химического строения накладываются друг на друга и к тому же осложнены ассоциацией. Растворимость также зависит от системы растворитель-осадитель и от температуры (Орлов, 1990), следовательно, результаты разделения в значительной степени зависят от условий проведения эксперимента. Способы расчета равновесий между раствором и гелем для ГВ не разработаны, и процесс разделения описывается на феноменологическом уровне. Поэтому при выборе условий отделения от щелочного экстракта кислоторастворимых органических компонентов

мы исходили из обычных рекомендаций, приводимых в методической литературе (Орлов, Гришина, 1981).

Исходная концентрация ГВ в щелочном экстракте в методической литературе не регламентируется, однако известно, что межфазные равновесия при фракционировании путем осаждения зависят от отношения объема надосадочной фазы к объему фазы выпавшей в осадок, и обычно исходную концентрацию раствора полимера выбирают менее 1% (Котера, 1971). Предварительные эксперименты (рис. 1.1), показали сильную зависимость межфазных равновесий от исходной концентрации органических компонентов в щелочном растворе. Поскольку осаждение геля, его отделение и последующее растворение в том же объеме 0,1 моль/л NaOH сопряжено с уменьшением общей концентрации органических компонентов, было сделано заключение, что повторение этих операций будет достаточно долго приводить к дополнительному выходу кислоторастворимых продуктов.

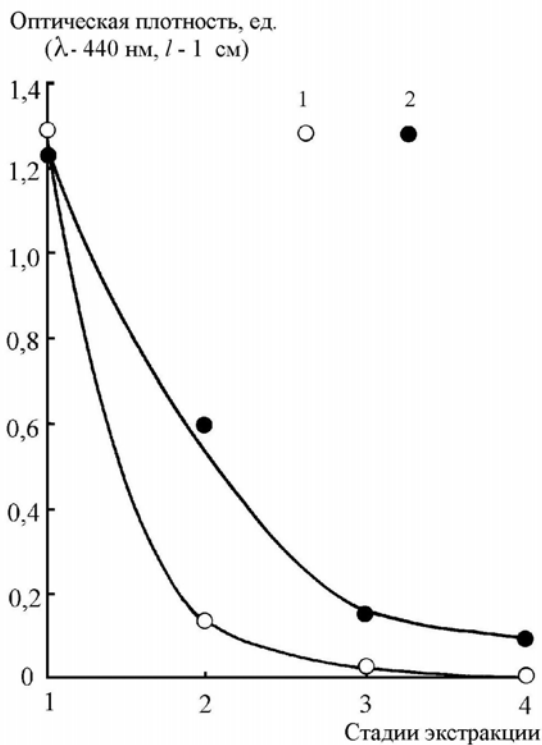


Рис. 1.2. Выход компонентов, растворимых в 1,4-диоксане, при последовательной экстракции нерастворимого в кислотах осадка гумусовых веществ свежими порциями растворителя по обычной схеме (1) и по схеме, включающей переосаждение осадка перед каждой экстракцией (2)

Экстракцию ГМК обычно проводят путем обработки органическим растворителем свежего осадка ГК. В этой связи следует заметить, что возможности разделения химически неоднородных макромолекулярных смесей просто путем интенсивного экстрагирования одного компонента соответствующим растворителем часто весьма ограничены, поскольку часть макромолекул может прочно удерживаться в фазе нерастворимого остатка (Фукс, Шмидер, 1971). Однако переосаждение геля перед очередной экстракцией, теоретически, должно облегчать диффузию оставшейся части компонента из матрицы геля в органический растворитель. Эксперименты (рис. 1.2) показали, что предварительное переосаждение приводит к существенной дополнительной экстракции ГМК.

Исходя из итогов предварительного этапа исследований, ос-

новной эксперимент был спланирован таким образом, чтобы, получив высокую степень очистки ГВ в фазе геля от кислоторастворимых компонентов путем многократного переосаждения, разделить их затем на ГМК и ГК многократной обработкой осадка диоксаном, в комбинации с переосаждением перед каждой экстракцией. В порции раствора, содержащей 410,3 мг $C_{орг}$ (900 мл), проводили осаждение ГК добавлением 10% H_2SO_4 до $pH \approx 1,5$. ГК отделяли центрифугированием (9000 g) и в супернатанте определяли содержание $C_{орг}$. Осадок в центрифужных пробирках растворяли 0,1 моль/л NaOH, переносили в мерную колбу так, чтобы конечный объем составлял приблизительно 450 мл, выдерживали в течение 2 суток, вновь осаждали ГК, затем доводили объем дистиллированной водой до 500 мл и отделяли осадок центрифугированием. Операцию повторяли неоднократно. Для исключения непроизводительных потерь ГК контроль над выходом кислоторастворимой фракции осуществлялся только по результатам определения $C_{орг}$ в супернатантах.

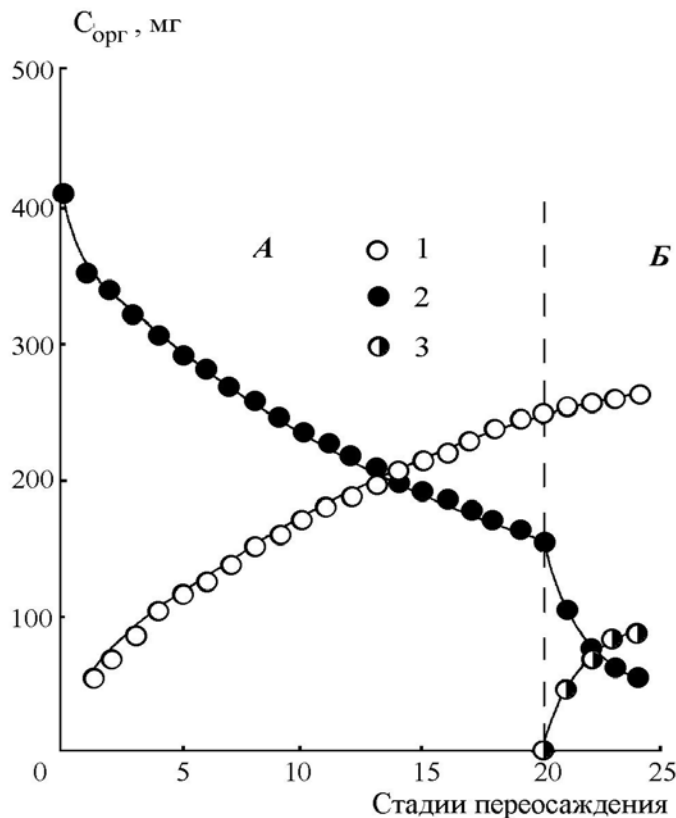


Рис. 1.3. Изменение соотношения между группами гумусовых кислот в процессе многократного переосаждения органических компонентов щелочного экстракта (А), дополненного экстракцией нерастворимого остатка диоксаном (Б):

- 1 - кислоторастворимые компоненты;
- 2 - компоненты, нерастворимые в кислотах;
- 3 - компоненты, растворимые в 1,4-диоксане;

На заключительном этапе эксперимента проводили отделение компонентов, растворимых в 1,4-диоксане, от осадка, нерастворимого в разбавленных кислотах по схеме, включающей переосаждение ГК перед каждой экстракцией. Осадок экстрагировали 100 мл диоксана в течение 2 суток при периодическом перемешивании, отделяли растворимую часть центрифугированием, вновь растворяли в 0,1 моль/л NaOH и через 2 суток выделяли после осаждения из объема 500 мл по прописи описанной выше, затем проводили следующую экстракцию диоксаном. Количественную оценку фракционирования осуществляли путем определения $C_{орг}$ в аликвотах диоксановых экстрактов и супернатантов

(после переосаждения ГК), подвергнутых длительному высушиванию в вакууме при 40 °С.

После четырехкратной экстракции ГМК в комбинации с переосаждением ГК эксперимент был завершен. Окончательное соотношение (по содержанию $C_{орг}$) между группами ГВ в щелочном экстракте, установленное в результате многократного повторения стадий межфазного массообмена составило: кислоторастворимые компоненты (ФК) - 61,2%, спирторастворимые компоненты (ГМК) - 21,9%, компоненты нерастворимые в кислотах и диоксане - 14,1% (рис. 1.3).

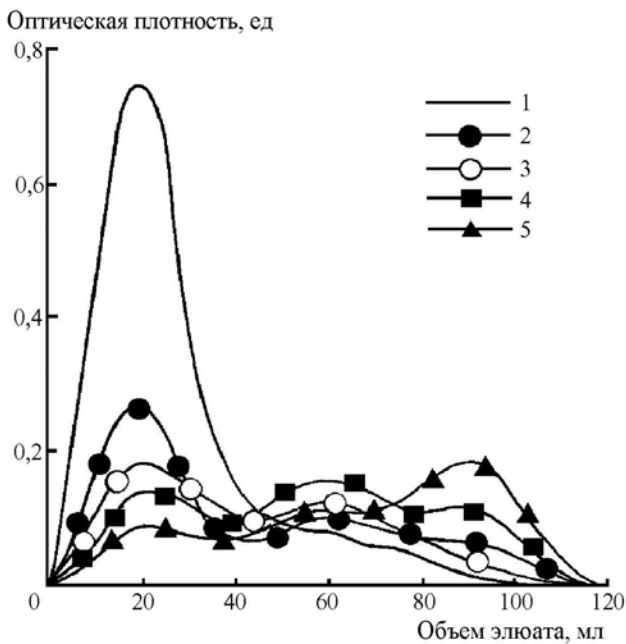


Рис.1.4. Молекулярно-массовые распределения органических компонентов в исходном щелочном экстракте и в кислоторастворимых фракциях, полученных в процессе его многократного переосаждения:

1 - исходный щелочной экстракт;
 2,3,4,5 - кислоторастворимые фракции, после 1-го, 4-го, 7-го и 10-го переосаждения, соответственно;
 (сефадекс G-75 "Pharmacia", колонка 1,5×40 см, подвижная фаза - 2 моль/л мочевины, pH - 7,0 (Yonebayashi, Hattori, 1987))

высокомолекулярных компонентов в надсадочной жидкости на начальной стадии эксперимента и закономерное уменьшение их доли, по мере его продолжения. Последовательное переосаждение как будто позволяло достичь той цели, которую обычно при этом преследуют - добиться очи-

Результаты заключительного этапа эксперимента показывают, что для удовлетворительного разделения нерастворимого в разбавленных кислотах остатка ГВ на ГК и ГМК, достаточно нескольких обработок органическим растворителем, если всякий раз перед экстракцией подвергать остаток переосаждению. При этом результаты хорошо вписываются в обычную картину, получаемую при повторном фракционировании в рамках методов последовательного осаждения и растворения, когда для получения высокой степени однородности гелеобразной фазы достаточно 5-6-ти переосаждений (Котера, 1971).

В интерпретации результатов первого этапа появляется элемент неопределенности. Анализ гель-хроматограмм (рис. 1.4) показывает абсолютное преобладание в исходном щелочном экстракте исключенной фракции, заметное количество

стки высокомолекулярных компонентов от соосаждаемых с ними компонентов, имеющих меньшие молекулярные массы (*Котера, 1971*). Однако для сложной смеси химически неоднородных макромолекул корректнее говорить об очистке менее растворимых макромолекул от более растворимых, поскольку растворимость может зависеть не только от молекулярной массы, но и от химического строения. Заметим, кстати, что наложение влияний молекулярного веса и химической неоднородности возможно и при гель-хроматографии (*Фукс, Шмидер, 1971; Милановский, 1984; Першина с соавт., 1989; Ширшова, 1991*) и при размер-исключающей хроматографии (*Perminova, 1999; Swift, 1999*). Неожиданным является то, что даже после 20-ти переосаждений процесс далек от стадии завершения.

Если обработка ГВ разбавленными растворами кислот и щелочей приводит к их химической деструкции, то кислоторастворимые компоненты, в том числе и во фракциях, отделяемых на начальных стадиях межфазного массообмена, представлены «осколками» более крупных макромолекул и являются артефактом. Такая точка зрения не лишена оснований, однако находится в плоскости вопросов, касающихся тождества препаратов ГК, ФК и ГМК нативным ГВ. В контексте данного раздела она непродуктивна, поскольку при заметном вкладе деструкционных процессов некорректно само фракционирование.

Альтернативную интерпретацию результатов можно дать, основываясь на обычных представлениях о растворах ВМС. Хорошо известно положение о том, что ГВ в щелочных растворах представляют собой одновременно и сложную смесь химически неоднородных макромолекул различного размера, и разного рода надмолекулярные образования (*Орлов, 1990; Tombácz, 1999*). Отсюда с большой вероятностью следует, что и при постоянном отделении кислоторастворимых компонентов, для полного разделения ВМС по их растворимости в разбавленных растворах кислот необходимо многократное повторение фазовых переходов. Единственным способом диспергирования ВМС до молекулярного уровня является растворение их в большом количестве растворителя (*Щур, 1981*), однако существуют веские причины, не позволяющие связывать перспективы простого решения вопроса с использованием этого подхода. Критерии, с помощью которых можно строго разграничивать концентрированные и разбавленные растворы ГВ, не разработаны, поэтому в каждом конкретном случае исходную их концентрацию в растворе придется подбирать методом проб и ошибок. Применение разбавленных растворов может вызвать значительные трудности в проведении фракционирования, в частности сильно увеличивать продолжительность осаждения выделившейся высокомолекулярной фазы и приводить к необходимости работать с большими объемами.

Результаты эксперимента представляют наглядную иллюстрацию того, что общепринятые подходы, положенные в основу разделения ГВ, не обеспечивают гомогенности даже собственно групп гумусовых кислот. Они также свидетельствуют о том, что последние (ГК, ФК и ГМК) помечают три условные по отношению к растворителям области из непрерывного многообразия поливариантных макромолекулярных комбинаций, способных к разнообразным взаимным переходам. Поэтому, возвращаясь к теме раздела, сделаем принципиальное допущение, что речь идет о выделении, очистке и установлении химического строения (или тождества с веществами известного строения) такого количества индивидуальных соединений, которое можно адекватно оценить только термином «неопределенное множество». Установление молекулярной структуры всего их спектра позволит, наконец, строго детерминировать само понятие «гумусовые вещества».

Никаких принципиальных запретов на решение задачи, сформулированной таким образом, нет, поскольку каким бы большим не было это неопределенное множество различных химических индивидуальностей, объединенных понятием «гумусовые вещества», оно все же конечно. Практические же возможности ее решения неопределенно сужены, поскольку трудно представить какой исследовательский потенциал, материально-техническое обеспечение и средства для этого необходимы даже при выборе в качестве объекта исследования исчерпывающего щелочного экстракта из гумусово-аккумулятивного горизонта одной единственной почвы.

Изложенное выше слишком очевидно, однако в той же степени очевидно и то, что у исследователей, так или иначе столкнувшихся с проблемой, и в особенности сугубо химиков, как правило, появляется непреодолимое желание поставить теоретические построения в области химии ГВ на количественную основу. Причем это особенно характерно для работ высокопрофессионального уровня (*Перминова, 2000*). В упомянутой работе к фундаментальным свойствам ГК отнесены нестехиометричность состава, нерегулярность строения, гетерогенность структурных элементов и полидисперсность, на основании чего для ГК понятие молекулы трансформируется в молекулярный ансамбль. Отсюда следует четкий вывод о неприменимости традиционного способа численного описания органических соединений, характеризующего количество атомов в молекуле, число и типы связей между ними. Однако работа фактически основана именно на традиционном подходе, включающем фракционирование, последующий анализ выделенных фракций и описание ГВ на основе данных, полученных с привлечением арсенала физико-химических методов исследования органических веществ. При этом уже не учитываются «подводные камни» неразрывно связанные с особенностями объекта исследования.

Первым возникает вопрос об адекватности (представительности) выборки образцов изучаемому объекту. По объективным причинам, в силу внутренне присущей почве изменчивости принципиально невозможно найти точно такое же почвенное тело вблизи исследованного, что не обеспечивает требование повторяемости измерений. В широком физическом смысле, «представление о почве, как о реальном теле...», которому присущи флуктуации свойств, «... признание фундаментального характера изменчивости и нарушающего характера измерений суть вещи несовместные, они принципиально не допускают возможности точного количественного описания почвы» (Копцик, 2003; с. 222). В узком практическом смысле, таксономически не различающиеся почвы, сформировавшиеся в различающихся по составу биоценозах, могут существенно отличаться в первую очередь именно по составу ГВ.

Во-вторых, приложение физических методов (в том числе спектроскопических) к такому объекту, как ГВ имеет ряд принципиальных ограничений и затруднений, которые часто не учитываются. Поскольку при любой реально достигаемой дискретности фракционирования отдельная фракция не является индивидуальным химическим соединением, аналитические сигналы того или иного метода представляют собой результат наложения информации как от разных структурных субъединиц в пределах одной макромолекулы, так и от разных молекул. Следовательно, получаемые данные представляют «брутто-результаты» и фактически отражают свойства некой усредненной молекулы. Наложение сигналов также может привести к существенным количественным ошибкам. Например, в упомянутой работе (Перминова, 2000) для исследования фракций ГК использован такой мощный метод, как спектроскопия ЯМР, причем для количественных оценок. Из-за наложения сигналов в спектрах наблюдаются широкие линии, что делает возможным отнесение сигналов только «поинтервально». Границы интервалов берутся по стандартным значениям химических сдвигов для различных фрагментов и функциональных групп, и величины интегральных интенсивностей в интервалах считаются пропорциональными содержанию соответствующих фрагментов и групп. Однако при таком подходе не учитывается мультиплетность большинства сигналов ЯМР (в спектрах ^1H), которая приводит к тому, что компоненты мультиплета ядра, химический сдвиг которого находится близко к границе интервала, могут попадать в соседний интервал. Кроме того, химические сдвиги, в особенности в подобных супрамолекулярных системах, сильно зависят не только от типа фрагмента, то есть ближнего окружения ядра, но и от дальнего окружения, конформации макромолекулы, наличия или отсутствия донорно-акцепторных связей с участием данного ядра, особенностей сольватации, присутствия и положения заряженных центров, в том числе катионов металлов. Вследствие этого сигналы некоторых фрагмен-

тов могут смещаться из «своего» в «чужой» интервал. Результатом всего вышеизложенного является отсутствие строгой пропорциональности между величиной интервалов и содержанием данных фрагментов. Таким образом, даже спектроскопия ЯМР приводит только к констатации наличия в молекулах ГК уже известных структурных фрагментов и позволяет проводить только полуколичественные оценки их содержания.

В последние годы для теоретического анализа результатов исследования строения полимеров все шире применяются методы нелинейной динамики неравновесных систем, фрактальный анализ и методы расчета геометрии молекул (*Карманов с соавт., 2001; Shulten, Schnitzer, 1997; Senesi, 1992; 1999*). Существует ли возможность, используя «машинный» операциональный подход, описать химическое строение ГВ в обход «подводных камней», лежащих на пути установления их химической структуры физическими и химическими методами? Отрицать такую возможность, очевидно, не следует, тем более, что в этом направлении уже сделаны первые шаги и модель химической структуры ГВ, разработанная в рамках метода молекулярной механики, отличается от ранее предложенных, значительно более высокой степенью детализации, поскольку моделирует наличие в структуре гидратированных пустот и взаимодействие функциональных групп с минеральным матриксом почвы (*Shulten, Schnitzer, 1997*). Однако необходима очень взвешенная оценка гипотетических перспектив такого решения вопроса.

Метод молекулярной механики - эмпирический метод (*Буркерт, Эллинджер, 1986; Дашевский, 1987*), и если необходимо экстраполировать некоторые из функций за пределы тех областей, в которых они были проверены, то достоверность таких расчетов становится сомнительной. Поэтому изучаемая молекула должна принадлежать к заранее исследованному классу соединений. Какие бы развитые программные средства не использовались в методе молекулярной механики, при оптимизации возможно изменение длин связей, валентных и торсионных углов, но не порядка соединения атомов друг с другом. Следовательно, собственно конституция молекулы целиком остается на совести расчетчика*. Любая процедура минимизации является итерационной оптимизацией геометрии, поэтому, если для молекулы имеется несколько потенциальных ям, най-

* На основании среднего содержания элементов в органическом веществе почвы приписывать ему определенную «химическую» формулу с определенной до третьего знака молекулярной массой является произволом авторов (*Shulten, Schnitzer, 1997*). С известной степенью преувеличения это эквивалентно тому, что по среднему содержанию элементов в живом организме приписать ему некую «химическую» формулу, подвергнуть ее математической обработке и затем полагать, что полученная «модель» адекватно отражает исходный объект.

денный минимум энергии будет зависеть от начального приближения. Пока не проведено систематическое исследование всех геометрически возможных структур, найденная конформация с минимальной энергией будет зависеть от субъективного выбора исходной структуры. Для расчета конформаций с учетом органо-минеральных взаимодействий требуется детальная характеристика адсорбционных поверхностей тонкодисперсного минерального матрикса почвы, конструирование которых почти наверняка окажется задачей того же порядка сложности, что и установление химической структуры ГВ. Уместно также заметить, что при анализе комплексообразования ГВ с минеральным матриксом программа молекулярной механики не может помещать мостиковый ион во всем пространстве между молекулами ГВ и поверхностью минерала, а оставляет его на том месте, куда его поместил исследователь.

Исходя уже из этих ограничений, приходится констатировать, что результаты моделирования химической структуры ГВ при очевидно недостаточной информации о ее конституции, по-прежнему, адекватно отражают все тот же прогресс теоретических и экспериментальных средств познающего субъекта и уровня понимания им химической сущности объекта, но не саму эту сущность.

Итак, с позиций аналитического подхода проблема заключается в детерминированном описании химической конституции неопределенно большого множества различных химических индивидуальностей (объединенных понятием «гумусовые вещества») в состав которых могут входить любые структурные субъединицы органических соединений - продуктов нормального метаболизма автотрофных и гетеротрофных организмов и дериватов их неполного разложения.

1.1.2 Проблема в аспекте учета металл-гумусовых и глина-гумусовых взаимодействий

Выше обсуждались перспективы детерминированного описания той части гумусовой субстанции, которая может быть переведена в раствор теми или иными способами. Однако, отличительной особенностью среды, в которой образуются, существуют и функционируют ГВ, является наличие высокоразвитых поверхностей вторичных минералов (преимущественно слоистых силикатов и алюмосиликатов и отчасти оксидов и гидроксидов Al, Fe, Mn, Ti) с сильно выраженными адсорбционными свойствами, обусловленными высокой степенью дисперсности и наличием электрического заряда (Горбунов, 1978; Минералогическая..., 1985; Theng, 1974). В зависимости от сложного сочетания физико-химических процессов вторичные минералы в почвах подвержены самым различным измене-

ниям. Поэтому известная простота минералогического состава илистой фракции почв (Горбунов, 1978) возмещается такой гетерогенностью адсорбционных поверхностей, которая делает весьма условной даже качественную характеристику их совокупностей в каждом конкретном случае (Calvet, 1984; McBride, 1989).

По вполне объективным причинам описание минералогического состава илистой фракции почв имеет более количественный характер, чем описание компонентного состава гумуса. Скорее всего, по тем же причинам проблема описания химического строения ГВ традиционно отодвигала на второй план проблему детерминированного описания кристаллохимических особенностей строения тонкодисперсных минеральных фаз, как проблему иного уровня сложности. В систематической минералогии «... все свойства минералов, их конституция и условия образования рассматриваются как взаимосвязанные факторы, определяющие самостоятельность каждого минерального вида». (Лазаренко, 1971, с. 17). Говоря о почве, мы всегда подразумеваем особое природное тело, однако, при характеристике ее минеральной части нас вполне устраивают рамки классификации, разработанной для геологических объектов. Это вполне справедливо для грубодисперсных составляющих минеральной части почв, которые практически без изменения наследуются из материнской породы, и остаются, в сущности, теми же первичными минералами кор выветривания (Горбунов, 1978). С учётом специфики взаимодействий слоистых силикатов с органическими компонентами почв ответ на вопрос о том насколько такой подход безусловен для тонкодисперсных минеральных составляющих, представляется уже совсем не однозначным, однако более подробно речь об этом будет идти в следующих разделах.

Вторичные минералы, образующиеся при низкотемпературных процессах, попадают в почву из осадочных пород или формируются *in situ* в процессе выветривания. В различных почвах обнаруживаются карбонаты, серосодержащие минералы, слоистые силикаты, оксиды и фосфатные минералы (Минералогическая ..., 1985). Глинистые минералы в почвах полигенетичны и гетерохронны (Глазовская, 1988), соответственно могут быть представлены широким спектром минералогических разновидностей и индивидуумов с весьма широким диапазоном структурных характеристик и вариаций химического состава. Обилие примечаний сразу же обращает на себя внимание и при обращении к систематическому перечню встречающихся в почвах слоистых силикатов, которые имеют размеры характерные для глинистой фракции (табл. 1.1).

К важнейшим почвенным глинистым минералам традиционно относят группу широко распространенных в природе слоистых силикатов, объединенных общим термином «смектиты», характерной особенностью которых является способность к внутрикристаллическому набуханию.

Структурный анализ смектитов затруднен их высокой дисперсностью и очень низкой степенью общей структурной упорядоченности. Минералы этой группы отличаются весьма широким диапазоном вариаций структурно-кристаллохимических характеристик. Так среди диоктаэдрических смектитов выделяют, по меньшей мере, три кристаллохимических вида - монтмориллониты, бейделлиты и нонтрониты, отличающиеся типом и пространственной локализованностью изоморфных катионов.

Таблица 1.1

Слоистые силикаты в почвах (*Минералогическая ...*, 1985, с. 174)

Тип	Группа	Подгруппа	Вид
2:1	<i>Пирофиллит-тальк</i> <i>Смектит</i>	Диоктаэдрическая Триоктаэдрическая Диоктаэдрическая	<i>Пирофиллит</i> <i>Тальк, миннесотаит*</i> <i>Монтмориллонит,</i> <i>бейделлит*</i> , <i>нонтронит,</i> <i>волконскоит*</i>
	<i>Вермикулит</i>	Триоктаэдрическая Диоктаэдрическая	<i>Сапонит, сауконит*, гекторит*</i> <i>Диоктаэдрический вермикулит</i>
	<i>Слюда</i>	Триоктаэдрическая Диоктаэдрическая	<i>Вермикулит</i> <i>Мусковит, гидрослюда, парагонит,</i> <i>иллит, маргарит*</i>
		Триоктаэдрическая	<i>Флогопит, биотит, лепидолит*,</i> <i>циннвальдит*, клинтонит*</i>
2:1:1	<i>Хлорит</i>	Диоктаэдрическая Триоктаэдрическая	<i>Судоит*</i> <i>Лептохлориты и ортохлориты</i>
1:1	<i>Каолинит-серпентин</i>	Диоктаэдрическая	<i>Каолинит, диккит*, накрит*,</i> <i>галлуазит, метагаллуазит</i>
	<i>Хормит</i>	Триоктаэдрическая Смешанная Триоктаэдрическая	<i>Амезит, антигорит, бертьерин,</i> <i>хризотил, кронстедтид, лизардит</i> <i>Палыгорскит</i> <i>Сепиолит, ксилолит*</i>

Примечания. 1. Знаком * указаны редко встречающиеся минералы. 2. Термин *смектит* охватывает группу *монтмориллонита* и близкие ей *глинистые минералы*. Он не является общепризнанным и иногда *смектит* рассматривается в группе *монтмориллонита* или *монтмориллонит-сапонита*. 3. В зависимости от взаиморасположения слоев выявляются разные полиморфные модификации. В так называемых хрупких *слюдах*, к которым иногда относят *маргарит* и *клинтонит* Al замещается Si даже в больших количествах, чем в *слюдах*. 4. *Иллиты* изучены еще недостаточно, и не ясно, следует ли выделять их из группы *слюд*. Большинство известных *иллитов* диоктаэдрические, но в почвах нередко присутствуют и триоктаэдрические, для которых был предложен термин «*ледикит*» (синоним *гидромусковита*. - *Прим. ред. пер.*). 5. Тип структуры 2:1:1; он обусловлен тем, что в *хлоритах* содержатся пакеты типа 2:1, которые чередуются со слоями *брусита* или *гиббсита*. *Хлориты* и *серпентины* приводятся здесь как отдельные группы, хотя могут легко взаимозамещаться. 6. *Палыгорскит* и *сепиолит* настолько близкие минералы, что, вероятно, их следует рассматривать в составе единой группы, для которой предложено название группа *хормита*.

К монтмориллонитам относят диоктаэдрические смектиты в которых отрицательный заряд сосредоточен в октаэдрах и обусловлен замещением части катионов алюминия на двухвалентные катионы. Другим минералом этой группы является бейделлит. В нём избыточный отрицательный заряд 2:1 слоя локализуется главным образом в тетраэдрах за счет замещения Si^{4+} на Al^{3+} , занимая по идеализированному составу тетраэдрической сетки промежуточное положение между монтмориллонитом $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ и слюдой $[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}]$. Структура нонтронитов близка к структуре бейделлитов, только в них наблюдается замещение Si^{4+} на Fe^{3+} .

Описанные выше виды минералов характеризуют крайние, идеализированные кристаллохимические состояния для представителей диоктаэдрических смектитов. В природе распространены минералы промежуточного состава, у которых отрицательный заряд может быть одновременно локализован как в октаэдрах, так и в тетраэдрах 2:1 слоев (*Дриц, Коссовская, 1990*). Дополнительно выделяются низкозарядные и высокозарядные диоктаэдрические смектиты относящиеся к различным структурным разновидностям, и смектиты отличающиеся по характеру наложения слоев и их взаимного разворота по оси а или b (турбостратические, полубеспорядочные и трехмерноупорядоченные; между которыми возможны серии непрерывных переходов).

Диагностика разновидностей смектитов является достаточно сложной аналитической процедурой, как правило, требующей применения наряду с другими методами – специальных методов рентгендифрактометрии сопряженных с предварительной подготовкой исследуемых препаратов (*Дриц, Сахаров, 1976; Дриц, Коссовская, 1990*). Сложность структурных исследований смектитов приводит к тому, что «...часто приходится ограничиваться лишь относительно грубыми приближениями, основанными главным образом на методе проб и ошибок и знании общих закономерностей строения слоистых силикатов» (*Дриц, Коссовская, 1990, с. 30*).

Следующий уровень сложности в описании кристаллохимических особенностей тонкодисперсных минеральных компонентов почв заключается в том, что он часто состоит из различных смешанослойных образований. Существует мнение, что в почвах, образовавшихся в умеренных и холодных гумидных, а также аридных климатических условиях, содержание смешанослойных минералов может составлять 30-80% (*Градусов, 1976*).

В кристаллохимии смешанослойными называют минералы в кристаллах которых с той или иной степенью порядка-беспорядка чередуются слои разной структуры и (или) состава (*Дриц, Коссовская, 1990*). В слоистых силикатах смешанослойные структуры распространены особенно широко, что связывается с двухмерной протяженностью этих минералов по осям а и b, обеспечивающей возможность сосуществования силикат-

ных слоев по оси с. Поскольку природа межслоев каждого типа в смешанослойных структурах должна соответствовать природе межслоев в структуре того или иного индивидуального минерала, то следует ожидать, что строение тетраэдров и октаэдров, примыкающих к конкретному межслою, должно также соответствовать его природе (Дриц, Коссовская, 1990). Например, для смешанослойного хлорит-сметита (рис. 1.5) слой 2:1, к которому примыкают межслои двух минералов разной природы, будет отличаться по строению от слоев индивидуальных минералов и характеризоваться асимметричностью по оси с. Наконец, заметим, что смешанослойные фазы могут различаться как по количеству, так и по способу чередования слоев. Поэтому диагностика неупорядоченных смешанослойных фаз в илстой фракции почв является значительно более сложной задачей, чем диагностика однородных, индивидуальных глинистых минералов.

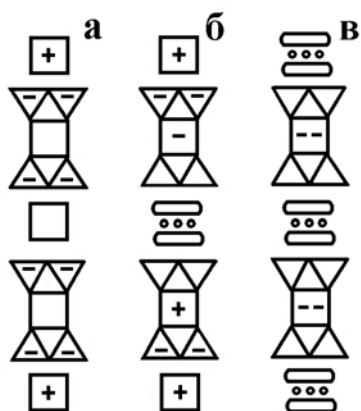


Рис. 1.5. Схематическое изображение распределения зарядов в слоях и межслоях в структурах хлорита (а), смешанослойного хлорит-сметита (б) и сметита (в) (Дриц, Коссовская, 1990)

Между такими показателями как содержание гумуса и содержание частиц $<0,005$ мм практически всегда существует высокая положительная корреляция, характер которой зачастую определяется не только количеством глинистых минералов в почве, но и их видом. Положение же о том, что содержание тонкодисперсных гранулометрических частиц (в которых практически целиком сосредоточены минералы, образовавшиеся в гипергенных условиях) во многом определяет уровень накопления гумуса, является общим местом монографий, посвященных органическому веществу почв. Из-

бирательное накопление гумуса вместе с наиболее дисперсными минеральными частицами принято объяснять взаимодействием органических компонентов между собой и с поверхностями вторичных минералов, придавая при этом фундаментальное значение катионам двух- и поливалентных металлов (Александрова, 1980; Орлов, 1990). ГВ относят к полиэлектролитам (Лиштвайн с соавт., 1976), причем кроме наличия кислых ОН-групп широкого спектра протоногенности они характеризуются высоким разнообразием функциональных групп, в которые входят донорные атомы О, N и, отчасти, S и могут рассматриваться как полифункциональные полидентатные макромолекулярные лиганды (Жоробекова, 1987).

Экспериментальная поддержка современных представлений о природе взаимодействий между ГВ и поверхностями вторичных минералов была обеспечена, главным образом, исследованиями адсорбции ФК и гуматов щелочных металлов из водных растворов на образцах глинистых минералов, переведенных в «моноионную» форму (Орлов, 1990; Theng, 1974; Schnitzer, Kodama, 1977; Theng, 1982). Показано, что сорбция уменьшается при увеличении pH и зависит от вида обменных катионов на поверхности слоистых алюмосиликатов. Начальные участки изотерм (адсорбция из разбавленных растворов) имеют линейный характер (Орлов, Пивоварова, 1974; Theng, Scharpenseel, 1975; Schnitzer, Kodama, 1977; Theng, 1982), так же, как и зависимость логарифмов углов их наклона от ионного потенциала (z/r) катионов, компенсирующих заряд на глинах. Это рассматривается как строгое доказательство участия последних в сорбционных процессах (Theng, Scharpenseel, 1975; Theng, 1976a,б). Координация карбоксильных анионов компенсирующими катионами может быть достаточно жесткой (Kodama, Schnitzer, 1974; Theng, 1976a), однако преимущественно осуществляется без разрушения гидратных оболочек, окружающих металлы и функциональные группы макромолекул. Обработка глин деионизованной водой приводит к вытеснению в раствор более чем 2/3 адсорбированных ГВ (Минкин с соавт., 1982; Theng, Scharpenseel, 1975; Theng, 1976a,б).

Существует достаточно единая точка зрения, согласно которой связывание гумусовых макромолекул происходит при протонировании большей части кислых функциональных групп. При этом макромолекулы становятся менее гибкими за счет уменьшения отталкивания между оставшимися ионизованными группами и возникновения водородных связей между карбоксильными и соседними акцепторными группами, если это стерически возможно. Уменьшение отталкивания между сорбтивом и сорбентом облегчает контакт незаряженных участков макромолекул с поверхностями глин и дальнейшее развитие сорбционного процесса идет по пути координации заряженных функциональных групп катионами, нейтрализующими заряд на глинах, главным образом через посредство гидратных молекул воды, и дополняется слабыми взаимодействиями за счет водородных связей и сил Ван-дер-Ваальса (Hayes, Himes, 1986).

Заметим, между прочим, что классификация изотерм Джайлса была разработана для низкомолекулярных систем (Парфит, Рочестер, 1986). Поэтому принятое в литературе проведение прямых параллелей между линейным характером начальных участков изотерм адсорбции ГВ на глинах и изотермами класса С (соответствующими таким условиям, когда по мере заполнения одних адсорбционных центров появляются новые и доступная для адсорбции поверхность увеличивается пропорционально количеству адсорбированного из раствора вещества) только на основании их

феноменологического сходства, строго говоря, некорректно. Даже в разбавленных растворах макромолекулы, в отличие от низкомолекулярных веществ, связываются с поверхностью адсорбента только частью активных в отношении адсорбции групп или сегментов, причем их конформация определяется числом точек контакта с поверхностью. По мере увеличения концентрации раствора структура адсорбционного строя перестраивается в результате конформационных ограничений, накладываемых поверхностью, поскольку уменьшается доля связанных с ней сегментов каждой макромолекулы (Лунатов, 1984), и адсорбция гибких молекул полиэлектролитов на заряженной поверхности может рассматриваться как частный случай таких конформационных переходов (Хесселинк, 1986). Однако изотермы С-типа могут свидетельствовать о появлении по мере протекания сорбции дополнительных участков связывания в результате проникновения ГВ в пространство между пакетами глинистых минералов с расширяющейся кристаллической решеткой, поскольку, когда заряд на поверхностях смектитов компенсируется двух- и поливалентными катионами, межпакетные промежутки могут увеличиваться до толщины трех-четырех слоев H_2O . Если для ФК такая возможность была подтверждена экспериментально (Schnitzer, Kodama, 1977), то для ГК до сих пор остается предметом дискуссий.

Роль поверхностей вторичных оксидов, гидроксидов и оксигидроксидов металлов, а также поверхностей аморфных и скрытокристаллических алюмосиликатов, несущих переменные заряды, возникающие в результате реакций специфического связывания и диссоциации протонов (Perrot, 1977; Schultness, Sparks, 1988), менее изучена. Если исходить из теоретических предпосылок, то при pH ниже точки нулевого заряда, положительно заряженные поверхности могут адсорбировать отрицательно заряженные сегменты макромолекул как по типу ионного (анионного) обмена, так и по типу лигандного обмена (при отщеплении воды и образовании донорно-акцепторной связи между функциональными группами поверхностей и карбоксильными группами полиэлектролита). Возможность протекания взаимодействия между ГВ и поверхностями гетита, гиббсита и имоголита по этим механизмам подтверждена экспериментально (Parfitt et al., 1977), тогда как при повышении pH и приобретении поверхностями положительного заряда определяющее значение может иметь связывание через мостики из двух- и поливалентных металлов.

Характерным свойством полиэлектролитов является чувствительность к осаждению в присутствии многозарядных противоионов (Хесселинк, 1986). Показано, что ионы металлов реагируют с ГВ эндотермически (Khalaf et al., 1975) при этом увеличивается вязкость растворов (Ghosh, Schnitzer, 1981), а на кривых элюирования, полученных методом гелепроникающей хроматографии, отчетливо проявляется тенденция увеличе-

ния доли исключенной фракции (Орлов с соавт., 1988). Напротив, обработка препаративно выделенных из почв ГВ комплексообразователями или растворами кислот приводит к изменению характера гелехроматограмм в сторону уменьшения молекулярных масс (Орлов с соавт., 1988; Goh, Reid, 1975; Nardi et al., 1986). Следовательно, взаимодействие многозарядных ионов с ГВ может варьировать от простой электрической нейтрализации до образования внутри- и межмолекулярных мостиков и проявляться не только в уменьшении конформационной гибкости макромолекул, но и в пространственном структурировании их совокупностей, вплоть до вытеснения значительной части воды из матрикса при достижении достаточно высокой степени сшивки. К аналогичному эффекту приводит протонирование кислых ОН-групп ГК, сопровождающееся появлением внутри- и межмолекулярных водородных связей.

Достаточно жестко структурированные системы на основе ГВ, вторичных минералов и двух- и поливалентных катионов металлов могут быть получены путем высушивания смеси Ca^{2+} -гумат - Ca^{2+} -монтмориллонит при pH 7,0, и путем флокуляции ГВ и дисперсной фазы адсорбента 0,1 моль/л CaCl_2 с последующим концентрированием и высушиванием суспензии (Chassin et al., 1978; Jouany, Chassin, 1987). Здесь уместно заметить, что необратимое связывание при высушивании характерно и для синтетических полимеров, вносимых в почву (Letey, 1994). Высушивание приводит к более тесному контакту органических и минеральных компонентов и возникновению между ними адгезионных взаимодействий.

Проводить параллель между адсорбируемостью макромолекул и адгезией не принято (Лунатов, 1984; Вакула, Притыкин, 1986), однако существующие описания механизмов адсорбции ГВ на поверхностях минералов фактически дают представление и о характере тех взаимодействий, которые осуществляются при адгезии. Обеспечивая более тесный контакт между макромолекулами и, а также между макромолекулами и поверхностями минералов, дегидратация металл-гумусовых и глино-металл-гумусовых систем должна приводить к росту их структурированности за счет образования дополнительных внутри- и межмолекулярных сшивок, обусловленных взаимодействием гидрофобных участков. Этими причинами обычно объясняют ограниченную набухаемость их в воде (Hayes, Himes, 1986).

Здесь резонно заметить, что присутствие сколько-нибудь значительных количеств водорастворимых ГВ в гумусовых горизонтах лесостепных почв вообще проблематично. Это подтверждают, например, результаты наших исследований химической природы водорастворимого органического вещества инфильтрационных вод из верхних горизонтов выщелоченного тяжелосуглинистого чернозема и дерново-подзолистой супесча-

ной почвы в лизиметрических опытах, заложенных сотрудниками Ботанического сада Казанского университета (*Шинкарев с соавт., 1995a*).

Хорошо известно, что помимо собственно водорастворимых органических компонентов в инфильтратах всегда присутствуют разного рода дисперсные фазы (органо-минеральные частицы, микробные клетки, фитолиты и т.п.). При этом весьма трудно провести границу между наблюдением за процессом естественного выноса дисперсий и регистрацией артефакта, связанного с диспергацией почвенной массы, который особенно заметен в первые годы после закладки лизиметрических опытов. Понадобилось около четырех лет с начала эксплуатации лизиметров, чтобы они вышли на стационарный режим по показателю абсолютной концентрации $C_{\text{орг}}$ в инфильтрационных водах. После стабилизации параметров инфильтрации, для предотвращения микробной контаминации лизиметрических вод и очистки их от органо-минеральных частиц, часть приемников была оснащена разборными металлическими колонками, оснащенными мембранными фильтрами (*Шинкарев с соавт., 1999a*). При этом оказалось, что различия в потерях $C_{\text{орг}}$ в вариантах с учетом и без учета дисперсных фаз уже не превышали 10%.

Перед органическим анализом собственно водорастворимых компонентов инфильтрационных вод дисперсные фазы должны удаляться (*Шинкарев, Королева, 1997; 1998*). Для этого аликвотные части инфильтратов либо центрифугировали (18000 g), либо подвергали ультрафильтрации с использованием мембранных фильтров (*Шинкарев с соавт., 1995a; Бреус с соавт., 1995*).

Гель-хроматографический анализ растворов, сконцентрированных в вакууме при температуре 30-35 °С, показал лишь наличие пика компонентов, характеризующихся молекулярными массами от 500 и ниже.

На следующем этапе исследований высушенные в вакууме порции сгущенных инфильтратов растворяли в 10 мл смеси метанола и бензола (1:1), перефильтровывали и упаривали на роторном испарителе. Высушенный экстракт растворяли в 1 мл метанола и подвергали газ-хроматографическому разделению с последующей масс-спектрометрией фракций. Газ-хроматограммы показали относительно простую и достаточно однотипную картину распределения летучих компонентов в инфильтрационных водах. Масс-спектры выделенных фракций в целом также не имели существенных различий между вариантами. Молекулярные массы компонентов не превышали 500 (рис. 1.6), как и по данным гель-хроматографии.

Сравнение полученных масс-спектров с имеющимися в компьютерной библиотеке позволило идентифицировать компоненты фракций предположительно как непредельные соединения, алифатические и ароматические карбоновые кислоты и в некоторых пробах, кроме того, фенантрены

и шестичленные кислородсодержащие гетероциклы, сконденсированные с бензольными кольцами (возможно производные флавонов). Таким образом, хотя в составе органических веществ инфильтрационных вод и идентифицируются такие типичные дериваты пиролиза ГВ, как бензолкарбоновые кислоты и фенантрены (Черников с соавт., 1983), однако нижний предел молекулярных масс ГВ, определяемых методом гель-хроматографии, не должен быть ниже $n \cdot 10^3$ (Орлов, 1990). Следовательно, собственно водорастворимые органические компоненты в гумусовых горизонтах почв были представлены относительно несложными формами.

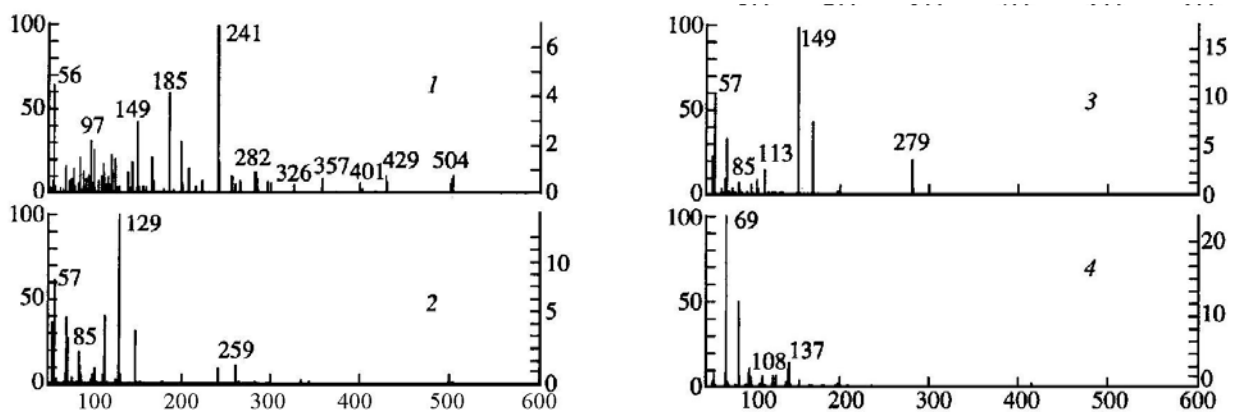


Рис. 1.6. Масс-спектры газ-хроматографических фракций органических компонентов (1-4) в инфильтрационных водах, отобранных за период с 03.06.93 по 26.04.94 из верхних горизонтов (0-38 см) дерново-подзолистой супесчаной почвы.

(Условия хроматографирования: газ-носитель - гелий; колонка набивная SE-30, $l = 2$ м; $t_{\text{инж}} = 300$ °С; 0-1 мин - 70 °С const, 1-22 мин -градиент 22 °С в минуту (от 70 до 280 °С). Масс-спектрометр НИАСНИ М-80В).

Итак, в реальных почвенных условиях ГВ присутствуют не как сложная смесь неопределенного множества независимых индивидуальных соединений, а как их невалентно и валентно связанная совокупность, являющаяся частью пространственно структурированных систем, включающих тонкодисперсные вторичные минералы и ионы двух- и поливалентных металлов, систем, обособленных от среды и взаимодействующих с ней как целое. Отличительная особенность таких структур заключается в том, что гетерогенность адсорбционных поверхностей минералов сложным образом сочетается как с гетерогенностью органических макромолекул, так и внутри- и межмолекулярных сшивок, причем минимуму свободной энергии всей структурированной системы в целом может отвечать

неопределенное множество возможных конформаций макромолекул ГВ. В этом случае даже детальная информация о химическом строении каждого органического компонента окажется малополезной для того, чтобы сделать однозначные выводы о поведении всей их взаимосвязанной совокупности.

1.2 Синтетический уровень (проблема системного подхода к изучению гумусовых веществ)

Тот факт, что общее количество публикаций, касающихся изучения состава и свойств ГВ, уже давно исчисляется четырехзначными цифрами, практически не повлиял на устоявшуюся традицию рассматривать накопление информации преимущественно в аналитическом аспекте, даже, несмотря на некоторое разочарование профессионалов в продуктивности одного аналитического подхода к исследованию и объяснению результатов. С другой стороны, попытки синтеза информации в виде гипотетических структурных формул ГВ и теорий гумификации не обеспечили достаточной поддержки совершенно четко ощущаемому росту понимания того, что ГВ, как динамически функционирующей целостности, могут быть присущи свойства, в корне отличающиеся от свойств частей, ее составляющих, и что необходим поиск переходного принципа, который позволил бы связать детерминистской логикой целостный уровень подхода к гумусовой субстанции и аналитический уровень ее изучения. В свою очередь, попытки приложения системного подхода (*Дергачева, 1989; Пестряков с соавт., 1989 и др.*) пока не привели к радикальному изменению принципов понимания ГВ и общей тактики их изучения, а ограничились лишь заимствованием элементов терминологии, принятой в общей теории систем, и некоторой перестановкой порядка исследовательских приемов. Формальные математические описания, сделанные на основе тех или иных концептуальных моделей выглядят поверхностными и пока не имеют надежной физической и физико-химической интерпретации (*Морозов, Самойлова, 1993*). Сложилось, без преувеличения, парадоксальное положение, когда в практике исследования биологических систем давно заполнен пробел между уровнем целостной системной деятельности и уровнем тонких аналитических процессов (причем как в физиологии, так и в биохимии и молекулярной биологии), тогда как для систем, являющихся важнейшим связующим звеном между живым и неживым, «целое» и аналитическое экспериментирование по прежнему уживаются в непересекающихся плоскостях.

Причина очевидно в том, что представлений об устойчивости («консервативности») ГВ, как о сопротивлении без ответной реакции, прояв-

ляющемся постольку, поскольку система пассивно противостоит среде, принципиально недостаточно для понимания их устойчивости в реальных почвенных условиях. Устойчивость ГВ в составе глино-металло-органических систем, как и устойчивость сложных систем, вообще, не только не укладывается в рамки представлений о статической устойчивости, но в определенной мере противоречит этим представлениям. При этом подразумевается существование не только такого способа сохранения объектом своей определенности в условиях внешних воздействий и внутренних флуктуаций, когда будучи не в состоянии преодолеть связь между элементами эти воздействия не затрагивают системы, но и такого, когда эта связь изменяется и возникает такая, которая ослабляет эффект воздействия. Известная концепция «фрагментарного обновления» ГВ (Фокин, 1978; 1986) вполне может рассматриваться именно с позиций принципа отрицательной обратной связи (Месарович, Такахара, 1978). Попытаемся конкретизировать понятие «функциональная система ГВ», выделив в качестве системообразующего фактора относительную биохимическую устойчивость ГВ и сформулировав, в общих чертах, те свойства, которые являются специфическими только для этой системы.

При взгляде на проблему с синтетических позиций внимание будет акцентироваться уже не на возможностях непосредственного использования частных методов лидирующих естественнонаучных дисциплин для получения эмпирического материала в области исследования ГВ, а на перспективах использования теоретических представлений, имеющих форму методологических принципов. При этом нет серьезных причин противопоставлять аналитический и синтетический подходы, поскольку рассматривать физико-химические (вещественно-энергетические) процессы изолированно от организации, в которой они протекают в почве можно только мысленно. Сразу заметим, что, перейдя на синтетический уровень, можно вполне оставаться в рамках редукционистской методологии, если все свойства частей будут рассматриваться как результат детерминации целым, а для постулирования несводимой сущности объекта не будет достаточных оснований.

1.2.1 Гипотетические механизмы, обеспечивающие повышенную устойчивость гумусовых веществ к биохимической деструкции

В качестве наиболее существенного признака ГВ называется их повышенная биохимическая устойчивость в почвах. Положение о том, что процесс трансформации исходного многообразия органических предшественников в ГВ обусловлен «... отбором наиболее устойчивых в данной биотермодинамической обстановке органических веществ и их соедине-

ний с минеральными компонентами» (Орлов, 1990, с.289) рассматривается и как теоретическое обеспечение представления о ГВ как о веществах однотипного строения. Устойчивость ГВ к биодеструкции приобретает, следовательно, статус предопределенной целевой установки, поскольку выступает в роли не только определяющего свойства субстанции, но, одновременно, условия ее возникновения и существования. Из того, что ГВ рассматриваются как кинетически существенно более устойчивые побочные продукты общего процесса разложения органических остатков, не обязательно следует, что структурно они менее рандомизованы, чем продукты стохастического синтеза. Однако такой подход мог бы обеспечить качественно новое понимание сути вопроса в том случае, если бы на его основе удалось почувствовать или угадать известную функциональную простоту совокупности макромолекул, стабильно реализующих фиксированную цель (устойчивость к биодеструкции). И первым шагом на этом пути является анализ условий химической реализуемости этой цели, который целесообразно начать с общей характеристики деструкционных процессов, протекающих в почве.

Деструкционные процессы в почвах осуществляются гетеротрофным комплексом биоты, причем основной вклад в поток энергии и вещества, направленный по детритной пищевой цепи вносят гетеротрофные микроорганизмы (Аристовская, 1980, Заварзин, 1972, Звягинцев, 1987). Расщепление больших и сложных молекул органических соединений на более простые и способные к диффузии осуществляется этими микроорганизмами путем гидролиза, катализируемого ферментами, воздействующими непосредственно на потенциальный субстрат питания. Часть низкомолекулярных продуктов ферментативного гидролиза метаболизируется сапрофитом после транспорта через цитоплазматическую мембрану. Кроме гидролитических ферментов - посредников между микроорганизмами и субстратами - важную функциональную нагрузку в процессах деструкции органического материала несут ферменты, способные осуществлять лизис клеточных оболочек бактерий и грибов. Наряду с автолизинами, микроорганизмы способны продуцировать и индуцибельные ферменты, обладающие литическим действием на клетки других микроорганизмов (Захарова, Павлова, 1985).

Помимо ферментов, выделяемых в среду культивирования, внеклеточными считают белки, локализованные с наружной стороны мембраны, в периплазматическом пространстве и связанные с клеточной стенкой (Безбородов, Астапович, 1984). Прочность связей между ферментами и клеточными структурами варьирует в довольно широких пределах. Существуют ферменты, отделение которых от структур сопряжено с повреждением каталитической функции, ферменты, сравнительно легко отделяющиеся от биомембран, так как большая часть их молекулы локализуется в

водной фазе, и ферменты, которые слабо взаимодействуют с клеточными структурами (Фридрих, 1986).

Принято считать, что микробная утилизация смешанных субстратов регулируется по типу катаболитной репрессии (Magasanik, Neidhardt, 1987). Термин дефинирует большую группу процессов, связанных с регуляцией синтеза индуцибельных белков, их процессинга и секреции во внешнюю среду. Установлено, что микробные клетки способны адекватно реагировать на факторы внешней среды посредством регулирования синтеза и выделения в среду экзоферментов, в частности гидролаз, причем регуляция активности фермента осуществляется на уровне синтеза (транскрипции) и на уровне активности (посттранскрипционно).

Итак, начальные этапы деструкции водонерастворимого органического материала сапрофитными грибами и бактериями осуществляются внеклеточно в процессе нормального роста и развития организмов посредством секреции в среду ферментов, катализирующих химические реакции разложения, причем внеклеточные белки в основной массе способны иметь активную конформацию без непосредственной связи со структурами плазматической мембраны и клеточной стенки. В среде культивирования могут присутствовать и внутриклеточные ферменты, однако выделение их в окружающую среду может происходить, как правило, лишь при лизисе клеток.

Характерной особенностью ферментативного катализа является специфичность по отношению к субстрату или к группе субстратов, поэтому для эффективного функционирования сапрофитных микроорганизмов, помимо гибких механизмов регуляции метаболизма, необходим широкий арсенал ферментов. Многообразие эндо- и экзобелков, синтезируемых микробной клеткой, определяется генетической потенцией, заключенной в структуре конкретной ДНК, и может быть достаточно высоким уже у прокариотов, ДНК которых содержит в среднем $n \cdot 10^3$ генов. К примеру, полагают, что в клетках *E. coli* синтезируется около 800 конститутивных и индуцибельных ферментов (Грин с соавт., 1990). Деструкция органического материала в природных условиях осуществляется комплексами микроорганизмов, и потенциальное многообразие ферментных белков у всей совокупности про- и эукариотических редуцентов едва ли поддается оценке, даже если не принимать во внимание адаптивную изменчивость.

Для того, чтобы такая механистическая картина процессов разложения органических остатков в почве выглядела достаточно законченной, ее необходимо дополнить описанием механизма катализа химических реакций глобулярными белками, в самых общих чертах. В соответствии с постулатами Ламри и Эйринга (Попов, 1989), конформация белковой молекулы отвечает термодинамически равновесному состоянию, которое не зависит от конкретных условий свертывания белковой цепи, а определяет

ся только составом и порядком расположения аминокислот. При вполне определенных физиологических условиях (температура, давление, pH , ионная сила, присутствие простетических групп, ионов металлов и т.д.) аминокислотная последовательность достигает своей нативной пространственной структуры (активной конформации) в которой может пребывать неограниченно долго, поскольку сборка компактной структуры белка сопровождается понижением свободной энергии Гиббса системы, включающей свертываемую полипептидную цепь и среду. Нативная конформация белка отвечает абсолютному минимуму энергии.

Важной особенностью ферментативного катализа является то, что каталитически активный глобулярный белок (фермент) связывает субстрат, и реакция протекает в пределах фермент-субстратного комплекса (комплекс Михаэлиса). В процессе связывания субстрат обменивает свою сольватную оболочку на связывающий (активный) центр фермента, при этом происходит выделение энергии, но она не диссипирует в среду, а передается соседним подсистемам (*Волькенштейн с соавт., 1982*), причем суммарная энергия связывания представляет собой разность между энергиями связывания субстрата с водой и с ферментом.

В сущности, описание механизма любой ферментативной реакции сводится к описанию движения фермент-субстратного комплекса по поверхности потенциальной энергии из начального состояния в конечное. Структура субстрата изменяется в ходе реакции (исходный субстрат \rightarrow переходное состояние \rightarrow продукты), и для фермента каталитически выгодно быть комплементарным переходному, а не исходному состоянию субстрата (*Фершт, 1980*). Фермент меняет уровни энергии промежуточных соединений с помощью невалентных (физических) взаимодействий и изомеризация фермент-субстратного комплекса происходит по сглаженной поверхности потенциальной энергии, где имеются лишь небольшие барьеры - эту особенность ферментативных реакций, обусловленную, в конечном счете, уникальным строением молекулы фермента, обычно рассматривают как главную.

Условием вовлечения ГВ в клеточный метаболизм является предварительное их расщепление на фрагменты, способные к транспорту через цитоплазматическую мембрану. В соответствии со вторым началом термодинамики минерализация любого органического соединения может осуществляться самопроизвольно. Абстрагируясь от того факта, что для синтеза белков требуется относительно большой расход энергии, распространим это положение на деструкцию ГВ многообразием ферментов, катализирующих реакции разложения органического материала в почвенных условиях, вплоть до допущения, «...что полная минерализация гумусовых веществ возможна» (*Тейт, 1991, с. 208*). Рассмотрим те кинетические ограничения процесса биохимической деструкции ГВ, лимитирую-

ший эффект которых может соотноситься с данными радиоуглеродных датировок, определяющих возраст ГВ величинами $n \cdot 10^2$ - $n \cdot 10^3$ лет (*Черкинский, 1985*).

Если связи макромолекул максимально доступны ферментным атакам (развернутая макромолекула в растворе), наиболее простым и действенным механизмом защиты их от расщепления является случайный характер сочленения субъединиц в макромолекулярной цепи. Тогда скорость деполимеризации лимитируется наличием в реакционной среде полифункционального ферментного пула, достаточного для достижения необходимого индукционного макросоответствия, и макромолекулы ГВ оказываются слишком неспецифическим субстратом для специфичных (к субстрату или к группе субстратов) катализаторов. Этот гипотетический механизм стабилизации, наиболее часто обсуждается в литературе применительно к лигнину, меланинам и ГВ (*Лях, Рубан, 1972; Манская, Кодина, 1975; Аристовская, 1980; Тейт, 1991; Kleinhempel, 1971*).

Как уже отмечалось выше, при наличии активных адсорбционных поверхностей и достаточного количества кроссагентов (и те и другие в почвах высокогетерогенны) ГВ образуют пространственные структуры через связи макромолекул между собой и с минеральными поверхностями. Для полного структурирования трехмерной системы, кстати, всегда требуется меньшее число сшивок, чем для двумерного слоя из того же количества элементов (*Займан, 1982, с. 523*). В любом случае, участие макромолекул в пространственно структурированных системах подразумевает ограничения их возможности перемещаться относительно друг друга и изменять ориентацию химических связей. Поэтому на пути активного центра фермента и потенциального субстрата к комплексу Михаэлиса могут быть поставлены слишком высокие активационные барьеры, если достижение субстратом структуры переходного состояния сопряжено с дополнительными затратами энергии, связанными с преодолением конформационных ограничений, обусловленных взаимодействиями с ближним макромолекулярным окружением и (или) минеральными поверхностями.

Для сшитых трехмерных полиэлектролитных систем в гидратированном состоянии крайне характерно наличие высокоразвитой гетеропористости (*Самсонов, Меленевский, 1986*). Результаты экспериментов по исследованию флуоресценции пирена в растворах ГК дают свидетельства того, что в присутствии ионов металлов могут образовываться большие внутримолекулярные домены с относительно низкой полярностью, способные удерживать в своем объеме молекулы гидрофобных соединений меньшего размера (*Engebretson, von Wandruszka, 1994; von Wandruszka, 1998*). Для части водорастворимых органических молекул нахождение во внутривещном пространстве структурированных макромолекулярных систем может быть энергетически выгоднее, чем в почвенном растворе,

включая и вероятность образования химической связи с элементами структуры гумусовых макромолекул. Поэтому диффузия водорастворимых органических молекул во внутренний объем глино-металло-гумусовых систем, биохимически стабилизированных путем структурирования высокорандомизованных макромолекул, при определенном размере пор может означать изоляцию субстрата от среды реакции, под которой обычно понимают сам фермент.

С позиций представлений о ГВ как о ВМС, объединяющим свойством которых является устойчивость к разложению в биохимически активной среде, условия их химической реализуемости сводятся к возникновению и поддержанию некоторого уровня рандомизации совокупности макромолекул и самоорганизации их в пространственно структурированные глино-металло-органические системы. Кинетическая устойчивость органических элементов этих систем к деполимеризации определяется вероятностью появления в конкретной точке пространства и в конкретное время пула разнообразных каталитически активных белков необходимого спектра специфичности и стерическими затруднениями на пути образования фермент-субстратных комплексов.

По некоторой аналогии с терминами «компармент» и «фонд» (*Кетнер, 1980*), гетерогенное пористое пространство таких систем можно определить как субпочвенные области, где протекают химические реакции, кинетически изолированные от биохимических процессов в окружающей среде, а органическую субстанцию, устойчивую к биохимической деструкции, как общий пул веществ, находящихся в такой кинетической изоляции, включающий и рандомизованные гумусовые макромолекулы, и органические компоненты, для которых это пористое пространство доступно.

1.2.2 Повышенная биохимическая устойчивость гумусовых веществ как системообразующий фактор

Согласно Анохину «... обязательным положением для всех видов и направлений системного подхода является поиск и формулировка системообразующего фактора» (*Анохин, 1978, с. 59*), поскольку именно ему принадлежит решающая роль в определении самого понятия системы и стратегии его применения в исследовательской работе. Под таким детерминирующим фактором, использующим все возможности системы и освобождающим множество взаимодействующих компонентов от избыточных степеней свободы, понимается конкретный результат деятельности системы. Предпосылкой того, чтобы какая-либо система структур и процессов стала стабильной, является появление полезного результата, хотя

бы только в форме самой устойчивости системы. Совершенно очевидно, что для рассматриваемого объекта в качестве системообразующего фактора следует назвать повышенную биохимическую устойчивость, поскольку это именно тот результат, достижение которого является условием возникновения системы макромолекул ГВ, а стабильная реализация этого результата - определяющим ее свойством. Однако при этом придется сделать и принципиально важное допущение, без которого любые дальнейшие рассуждения будут беспредметными.

Хотя «... взаимодействие, взятое в его общем виде, не может сформировать системы из «множества компонентов»» (*Анохин, 1978, с. 68*), оно, однако также является обязательным условием самоорганизации. Следовательно, если каждой отдельно взятой гумусовой макромолекуле, не взаимодействующей с ближним макромолекулярным окружением и (или) адсорбционными поверхностями, будет присуща повышенная биохимическая устойчивость, то между этим свойством и самоорганизацией ГВ нет строгих отношений необходимости. Точнее говоря, гипотетический механизм, в принципе сводящий стабилизацию к достижению некоторого уровня суммарной конституционной неупорядоченности (рандомизованности) химической структуры совокупности ГВ, достаточного для того, чтобы свести к минимуму скорость ферментной деполимеризации, лимитируя ее по фермент-субстратному соответствию (*Аристовская, 1980; Тейт, 1991; Kleinhempel, 1971*), вполне «объясняет» причины, в силу которых «... непрерывная цепь превращений задерживается на том звене, которое представлено наиболее устойчивыми соединениями - гуминовыми кислотами» (*Орлов, 1992, с. 254*). Требование самоорганизации ГВ в надмолекулярные динамически функционирующие системы, резистентные по отношению к биохимическим воздействиям в этом случае не является обязательным. Поэтому, чтобы с достаточной уверенностью говорить о такой самоорганизации, термин «биохимическая устойчивость» можно применить только к результату деятельности системы. При этом подразумевается биохимическая устойчивость даже при наличии в среде полифункционального ферментного пула, достаточного для полной минерализации ГВ, взятых как совокупность не взаимодействующих между собой химических индивидуальностей. Понятно, что диспергирование ГВ до молекулярного уровня возможно только в разбавленном растворе. Из данной формулировки просто следует, что конституционная неупорядоченность химической структуры гумусовых макромолекул является необходимым, но далеко не достаточным условием для обеспечения биохимической устойчивости, присущей ГВ.

Существуют ли предпосылки для появления такого пула? Если мы ограничимся климаксными лесостепными почвами, для которых постулируется существование равновесных концентраций ГВ (в качественном от-

ношении состоящих принципиально из тех же структурных субъединиц, что и ежегодно минерализуемые органические остатки), то ответ на этот вопрос, относящийся к разряду сугубо теоретических, может быть только утвердительным.

Однако деструкционный потенциал, заключенный в рассмотренных выше мощных предпосылках, может быть реализован именно при отсутствии взаимодействий между макромолекулами ГВ. В этом случае химические связи максимально доступны ферментным атакам, и на пути активного центра фермента и потенциального субстрата к комплексу Михаэлиса не поставлены слишком высокие активационные барьеры, обусловленные любыми валентными и невалентными взаимодействиями между конкретной макромолекулой и ближайшим макромолекулярным окружением и (или) минеральными поверхностями. Только тогда при посредстве каталитически активных глобулярных белков может сформироваться согласованная сложная сеть прямых и обратных связей между микробными клетками и ГВ, как потенциальными субстратами питания - то макроиндукционное соответствие, которое будет эквивалентно рандомизованности ГВ.

Все это дает основания для переноса центра тяжести сил, сдерживающих биохимическое разложение ГВ из областей, касающихся особенностей метаболизма и экологических аспектов функционирования сапрофитных микроорганизмов, в область тех явлений, которые обуславливают самоорганизацию ГВ в ограниченно набухающие в воде валентно- и невалентносвязанные пространственные структуры, и, следовательно, для удовлетворительного объяснения феномена устойчивости ГВ у нас нет необходимости выходить за границы понятийного поля химической кинетики (Полак, 1979; Полак, Михайлов, 1983; Полак, Хачоян, 2000).

Если по условию биохимическая устойчивость достигается не как результат простого суммирования биохимических устойчивостей некоторого множества гумусовых макромолекул, но как результат совокупного взаимодействия и взаимовлияния их целостности, то справедливо и обратное - диспергирование целостности до развернутых в растворе макромолекул, не взаимодействующих друг с другом, означает утрату системообразующего свойства и уничтожение системы. Важно подчеркнуть, что устойчивость ГВ к действию каталитически активных глобулярных белков может рассматриваться как стабилизирующий фактор только на фоне уже сложившейся или складывающейся целостности макромолекул, кинетически устойчивых к диспергирующему действию внешних физико-химических факторов.

1.2.3 Глино-металло-органический комплекс почв как функциональная система*

Выше уже отмечалось, что ГВ образуются, существуют и функционируют в среде, отличительной особенностью которой является наличие вторичных тонкодисперсных минералов с высокоразвитыми поверхностями. Преимущественно это слоистые силикаты или алюмосиликаты (глинистые минералы) и отчасти оксиды и гидроксиды Al, Fe, Mn, Ti, обладающие слоистой структурой и сильно выраженными адсорбционными и каталитическими свойствами (*Горбунов, 1978; Минералогическая..., 1985; Theng, 1974*).

По современным представлениям основная масса глинистой компоненты почв (но не ее видовой состав) формируется не связанным с педогенезом выветриванием материнских силикатных пород. Строго обоснованная и общепринятая научная теория, дающая достаточно однозначное описание механизмов структурно-вещественного преобразования горных пород и минералов в приповерхностной части земной коры под влиянием как физических и химических, так и биогенных факторов, пока ещё не вполне разработана. Нами эти механизмы рассматриваются только в такой степени, которая необходима для понимания функционирования исследуемой системы.

Ведущая роль в образовании вторичных продуктов гипергенеза отводится жидкой фазе, - слабому водному раствору неорганических кислот, прежде всего. Она рассматривается не только как фактор, разрушающий кристаллические решетки минералов посредством гидролиза, растворения и выноса составляющих элементов в ходе фильтрации, но и как среда, способствующая взаимодействиям компонентов раствора с исходными породами, в результате которых формируются новые минеральные образования. При этом могут реализоваться как минимум три альтернативных, в известной мере, механизма кристаллогенеза. По первому из них вторичные твердые фазы образуются путем прямой кристаллизации из истинных растворов, часто как дислокационные спирали на эпитаксиальной подложке (*Чекин, 1984*). Важно, что формирующие в данном случае кристаллическую структуру компоненты – это ионы, образовавшиеся в результате

* С учетом исторических корректив, концептуальная основа данного раздела во многом созвучна с воззрениями крупнейшего почвоведца России, основателя казанской геобиологической школы Р.В. Ризположенского, определившего почву как поверхность соприкосновения организованного мира с неорганизованной средой (*Ризположенский, 1892; 1900; Стасьев, 1992; Шинкарев с соавт., 2003*). Это предмет отдельного и обстоятельного обсуждения с позиций истории науки, которое, к сожалению, выходит за рамки настоящей работы.

полного растворения исходных минералов, требующего максимальных энергетических затрат. По второму механизму образование вторичных минералов происходит путем рекомбинации наиболее устойчивых структурных элементов исходных минералов за счёт топотактических реакций, которые требуют минимальных энергетических затрат (*Куковский с соавт., 1984*). Такой механизм, обычно именуется трансформационным, -деградационным или аградационным, в зависимости от своей направленности, и реализуется обычно через серию метастабильных смешанослойных фаз (*Франк-Каменецкий с соавт., 1983*). Существует, наконец, механизм «растворения и немедленного отложения» (*Коржинский, 1982*) или механизм “dissolution-precipitation” в современной международной терминологии. Он соответствует инконгруэнтному гидролизу, под которым «... понимается процесс растворения минерала с одновременным образованием вторичного твердого продукта, не тождественного по элементарному составу исходной фазе» (*Кашик, 1989, с. 15*). Есть веские аргументы в пользу того, что инконгруэнтное растворение ряда силикатов для природных процессов более типично, чем конгруэнтное (*Кашик, 1989; Алексеев, 2001; Nesbitt et al., 1991*). Такой многостадийный механизм преобразований обеспечивает возможность, в конечном счёте, полного разложения кристаллических фаз, обладающих крайне низкой растворимостью. Полное доминирование одного из первых двух названных механизмов, как будет показано ниже, является важнейшим признаком, отличающим формирование кор выветривания от формирования дифференцированных почвенных профилей.

Инконгруэнтный гидролиз силикатов относят к необратимым и неравновесным процессам, однако, при моделировании геохимической эволюции исходных пород в корах выветривания (*Кашик, 1989; Кашик, Мазилев, 1987*) исходят из принципа частичного равновесия, когда в целом неравновесная система находится в равновесии в отношении, по крайней мере, одной из реакций. Возникновение частичных равновесий объясняют тем, что образование промежуточных продуктов на пути к полному равновесию быстрее снижает общую свободную энергию системы, чем формирование стабильных конечных фаз. На каждой стадии инконгруэнтного гидролиза возникают вторичные минералы, равновесные с фильтратом, однако раствор, по-прежнему, находится в неравновесии с исходной породой. Процесс формирования профиля выветривания развивается от начального состояния, когда химический состав растворов и новообразованных минералов преимущественно находится в зависимости от присутствия реликтов материнских пород до условно-стационарного состояния, когда на границах зон устанавливается как бы подвижное равновесие. При нём перетекающий из зоны в зону раствор одновременно перемещает за собой фронт равновесного с ним минерального парагенезиса. Таким обра-

зом, профиль, разрастаясь, сохраняет свой состав и строение с увеличением всех экстенсивных параметров и сохранением интенсивных. Общая закономерность формирования минеральных зон соответствует понижению устойчивости вторичных минералов сверху вниз. Применительно к «классическому» профилю выветривания, развивающемуся по породам кислого и среднего состава в гумидных условиях, она выражается последовательностью: от простых гидроксидов Fe, Ti, Mn в верхней зоне к минералам «свободного глинозёма» и далее через каолинит к зоне «свободного кремнезёма» и частично изменённому материнскому субстрату. При умеренных значениях pH каждая последующая минеральная фаза в таком ряду более растворима, чем предыдущая, подчиняясь основным законам кристаллохимии. При формировании кор выветривания по породам основного ряда и ультрамафитам в иных климатических зонах, при вполне очевидных геохимических и минералогических различиях, общие закономерности минеральных преобразований сохраняются. Только в качестве «относительно устойчивых» силикатных фаз образуется не минералы из группы каолинита, а минералы из групп смектитов и (или) хлоритов при более значительной роли механизма “dissolution-precipitation”.

Из сказанного следует, что роль органического вещества в образовании глинистой составляющей не связанных с почвами гипергенных объектов носит чисто деструктивный характер и сводится, главным образом, к ускорению процессов разложения материнского субстрата до уровня раствора, но не к стабилизации продуктов синтеза.

Принципиально иная ситуация реализуется при процессах педогенеза. Следует, однако, обратить внимание на три чрезвычайно важных обстоятельства.

Во-первых, названный реакционный ряд отвечает снижению устойчивости к химическому растворению, но не биохимическому разложению, где наблюдается прямо противоположная картина. К примеру, показано, что при воздействии почвенных микробов *Bacillus mucilaginosus* фазы $Al(OH)_3$ разлагаются значительно быстрее каолинита, «период полураспада» которого, в свою очередь, существенно короче, чем у микроклина (Куприянова-Ашина с соавт., 1994) и может составлять не тысячи лет, а недели (Яхонтова с соавт., 1992).

Во-вторых, минеральный состав таких кор выветривания практически не содержит метастабильных смешанослойных фаз. Из механизмов кристаллогенеза полностью преобладает прямой синтез из раствора. Даже весьма склонные в иных условиях к трансформациям триоктаэдрические слюды (Дьяконов, 1984) образуют в эллювиальных каолинах эпитаксиальные псевдоморфозы, либо, значительно реже, «синтаксические» псевдоморфозы при реализации механизма “dissolution-precipitation” (Кринури, Морозов, 1991).

В-третьих, в биологически активной среде химический гидролиз силикатов низкомолекулярными соединениями может дополняться реакциями с участием высокомолекулярных компонентов - продуктов жизнедеятельности организмов. Например, в экспериментах по разложению волокон хризотил-асбеста культурой *Bacillus mucilaginosus* (Kupriyanova-Ashina et al., 1998) было показано, что все минеральные фазы, находящиеся в межфибрильном пространстве, включая и поверхность фибрилл, интенсивно растворяются. В то же время полностью сохраняется полуморфная кристобалитоподобная фаза, локализованная внутри самих фибрилл, средний внутренний диаметр которых, равный 80Å, намного превышает размеры низкомолекулярных органических кислот.

Существуют и другие данные, основанные на изучении состава почв, которые могут интерпретироваться таким образом, что кинетические параметры процессов структурно-вещественного преобразования горных пород и минералов в корах выветривания и гумусовых горизонтах почв существенно отличаются (Симонов, 1993; Соколова, 1985; Чижикова, 1991; Чижикова с соавт., 1992). Таким образом, педогенез и гипергенез, в узком значении этих терминов, едва ли могут соотноситься между собой как часть и целое, поскольку в них реализуются принципиально иные способы достижения относительной устойчивости системы.

Спектр возможных вариантов кинетической стабилизации ГВ тонкодисперсными минеральными фазами в общих чертах ясен. Он очерчивается широким кругом явлений от взаимодействий, приводящих к появлению слишком высоких активационных барьеров на пути к фермент-субстратному комплексу, до взаимодействий, приводящих к изоляции субстрата от среды реакции, под которой обычно понимают сам фермент. С учетом рассмотренных выше представлений о генезисе слоистых силикатов в гипергенных условиях, а также их трансформации под действием разного рода агрессивных сред можно сформулировать наиболее общие требования, которым должна отвечать минеральная основа глино-металло-органического комплекса для того, чтобы ее стабилизирующий эффект был максимальным.

Совершенно обязательным условием является совместимость вторичных минеральных фаз с почвенным раствором. Физико-химическими движущими силами растворения твердых тел являются энергетические процессы на гранях, а течение реакции количественно и качественно определяется факторами, обусловленными как средой, так и строением кристаллов. Обычно процессы разрушения кристаллической решетки рассматриваются для случаев, когда закристаллизовавшееся тело вступает в контакт со своей недосыщенной жидкой материнской фазой, со своим недосыщенным паром или с одной из реагирующих с ним жидкой или газообразной сред (Хейман, 1979). Последний случай представляет собой не-

обратимое растворение с образованием твердых, жидких или газообразных продуктов. В зависимости от условий, этапами, определяющими кинетику процесса, могут быть и отвод от фазового граничного слоя продуктов взаимодействия и скорость поверхностных реакций, которая через площадь контакта между фазами всегда зависит от дисперсности исходного материала.

Любое кристаллическое тело будет растворяться в воде или, реагируя с компонентами водного раствора, образовывать новые фазы только в том случае, если энергия взаимодействия его ионов с молекулами воды или растворенными в ней реагентами выше энергии его кристаллической решетки (Бокий, 1971; Хейман, 1979). Что касается вторичных силикатов, то их физические и химические свойства всегда тесно связаны с высокой дисперсностью, наличием дислокаций и изоморфных замещений. Вызываемые дислокациями смещения решетки создают поле упругих напряжений, которое локально уменьшает энергию активации растворения (Трејвус, 1979; Хейман, 1979). Таким образом, при прочих равных условиях и отсутствии стабилизирующего эффекта ГВ, предельной совместимости конкретной вторичной силикатной фазы должны соответствовать те состояния, в которых она характеризуется минимальной удельной поверхностью и минимальной дефектностью. При этом трудно представить ситуацию, в которой можно было бы произвольно изменять такой показатель, как степень дисперсности твердых фаз независимо от их устойчивости по отношению к жидкой фазе, контактирующей с ними. Действительно, даже для обратимых процессов, из известного уравнения Оствальда-Фрейндлиха следует, что концентрация раствора, находящегося в контакте с частицей малого размера, должна быть выше, чем концентрация раствора, равновесного с частицей большего размера или с бесконечно протяженной фазой (Бажал, Куриленко, 1975). Поэтому растворимость конкретного кристаллического образования должна увеличиваться по мере роста дисперсности, причем для частиц, размер которых меньше 10^{-4} см, это явление может наблюдаться экспериментально (Асхабов, 1984). При уменьшении размера частиц должна изменяться и поверхностная энергия, пока частица не достигнет размеров в несколько элементарных ячеек. Тогда различие между удельной свободной поверхностной энергией и энергией решетки теряет смысл, что ставит предел применимости для столь мелких частиц термодинамических принципов (Асхабов, 1984).

Приведённые аргументы позволяют представить себе, даже не прибегая к экспериментам, структурный облик кристаллической фазы, удовлетворяющей наилучшим образом названному условию. «Примирить» высокую дисперсность с относительно большими линейными размерами (хотя бы в двух направлениях!) могут только слоистые структуры. Из всех глинистых минералов наиболее предпочтительными являются относящие-

ся к структурному типу 2:1, - хотя бы из соображений симметрии и прева-лирования ионных, а не водородных связей, «сшивающих» слои. Наи-большей химической устойчивостью и наименьшим изоморфизмом среди них обладают диоктаэдрические слюды - наиболее распространённая группа дисперсных минералов осадочных горных пород. Действительно, механическая примесь мусковита обычно фиксируется в эллювиальных каолинах даже в том случае, если он является единственным аллотиген-ным минералом, кроме кварца. Однако, существуют принципиальные от-личия между устойчивостью к полному разложению самого диоктаэдри-ческого 2:1 алюмосиликатного слоя и способностью всей слюдяной структуры к отрицательной трансформации, которая сильно зависит от химического состава и политипии. Высокотемпературный двуслойный политип $2M_1$ (мусковит), обычно являющийся в материнских породах ал-лотигенным минералом, деградирует в почвенных профилях с большим трудом. Напротив, низкотемпературные слюды, либо продукты прямого синтеза (глауконит), либо сформированные трансформационным путём в осадочных породах и всегда ассоциирующие со смешанослойными иллит-сметитовыми фазами, легко вступают в процессы деградации или агра-дации. Они, как правило, обладают высокой степенью межслоевой разу-порядоченности (турбостратичности) и относятся к однослойному поли-типу $1M_d$, имеют дефицит K^+ и избыток H_2O , то есть соответствуют гидро-слюдам в строгом значении этого термина (*Дриц, Коссовская, 1990*). Важ-но, что и в таких объектах констатируются тонкие, не более нескольких десятков элементарных слоёв, но двумерно протяженные пластинки диок-таэдрической слюды упорядоченного однослойного политипа $1M$, спо-собного, в отличие от политипа $1M_d$, давать дифракционные максимумы общего положения (*Šrodoň, Elsass, 1994*). Они именуются «фундамен-тальными частицами» (“fundamental particles”), широко представлены в природе и могут непосредственно визуализироваться методом электрон-ной микроскопии высокого разрешения среди смешанослойных иллит-сметитовых фаз (*Дриц, Коссовская, 1990*). Совершенно очевидно, что ус-тойчивость к деградации упорядоченных структур должна быть сущест-венно выше, чем у турбостратических и смешанослойных.

Другое обязательное условие заключается в том, что вторичные ми-нералы должны обладать при высокой удельной поверхности и высокой концентрацией на ней активных центров. Поверхность слоистых алюмо-силикатов действительно характеризуется пространственной анизотропией и наличием активных центров с различной реакционной способностью. Расстояние между активными центрами, как правило, превышает размер ионов и радиус действия валентных связей. Это обеспечивает достаточ-ную самостоятельность каждого из них в явлениях адсорбции и катализа, а в случае нестехиометрических изоморфных замещений или ненасыщен-

ности валентных связей, что характерно для слоистых силикатов типа 2:1, и достаточно выраженную локализованность зарядов на поверхности (Арипов, Агзамходжаев, 1983). Ограничимся на некоторое время рассмотрением взаимодействия ГВ с глинистыми минералами только по активным центрам сколов. Даже на полностью гидратированных поверхностях они весьма разнообразны и представлены оборванными связями атомов кремния кристаллической решетки, сорбированными поливалентными катионами и поляризованными молекулами их гидратных оболочек, а также гидроксильными группами различной протоногенности, связанными с торцами октаэдрических сеток и гидроксилами на границе силикатного слоя типа 1:1 (Арипов, Агзамходжаев, 1983; Мдивнишвили, 1978). В зависимости от условий среды они могут частично депротонироваться и проявлять как электроноакцепторные и протонодонорные, так и электронодонорные и протоноакцепторные свойства, что позволяет определять глинистые минералы одновременно и как твердые кислоты, и как твердые основания (Танабе, 1973).

Активные центры на сколах в принципе не зависят от изоморфизма, а определяются только дисперсностью глинистого минерала. Доля поверхности сколов в общей удельной поверхности оценивается всего в 5-10%, однако, вклад их активных центров в общую катионообменную способность глин может достигать 20-25% (Мдивнишвили, 1978; Осипов, 1979). Кроме поверхности сколов, которая у слоистых силикатов всегда нормальна базальным плоскостям, аналогичную роль играют и ступени винтовых дислокаций. Наиболее характерны они для каолинита, кристаллические блоки которого обычно представляют собой единый силикатный монослой, свёрнутый в винтовую спираль (Рентгенография..., 1979). Есть все основания полагать, что дислокационный механизм роста типичен и для многих других глинистых минералов, особенно если их формирование подчиняется законам эпитаксии (Гликин, Каулина, 1988).

Активные центры на внешних базальных плоскостях глинистых минералов типа 2:1 и 2:1:1, кислородные поверхности которых валентно насыщены, обусловлены, главным образом, нестехиометрическими гетеровалентными изоморфными замещениями или поливалентными катионами, компенсирующими эти замещения. Они зависят, следовательно, не столько от размера, сколько от состава минеральных частиц (Арипов, Агзамходжаев, 1983; Мдивнишвили, 1978). Однако необходимо учитывать, что силикатный 2:1 слой всегда несёт избыточный отрицательный заряд, равный в предельном случае (для стехиометрических слюд) $2e$ на элементарную ячейку. Таким образом, не отрицая заметной роли других слоистых силикатов, как и других тонкодисперсных минералов, например – гидроксидов железа, так же обладающих слоистой структурой и высокой сорбционной способностью, мы снова должны признать особое значение в

процессе формирования органо-минеральных композитов структур из «слюдopodobных» или (и) «сметитоподобных» пакетов.

Третьим обязательным условием, вытекающим из принятого нами основного системообразующего фактора, является возможность реализации конституционной неупорядоченности (рандомизованности) не только ГВ, но и минеральной составляющей системы. Это означает, что реальная структура кристаллических фаз не должна быть строго детерминирована внешними условиями, включая как термодинамические параметры, так и результаты сложного сочетания процессов увлажнения-высушивания, нагревания-охлаждения, подкисления-подщелачивания, окисления-восстановления, разбавления и концентрирования почвенных растворов. При этом важно подчеркнуть, что физико-химические свойства поверхностей или, еще более конкретно, состояние участков с повышенной энергией у метастабильных силикатных новообразований самих по себе и находящихся в адсорбционных и (или) адгезионных взаимодействиях с ГВ принципиально не могут быть одинаковыми.

Из сказанного следует, что наилучшим образом удовлетворяют всем трём названным условиям смешанослойные образования, включающие в себя пакеты любой толщины из диоктаэдрических слоёв типа 2:1. Триоктаэдрические слюды (биотит), которые могут содержаться в материнском субстрате, мало устойчивы даже при отсутствии биоты. Они быстро трансформируются, давая, в конечном счёте, диоктаэдрический смектит или (и) диоктаэдрическую железистую слюду (*Дриц, Коссовская, 1990*). Преобразование триоктаэдрических структур глинистых минералов в диоктаэдрические довольно типично для почв и сопровождается совокупностью процессов, именуемых сипалитизацией. Присутствие смешанослойных иллит-смектитовых, иллит-вермикулитовых или иллит-смектит-хлоритовых фаз действительно устанавливается рентгенографически в большинстве генетических типов почв. При этом подчёркивается их значительная роль во многих почвенных процессах (*Градусов, 1976*). Хотя увеличение порядка в характере чередования слоёв снижает энтропию, но даже при повышенных РТ параметрах и отсутствии органического вещества, при катагенезе осадочных горных пород, например, смешанослойные образования обычно гетерогенны по структуре и термодинамически метастабильны. Показано, что «...смешанослойные кристаллы конечной толщины могут не представлять равновесные системы; их образование может контролироваться различными кинетическими факторами...» (*Дриц, Сахаров, 1976, с. 32*). Отсюда следует, что в почвенных профилях, как правило, каждая минеральная частица должна характеризоваться как своим количеством разных слоёв или межслоевых промежутков, так и характером их переслаивания. Термодинамические причины появления слоевой упорядоченности в данном случае отсутствуют.

Какой же информацией в подтверждение этого вывода мы располагаем? С одной стороны, хорошо известно, что ГВ «...являются мощным геохимическим агентом, способствующим разложению горных пород и минералов...» (*БСЭ, т. 7, с. 448*). Применительно ко многим дисперсным силикатам это означает полную деструкцию кристаллической решетки с переходом продуктов реакции в раствор, но для глинистых минералов типа 2:1 (в меньшей степени и 2:1:1) процесс может происходить как отрицательная трансформация метастабильных иллитовых и иллит-сметитовых фаз, сопровождающаяся увеличением в них доли смектитовой составляющей.

С другой стороны, существует мнение, что «... агрессивность органических соединений на первоначальном этапе развития почв была максимальной, что приводило к интенсивному развитию процессов растворения минеральных компонентов, к их трансформации и разрушению, образованию новых минеральных фаз. Одновременно шли процессы гумусообразования и закрепления гумусовых веществ минеральными частицами. Видимо, именно на этом этапе проходило наиболее интенсивное формирование профилей почв. По мере насыщения минеральных фаз органическим веществом, процессы трансформации, вероятно, затухали, уступая место закреплению органических компонентов». И далее «... гумусовые вещества, адсорбированные на частицах глинистого материала, защищали этот материал от дальнейшего интенсивного преобразования» (*Травникова с соавт., 1992, с. 87*). Имеются и косвенные экспериментальные подтверждения. К примеру, показаны и эффект стабилизации глинистой, почти нацело иллитовой компоненты почвы органическими соединениями и участие последних в агрегации (флоккуляции) почвенных коллоидов (*Heil, Sposito, 1993a; 1993b; 1995*). В модельных экспериментах по выветриванию почвенных илов разбавленными растворами H_2SO_4 (0,05-0,0025 моль/л) было четко показано, что адсорбированные ГВ способны достаточно эффективно предохранять глинистые минералы от растворения кислотными реагентами (*Smeck, Novak 1994*).

Однако для корректного описания кинетической стабилизации силикатных фаз по механизму адсорбции органических веществ необходимы, вне системного подхода, как минимум две исходных предпосылки: детальная характеристика адсорбционных поверхностей тонкодисперсной минеральной составляющей почвы и детерминированное описание компонентного состава ГВ. И то и другое фактически нереально. Строго говоря, только изучение объекта как системы и имеет смысл, когда речь идет о совокупности неопределенного множества различных органических компонент, которые структурированы валентными и невалентными взаимодействиями, адсорбционно и адгезионно связаны с поверхностями

тонкодисперсных минеральных фаз, которые сами высоко гетерогенны и могут непрерывно трансформироваться.

В то же время положение о том, что взаимодействие ГВ с глинистыми минералами способствует повышению их устойчивости к микробному разложению, может приниматься без комментариев уже постольку, поскольку наличие такой причинно-следственной связи всегда констатируют с полной уверенностью. Отметим лишь, что уровни содержания в почве повышено устойчивых органических веществ, определяемые, например, «...как содержание углерода, которое в условиях черного пара, длительное время не получавшего никаких удобрений, не уменьшается» (*Кёршенс, 1992, с. 123*), практически не поддаются регулированию и тесно коррелируют с содержанием наиболее дисперсных гранулометрических частиц.

Зависимость между уровнями накопления гумуса и минералогическим составом ила интерпретировалась весьма произвольно, однако сложилось достаточно единое мнение, что способность стабилизировать ГВ в наибольшей степени присуща слоистым силикатам с лабильной кристаллической решеткой, - смектитам или смешанослойным фазам, содержащим межслоевые промежутки смектитового (монтмориллонитового) типа. Выделяют даже трансконтинентальную почвенно-геохимическую формацию «темных монтмориллонитовых кальциевых гумусовых почв» (*Ковда, 1973, с. 298*). Совершенно очевидно, что создавать подобные водородные связи могут и некоторые «свободные» фрагменты гумусовых структур, стабилизируя систему путём появления в ней устойчивых органо-минеральных комплексов с участием активных центров на торцах слоёв и некомпенсированных зарядов самого слоя. Такая концепция хорошо согласуется с современными представлениями о кристаллохимии монтмориллонита, который, находясь в равновесном состоянии, формирует в межслоевом пространстве вдвоенную сетку из 13 молекул воды (при наличии в обменном комплексе щелочноземельных катионов). Одна из этих молекул образует водородную связь с группой (ОН) октаэдрической сетки 2:1 алюмосиликатного слоя, локализуясь в пределах псевдогексагональной петли тетраэдрической сетки (*Eirish, Tretjakova, 1970*). Вполне очевидно, что создавать подобные водородные связи могут и некоторые «свободные» фрагменты гумусовых структур, стабилизируя систему путём появления в ней устойчивых органо-минеральных комплексов с участием активных центров на торцах слоёв и некомпенсированных зарядов самого слоя. Оптимальным местом для реализации процесса должна быть поверхность частицы слюды, обладающая свойствами межслоевого промежутка смектитового типа, граница «фундаментальной частицы», например. Только на такой поверхности возможность создавать водородные связи совмещается с возможностью использовать ещё достаточно высокий, порядка $1e$ на элементарную ячейку, заряд слоя. Скорее всего, имен-

но эта специфичная особенность слюдяных фаз со смектитоподобными границами определяет их особую роль в коэволюции органического и минерального вещества.

Экспериментальным подтверждением сказанному могут служить данные по изменению минералогического состава и содержания гумуса во фракциях ила, различающихся способностью пептизироваться в водной среде (*Чижикова, 1991*). Для исследованных чернозёмов доля водно-пептизированных илов не превышает 2,6% от массы почвы в целом, в то время как до 96% фракции <1 мкм составляет сумма агрегированных илов. Наблюдается достаточно чёткая закономерность: чем крупнее агрегаты и, соответственно, выше их прочность, тем больше в них органического вещества (в диапазоне от 1 до 23%). Синхронно происходит и уменьшение смектитовой компоненты в смешанослойной иллит-смектитовой фазе, - в полном соответствии с рассмотренным выше гипотетическим механизмом.

Вероятность формирования органо-минеральных комплексов на основе ГВ и монтмориллонита, как самостоятельной минеральной фазы, вряд ли может быть высокой. В противном случае имело бы место резкое снижение упорядоченности системы по нормали к слоям, что сопровождалось бы и резким повышением энтропии, в отличие от насыщения смектитов такими простыми органическими жидкостями, как этиленгликоль или глицерин, которые напротив гомогенизируют структуру. В уже упоминавшейся работе (*Чижикова, 1991*) «индивидуальный смектит» фиксируется только в нижней части профиля, где содержание ГВ минимально. Кроме того, в реальных почвенных профилях мы редко имеем дело с монтмориллонитом, «появившимся извне». Обычно он является продуктом раскристаллизации вулканического пепла или трансформации других слоистых силикатов, прежде всего слюд, появившихся в почвенном профиле либо из материнских пород, либо под действием различных транспортных механизмов, включая аэральный привнос (*Ильина с соавт., 1993*).

В большинстве подобных случаев новообразованные фазы сохраняют и некоторое количество слюдяной компоненты, а процессы формирования пакетов смектитового типа и стабилизации ГВ совмещены по месту и времени. Поэтому на дифракционных картинах почвенного ила, где монтмориллонит фиксируется как самостоятельный минерал, мы очень редко наблюдаем полную целочисленную серию его базальных отражений, даже при насыщении этиленгликолем, что является следствием нарушения строгой периодичности структуры по оси C^* как за счёт непостоянства размеров межслоевых промежутков, так и за счёт эффекта смешанослойности. Следует учитывать, что 17 Å «монтмориллонитовый» рефлекс на дифракционном спектре препарата, насыщенного этиленгли-

колем, практически не меняет своего положения даже в том случае, если примерно четверть межслоевых промежутков является не «сметитовыми», а «слядяными». Таким образом, появление в почвах гомогенного монтмориллонита, как минерального вида, является скорее исключением, а не правилом. Чаще всего мы снова имеем дело с неупорядоченно смешанослойными фазами, только при низкой концентрации в них «стабильных» слоёв.

Деструкция кристаллических структур всегда сопровождается диспергацией минеральных частиц по поверхностям, совпадающим с границами кристаллических блоков, где внутренние напряжения решетки максимальны. В нашем случае такими поверхностями являются границы между «слядяными» и «сметитовыми» блоками, особая роль которых нами уже подчёркивалась. Конечным итогом такой диспергации становится совокупность глинистых частиц, поверхность которых приобретает свойства сметитового межслоевого промежутка и способна взаимодействовать с ГВ по всем рассмотренным механизмам. Внутренний объём частиц при этом может содержать слои и межслоевые промежутки любых типов. Поскольку характер чередования слоёв в подобных смешанослойных фазах совершенно произволен, толщина вступающих во взаимодействие с ГВ глинистых частиц варьирует в очень широких пределах. Кроме совокупностей из многих десятков или даже сотен слоёв, которые фиксируются в дифракции как иллиты, гидрослюды или смешанослойные иллит-сметиты, присутствуют и тонкие, состоящие всего лишь из одного или нескольких силикатных слоёв образования. Они не способны давать существенный вклад в рентгеновскую дифракцию, но обладают относительно высокой подвижностью, могут перемещаться в пределах почвенного профиля и участвовать в формировании агрегатов. Из всего сказанного выше следует, что именно такая, гетерогенная как по минеральной, так и по гумусовой составляющей композиция будет отвечать максимальной устойчивости всей системы.

Укажем на два важных следствия, вытекающих из взаимодействия ГВ с поверхностями глинистых минералов, способных, по нашему мнению, иметь определяющее значение в аспекте кинетической стабилизации последних в почвах по типу лимитирования отвода продуктов взаимодействия ГВ с элементами кристаллической решетки минералов от фазового граничного слоя. Концентрирование катионов в органической компоненте глино-металло-органического комплекса почв будет понижать их химический потенциал в зонах, тяготеющих к участкам с избыточной энергией. Отвод же продуктов поверхностных реакций в почвенный раствор связан с преодолением активационных барьеров, которые будут складываться из термов, учитывающих влияние среды через физико-химические характеристики фазы раствора, и термов, учитывающих валентные и невалентные

взаимодействия между функциональными группами ГВ и между функциональными группами ГВ и минеральных поверхностей.

Вклад этих взаимодействий будет тем выше, чем полнее вытеснена вода из гумусовой компоненты, поскольку дегидратация металл-гумусовых и глино-металл-гумусовых систем должна приводить к росту их структурированности за счет образования дополнительных внутри- и межмолекулярных сшивок. Соответственно, чем менее кинетически стабильны части целого, тем большее число и разнообразие взаимодействий между ними потенциально возможно и тем сильнее целое будет отличаться от свойств частей, его составляющих.

Без обращения к результатам экспериментов дальнейшее рассмотрение вопроса может оказаться излишне теоретизированным. Акцентируем внимание на прямых экспериментальных эквивалентах теоретических построений, которые подтверждают возможность формирования в почвах своеобразных органико-силикатных композиций из слоев смектита и фрагментов органических макромолекул, прочно связанных с ними.

Начнем с результатов изучения трансформации глинистых минералов при взаимодействии с продуктами разложения растительных остатков, при наличии в среде активной гетеротрофной микрофлоры и влиянии на данные процессы режима влажности и состава обменных катионов. Они, в частности, показывают, что скорость трансформации некоторых составляющих илистой части глинистой породы с высоким содержанием диоктаэдрических слюд в биогенных условиях может быть достаточно высокой.

В течение трех лет моделировалось взаимодействие разлагающихся растительных остатков с глинистыми минералами. При проведении экспериментов обеспечивались условия близкие по воздушному режиму и составу микрофлоры к дерновым горизонтам почв. В первом варианте опыта обеспечивался постоянный режим увлажнения (60% от капиллярной влагоемкости субстрата), второй вариант выдерживался в тех же условиях, но периодически подвергался мягкому высушиванию, с последующим увлажнением до исходного состояния.

Методической основой исследований минеральной компоненты была рентгеновская дифрактометрия на ориентированных препаратах. Фракция $<0,0025$ мм, как наиболее информативная, выделялась методом отмучивания устойчивой суспензии. Препараты готовились осаждением частиц в центрифуге на поверхность покровного стекла. Все рентгенографические спектры регистрировались в линейной шкале обратных межплоскостных расстояний с размерностью Å^{-1} и шаговом режиме с шагом $0,0008 \text{ Å}^{-1}$, при воздушно-сухом состоянии препарата и насыщении этиленгликолем, что обеспечивало гомогенизацию межслоевых промежутков и приведение смектитовых пакетов к постоянной толщине, равной $16,8 \text{ Å}$.

Обработка и интерпретация сохранённых в цифровой форме спектров дифракции проводилась компьютерной системой XRAYTOOL 7.0 (Galimova et al. 1994), ориентированной на изучение минерального состава осадочных пород и почв. Межплоскостные расстояния на рисунках даны в Å. Совокупность базальных рефлексов препаратов регистрировалась на автоматическом рентгеновском дифрактометре (на базе ДРОН-3М), специализированном на получение информативных дифракционных картин в малоугловой области спектра в интервале межплоскостных расстояний от 50,0 до 2,4 Å до и после их насыщении этиленгликолем.

Структурный облик тонкодисперсных минералов в вариантах опыта сравнивался между собой и с обликом минералов исходного образца породы - недекальцированной и декальцированной лингуловой глины. Лингуловая глина ($P_2 kz_1^1$) представляла собой образец из стратотипического разреза отложений казанского и уфимского ярусов верхней перми Среднего Прикамья. Он соответствует по минеральному составу исходному субстрату типичных серых лесных почв Татарстана.

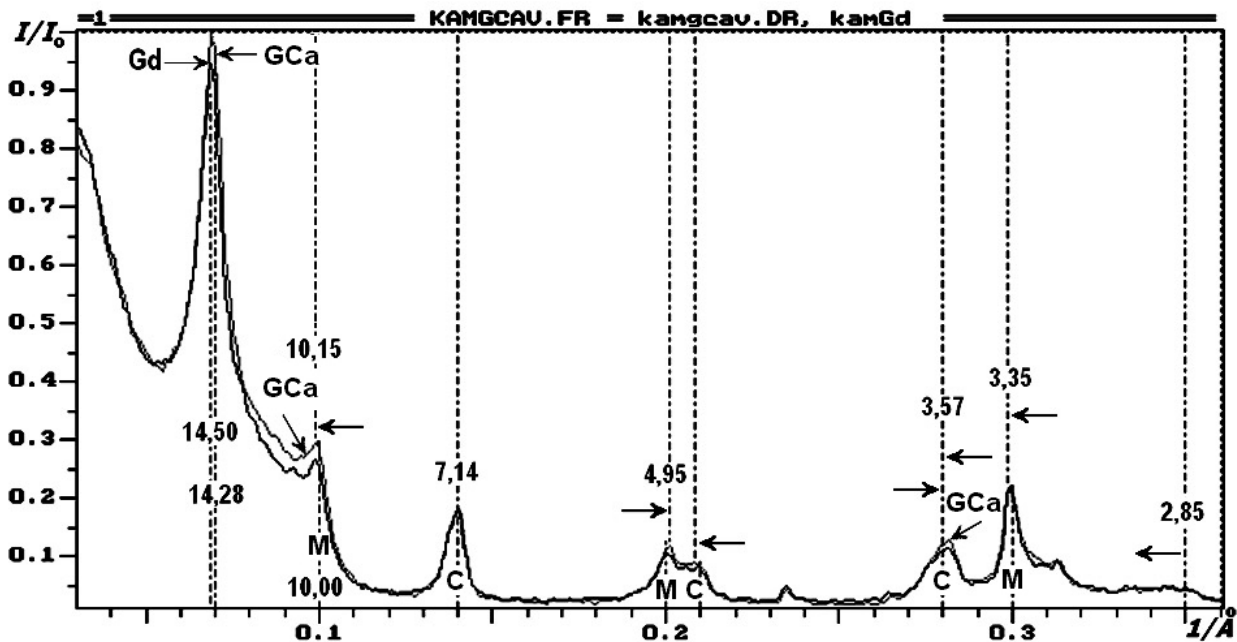


Рис. 1.7. Дифракционные спектры базальных отражений илистой фракции воздушно-сухих образцов лингуловой глины: GCa – исходный образец, Gd – декальцированный образец. Обозначения: М – слюда, С – хлорит.

Пунктиром даны положения целочисленной серии 00L рефлексов хлорита и слюды.

Анализ спектров рентгеновской дифракции воздушно-сухих препаратов (рис.1.7) свидетельствует о наличии в глинистой компоненте исходной породы кроме собственно слюды (рефлексы, кратные 10 Å) и собственно хлорита (рефлексы, кратные 14,3 Å), их смешанослойных фаз с лабильными межслоевыми промежутками. Высокая интенсивность и малая

полуширина отражения $14,5 \text{ \AA}$, при полном отсутствии его более высоких порядков, свидетельствует о наличии в составе этой смешанослойной фазы пакетов диоктаэдрического вермикулита.

При насыщении препаратов этиленгликолем (рис. 1.8) наблюдалось «очищение» 10 \AA рефлекса слюды и «расщепление» отражения 002 хлорита в области 7 \AA . Монтмориллонит (сметит) в породе как самостоятельная минеральная фаза отсутствует. Судя по положению его 001 рефлекса с этиленгликолем $16,2 \text{ \AA}$, среднее содержание сметитовых пакетов не превышает 70% при очень широком спектре вариаций состава отдельных частиц. При таком составе глинистой компоненты порода должна быть наименее стабильна к «обратным» процессам деградации, поэтому появляется возможность за приемлемое время эксперимента зафиксировать результат явлений, имитирующих отдельные стороны формирования почв.

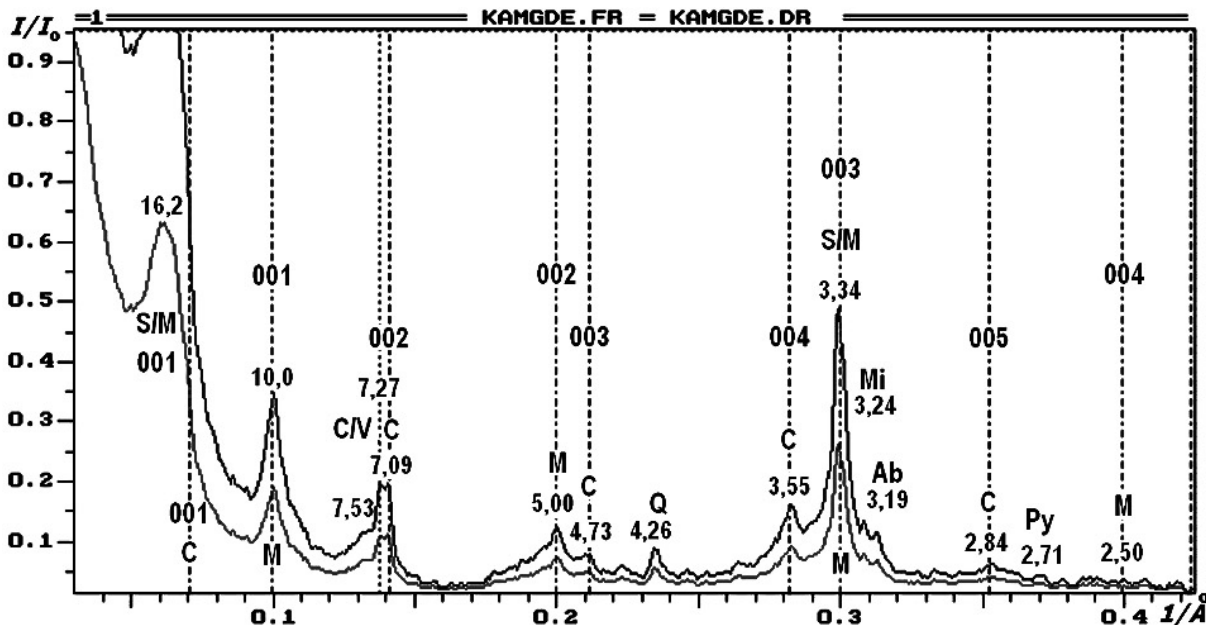


Рис. 1.8. Дифракционные спектры базальных отражений илистой фракции образцов лингуловой глины в этиленгликоле. Обозначения: М – слюда, С – хлорит, Q – кварц, S/M – смешанослойные фазы слюда-сметит, C/V – фазы, содержащие пакеты вермикулита. Пунктиром даны положения целочисленной серии 00L рефлексов хлорита и слюды.

Декальцирование глины проводили $0,05$ моль/л H_2SO_4 , чтобы удалить примесь кальцита и «раскрыть» агрегаты глинистых частиц, обеспечив большую площадь контактов силикатных слоёв с органическими компонентами. К значительным изменениям структурного облика глинистых минералов эта операция не привела (рис. 1.7), лишь несколько возросло содержание лабильных пакетов в хлорит-сметите.

Изменения, произошедшие со структурным обликом глины в результате эксперимента (рис. 1.9), хорошо проявляются на конфигурации ди-

фракционных спектров ориентированных препаратов фракции ила (меньше 0,0025 мм), которые накладывались друг на друга без вычитания фоновой линии и нормировки. Препараты готовились после сжигания органических компонентов многократной обработкой 30% H_2O_2 в течение 7-10 дней.

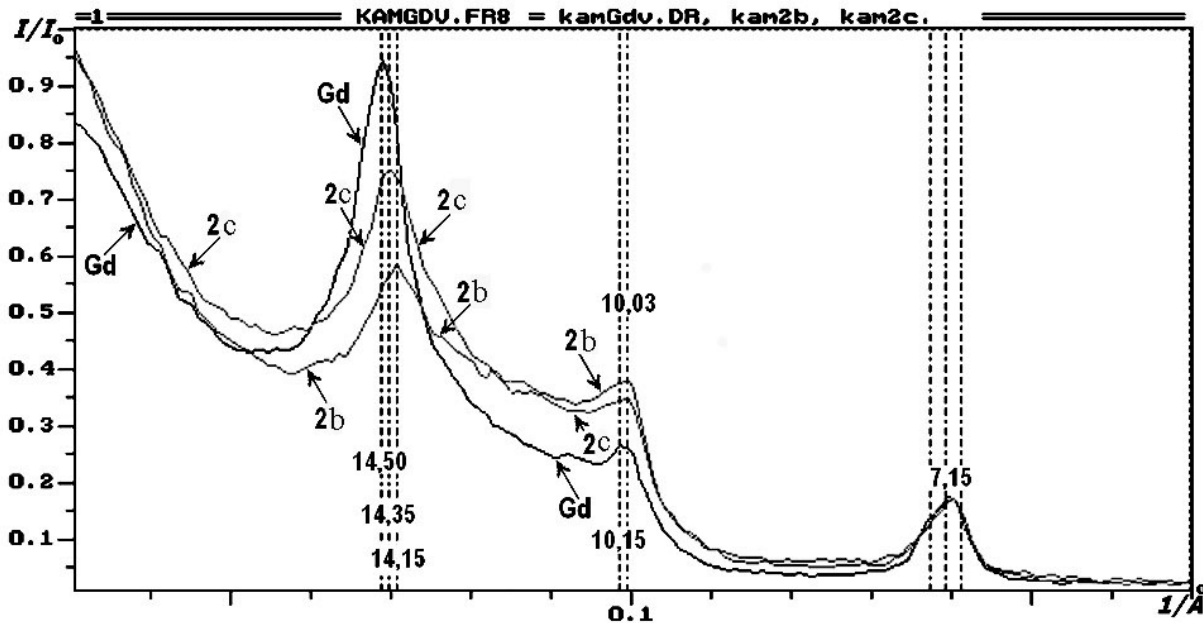


Рис. 1.9. Фрагменты дифракционных спектров базальных отражений илистой фракции воздушно-сухих образцов в экспериментах с декальцированной лингуловой глиной: Gd – исходный декальцированный образец; 2b – вариант эксперимента без высушивания; 2c – вариант эксперимента с периодическим высушиванием. Пунктиром даны положения целочисленной серии 00L рефлексов хлорита и слюды.

Рис. 1.9 иллюстрирует наиболее информативный участок спектра от воздушно-сухих препаратов декальцированного образца, рис. 1.10 – те же препараты при насыщении этиленгликолем. При проведении экспериментов в режиме постоянной влажности происходит значительное уменьшение интенсивности и уширение 001 рефлекса смектит-вермикулит-иллитовых фаз и его смещение к меньшим межплоскостным расстояниям. Одновременно имеет место существенное повышение интенсивности дифракции в интервале от 14 до 10 Å.

Насыщение этиленгликолем (рис. 1.10) превращает максимум 001 смектит-вермикулит-иллитовых фаз исходного образца в пологое плато, ограниченное величинами межплоскостных расстояний в интервале от 16,9 Å (смектит с этиленгликолем) до 14,5 Å (не разбухающий в этиленгликоле вермикулит). Но различия в интенсивности дифракции для интервала 14,5 Å – 10 Å для разных образцов существенно меньше, а в малоугловой области спектры всех образцов практически совпадают. Наиболее

реальным объяснением является взаимодействие глинистых частиц с органическими компонентами и их частичная диспергация.

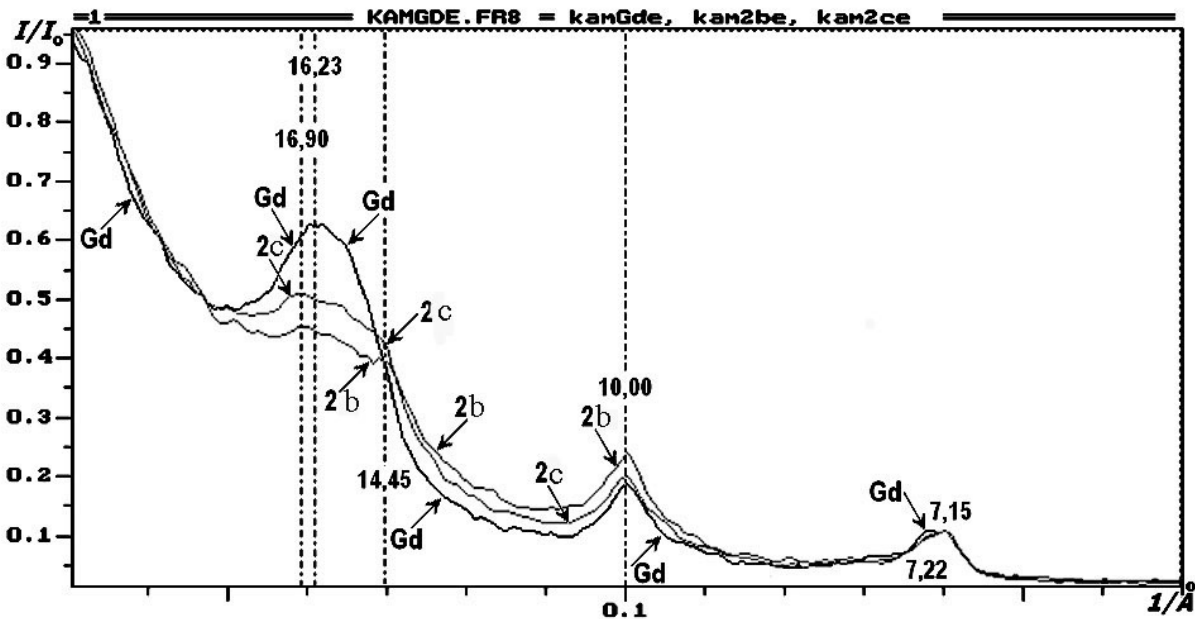


Рис. 1.10. Фрагменты дифракционных спектров базальных отражений илистой фракции образцов в этиленгликоле в экспериментах с декальцированной лингуловой глиной: Gd – исходный декальцированный образец; 2b - вариант эксперимента без высушивания; 2c - вариант эксперимента с периодическим высушиванием. Пунктиром даны положения целочисленной серии 00L рефлексов хлорита и слюды.

Заполняя промежутки между пакетами слоистых силикатов или, возможно, и слоями смектитов молекулы самой различной формы и размера выводят из дифракции значительную часть кристаллического вещества, нарушая постоянство его межплоскостных расстояний. Часть органических молекул допускает гомогенизацию межслоевых промежутков этиленгликолем, другая, более прочно связанная, нет. Поэтому интенсивность дифракции в интервале 14 – 10 Å в воздушно-сухом образце заметно выше.

Видимой отрицательной трансформации вторичных слюд, судя по сохранению амплитуды 10 Å отражения, не происходит. В процессе участвуют только смешанослойные фазы с лабильными межслоевыми промежутками, количество которых ощутимо возрастает. Жесткой связи органических веществ со слоями в межслоевом пространстве нет, или пока нет, о чём свидетельствует одинаковая малоугловая область спектров всех насыщенных этиленгликолем образцов. При периодической сушке эти эффекты выражены в меньшей степени.

Примерно такая же картина изменения структурного облика глинистых минералов наблюдается в случае отсутствия предварительной обработки исходной породы 0,05 моль/л H_2SO_4 (рис. 1.11).

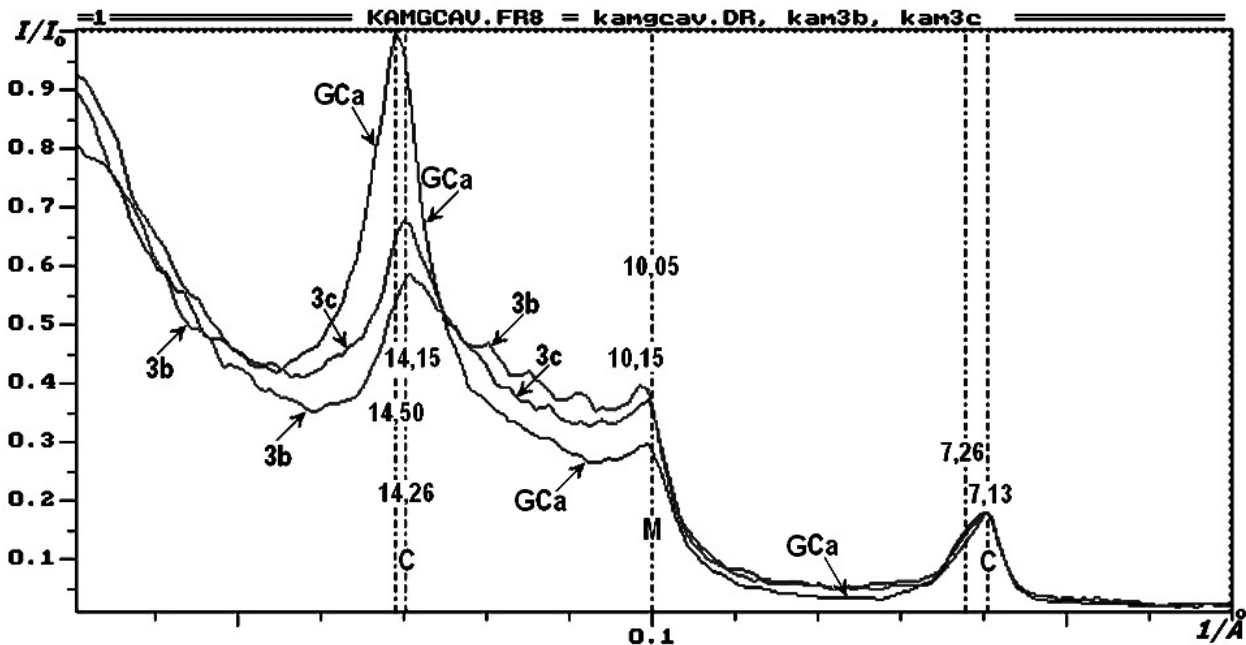


Рис. 1.11. Фрагменты дифракционных спектров базальных отражений иллитовой фракции воздушно-сухих образцов в экспериментах с недекальцированной лингуловой глиной: GCa – исходный недекальцированный образец; 3b – вариант эксперимента без высушивания; 3c – вариант эксперимента с периодическим высушиванием; М – слюда, С – хлорит.

Пунктиром даны положения целочисленной серии 00L рефлексов хлорита и слюды.

Оценка количественных параметров изменений структурного облика смешанослойных иллит-сметтит-вермикулитовых фаз, была проведена путем приближенного расчета относительных концентраций четырех условно выделенных смешанослойных фаз с различным соотношением слюдяных и сметтитовых пакетов.

Для оценки концентраций минеральных фаз, при наличии генетически непрерывного ряда смешанослойных образований между слюдой и сметтитом была использована специальная методика (Кринару с соавт., 2003; 2006) по которой спектры исходного и насыщенного этиленгликолем препарата нормируются по рефлексу 002 хлорита, затем второй спектр вычитается из первого. Разностный спектр представляет собой суперпозицию отражений от всех способных давать дифракцию минеральных частиц, содержащих лабильные пакеты. По правилу Меринга-Дрица

(Дриц, Сахаров, 1976) положение максимума дифракции в диапазоне от 10 Å (слюда) до 14,4 Å (Mg, Ca-сметит) задаётся почти линейной зависимостью от соотношения концентраций стабильных слюдяных и лабильных смектитовых пакетов в смешанослойной структуре, если спектры фиксируются в линейной шкале абсцисс с размерностью 1/Å. Исходя из теоретических расчётов дифракции, на разностном спектре выделяли четыре равных участка интегрирования и определяли по его результату концентрацию условно обозначенных фаз с разным средним соотношением пакетов слюды и смектита. Собственно слюду оценивали по площади рефлекса 10 Å на спектре препарата с этиленгликолем.

Таблица 1.2

Результаты рентгенодифрактометрического анализа смешанослойных фаз во фракции <0,0025 мм лингуловой глины, % от общего содержания смешанослойных фаз в иле

№ п/п	Вариант опыта	«слюда»	«слюда> смектит»	«слюда< смектит»	«сметит»
1	Взаимодействие с растительными остатками при постоянной влажности, декальцированная порода	31	35	24	10
2	Взаимодействие с растительными остатками при периодической сушке, декальцированная порода	29	32	24	15
3	Взаимодействие с растительными остатками при постоянной влажности, недекальцированная порода	33	35	23	9
4	Взаимодействие с растительными остатками при периодической сушке, недекальцированная порода	33	30	23	14
5	Недекальцированная исходная порода (не взаимодействовавшая с растительными остатками)	22	31	22	25

Сравнение результатов (табл. 1.2) обнаруживает четкую тенденцию уменьшения относительной концентрации смектитовых пакетов в составе смешанослойных фаз в результате инкубации лингуловой глины с растительными остатками, особенно в режиме постоянной влажности. Относительная концентрация лабильных пакетов уменьшается на 60-64% в вариантах с инкубацией лингуловой глины в режиме постоянной влажности и на 40-44% - в режиме периодической сушки. При этом относительная концентрация слюдяных пакетов увеличивается примерно наполовину.

В тех же образцах содержание смектитовых пакетов определялось методом адсорбционно-люминесцентного анализа (АЛА). Метод основан на реакции эквивалентного обмена неорганических катионов монтмориллонового компонента на катионы органических красителей с образованием коагулятов органо-глинистых комплексов (*А.С. СССР № 478245*). До начала титрования образец с лабильными межслоями переводят в Na-форму цитратом Na, чтобы обеспечить распад кристаллитов до первичных структур с базальной поверхностью, доступной для адсорбции катионов органического люминесцентного красителя – родамина 7Ж. Кроме величины обменной емкости (*OE*), эквивалентной содержанию монтмориллонового компонента (смектита), по методу АЛА измеряется высота всплывающего (h_1) и оседающего (h_2) коагулятов органо-глинистого комплекса.

Сравним выраженность изменений концентраций смектитовой компоненты, обнаруженных методом АЛА (табл. 1.3), с выраженностью изменений, обнаруженных методом рентгеновской дифракции (табл. 1.2). В исходной породе эта величина составляет 32 мг·эquiv (табл. 1.3). В породе, инкубированной с разлагающимися растительными остатками, *OE* имеет одинаковую величину – 27 мг·эquiv для всех четырех вариантов опыта, т.е. наблюдается некоторое уменьшение содержания смектитовых пакетов, величина которого не зависит от состояния породы и режима влажности. Следовательно, содержание смектитовых межслоев уменьшилось только на 15,6 %, тогда как по данным рентгеновской дифрактометрии - на 40-64%.

Таким образом, метод АЛА показывает, что смектитовые межслои илистой компоненты исходной породы в процессе инкубации с разлагающимися растительными остатками почти полностью сохраняются. Следовательно, взаимодействие части глинистых минералов с органическими компонентами выводит из дифракции значительную часть кристаллического вещества за счёт нарушения постоянства его межплоскостных расстояний. Это может рассматриваться в качестве экспериментального подтверждения формирования в гумусовых горизонтах почв значительного количества органо-минеральных композиций, являющихся ее важной со-

ставной частью, но не регистрируемых обычными методами рентгеновской дифрактометрии.

Таблица 1.3

Результаты анализа фракции <0,0025 мм лингуловой глины методом адсорбционного люминесцентного анализа

№ п/п	Образец	ОЕ, мг·экв	$Ч_{гд}$ усл.ед.	h_1 , мм	h_2 , мм
1	Взаимодействие с растительными остатками при постоянной влажности, декальцированная порода	27	31	5	4
2	Взаимодействие с растительными остатками при периодической сушке, декальцированная порода	27	34	7	2
3	Взаимодействие с растительными остатками при постоянной влажности, недекальцированная порода	27	31	7	2
4	Взаимодействие с растительными остатками при периодической сушке, декальцированная порода	27	31	7	2
5	Недекальцированная исходная порода (не взаимодействовавшая с растительными остатками)	32	50	10	1
6	Декальцированная исходная порода (не взаимодействовавшая с растительными остатками)	32	50	10	2

Примечания. ОЕ – величина полной обменной емкости образца в мг·экв., $Ч_{гд}$ – условное содержание глинистого компонента. h_1 - высота всплывающего органо-глинистого комплекса (смешанослойные фазы); h_2 - высота осевшего коагулята (фазы без лабильных пакетов).

Приготовление ориентированных препаратов илистой фракции почвенных образцов с высоким содержанием гумуса включает предварительную операцию удаления органических компонентов путем обработки

H_2O_2 . Известно, что исчерпывающая обработка 30% H_2O_2 даже для почв легкого гранулометрического состава, в лучшем случае, обеспечивает только 85-95% эффективность операции (*Hyеong, Capuano., 2000; Conte et al., 2001; Hwang, Cutright, 2002*). На дифракционных спектрах илистой фракции почв с высоким содержанием ГВ, после их удаления с помощью H_2O_2 , рефлексы смектита либо отсутствуют, либо выражены слабо, что интерпретировалось как полная аморфизация структуры. В этой связи представляют интерес результаты приложения к таким объектам метода ядерной гамма-резонансной спектроскопии (ЯГР), который позволяет получить информацию о валентности ионов железа (Fe^{2+} , Fe^{3+}) в определенной структурной позиции каждой из минеральных фаз, о степени искажения кристаллической решетки и о магнитной упорядоченности атомных спинов. Зависимость структурного состояния ионов железа от состава анионов и катионов ближнего окружения дает возможность анализировать с помощью ЯГР тонкие кристаллохимические особенности минеральных объектов, в частности, монтмориллонита. На спектрах ЯГР упомянутых выше почвенных объектов иногда фиксируются дублеты, принадлежащие, судя по величине квадрупольного расщепления и изомерному сдвигу, железу Fe^{3+} в цис- и транс- позициях октаэдрических сеток смектита (*Алексеева, Алексеев., 1997*), что свидетельствует о присутствии именно кристаллических фаз. Одно из объяснений противоречия может быть связано с наличием смешанослойных образований, дающих максимум в области 17 Å или в несколько большей области при насыщении этиленгликолем смешанослойных образований, характеризующихся широким диапазоном соотношений чередующихся пакетов. Однако значение $d > 18,5$ Å способны задавать только фазы с $R=1$, что мало вероятно при низких РТ параметрах педогенеза.

Альтернативное объяснение связано с реальностью формирования композиций в которых силикатные слои смектитового типа и органические компоненты образуют единое целое; это представление базируется на специфике кристаллохимии смектита, для которого вода является частью структуры. При относительном давлении паров $P/P_0 = 0,92$ завершается формирование двух мономолекулярных сеток H_2O на всех базальных поверхностях силикатных слоёв. При этом на формульную единицу минерала приходится 13 молекул H_2O независимо от характера межслоевого катиона. Одна из них образует гидроксильную связь донорно-акцепторного типа между «своим» протоном и тем - не апикальным - кислородом октаэдрической сетки, который в иных 2:1 структурах представлен одновалентными анионами - $(\text{OH})^{1-}$ или F^{1-} в соответствии с правилом баланса валентности Полинга (*Eirish, Tretjakova, 1970*). Эта сильно поляризованная молекула с наиболее прочной связью служит мостиком между 2:1 силикатным слоем и молекулами H_2O гидратных сеток. Удаляется она

в температурном интервале 260-390 °С. Аналогичные связи могут формировать и «подходящие» органические молекулы, что определяет принципиальное отличие смектитов от любых других слоистых силикатов в почвенных процессах.

Таким образом, механизм, приводящий к нарушению постоянства базальных межплоскостных расстояний этиленгликолевого комплекса смектитов, представляется достаточно простым. Легко допустить, что наличие связи функциональных групп органических макромолекул с кислородом октаэдров будет блокировать, хотя бы частично, их взаимодействие с кислородом H_2O_2 . Тогда при проведении стандартной операции насыщения смектита этиленгликолем оставшиеся органические фрагменты смогут препятствовать гомогенизации межслоевых промежутков в смектите (комплексу смектита с этиленгликолем отвечает периодичность в 16,9–17,1 Å).

Существует, однако, и вероятность того, что устойчивые к обработке 30% H_2O_2 органические фрагменты, смогут, напротив, способствовать появлению рефлексов для межплоскостных базальных расстояний, превышающих значения для чистого комплекса смектита с этиленгликолем. Действительно, явление упорядочивания базальных межплоскостных расстояний органо-смектитовых композитов при значениях более 17 Å после насыщения органическими растворителями хорошо известно. Например, при использовании органических растворителей в качестве дисперсионных сред для монтмориллонитовых композитов было показано, что в зависимости от гидрофильно-липофильного баланса цепей, связанных с органическим катионом, использованным для модификации глины, молекулы органических растворителей могут с разной степенью эффективности проникать в межслоевые промежутки (*Burgentzle et al., 2004*). Для наиболее благоприятной комбинации характеристик композита и растворителя был получен рентгеновский спектр с четким рефлексом в области 36,4 Å (против 18,4 Å для воздушно-сухого препарата) при наличии соответствующих рефлексов более высокого порядка. Конечно, относительно хорошо изученную структурную специфику органо-монтмориллонитовых композитов нельзя прямо переносить на почвы. Поэтому формирование в этиленгликоле упорядоченных структур из достаточного для появления дифракции количества взаимно параллельных слоев, для которой величина базального межплоскостного расстояния будет постоянно превышать толщину комплекса смектита с этиленгликолем, представляется существенно менее вероятным. И, тем не менее, при исследовании минеральной компоненты илистой фракции погребенных почв земляного археологического памятника были получены результаты, которые достаточно уверенно можно интерпретировать как свидетельство гомогенизации этиленгли-

колем межплоскостных расстояний при значениях d , превышающих 16,9-17,1 Å.

Для подтверждения предлагаемого механизма (Кринари с соавт., 2005) было проведено математическое моделирование спектра дифракции насыщенного этиленгликолем образца фракции ила из гумусово-аккумулятивного горизонта черноземной почвы, погребенной под внешним валом насыпного фортификационного сооружения Волжской Булгарии с археологически датированным возрастом около 1000 лет (более подробно об объекте см. гл. 3, разд. 3.2.6.). На основе известного формализма (Reynolds, 1967) были рассчитаны, а затем просуммированы, четыре спектра неупорядоченных смешанослойных фаз (фактор $R=0$) с равным содержанием иллитовых и смектитовых пакетов в диапазоне изменений толщины лабильного пакета от 16,9 до 19,0 Å для комплекса с этиленгликолем.

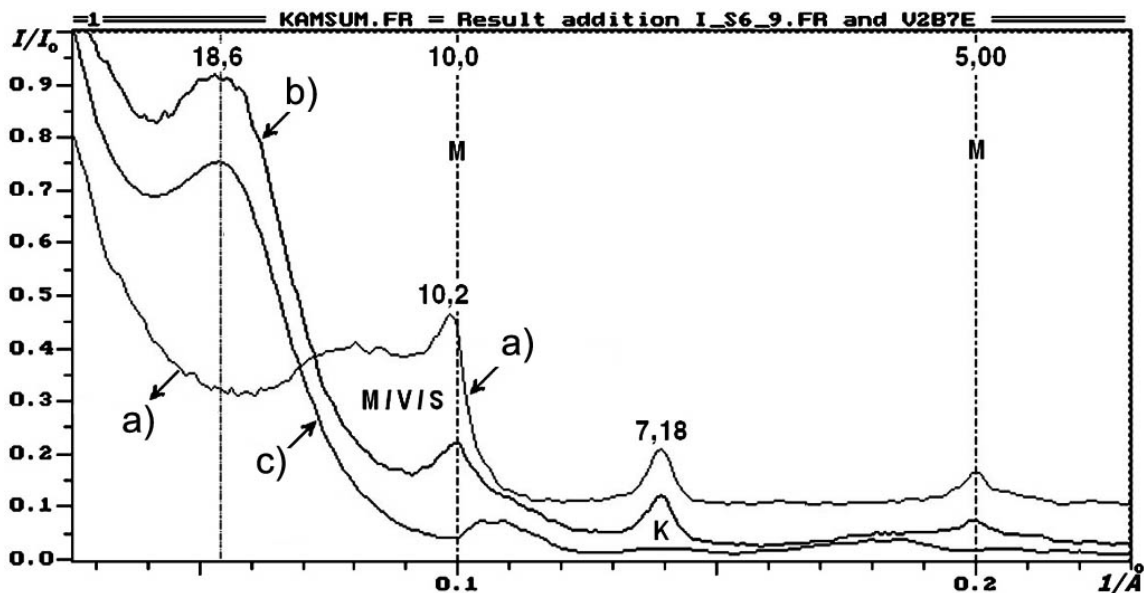


Рис. 1.12. Дифракционные спектры базальных отражений илистой фракции образца из гор. А1 черноземной почвы, погребенной под валом насыпного фортификационного сооружения Больше-Кляринского городища: а) – воздушно-сухой; б) – этиленгликоль; в) – теоретический дифракционный спектр неупорядочено смешанослойной фазы с равным содержанием иллитовых и смектитовых пакетов (фактор упорядоченности $R = 0$). Обозначения: М – слюда (иллит), S – смектит, К – каолинит, М/V/S – смешанослойный иллит-вермикулит-смектит. Пунктиром даны положения целочисленной серии 00L рефлексов слюды.

Как видно на рис. 1.12. экспериментальный и теоретический спектры практически совпадают, за исключением рефлекса слюды (М) и каолинита (К), которые в расчетах не учитывались. Для сравнения приведен также спектр, полученный от воздушно сухого препарата; вид спектра позволяет

говорить о неупорядоченном чередовании пакетов иллита, смектита и, возможно, вермикулита.

Итак, при протекании процессов почвообразования действительно могут сформироваться весьма своеобразные органо-силикатные композиции. Формально их можно отнести к минералам с гибридной структурой, неупорядоченной по оси c^* , которые, оставаясь в принципе кристаллическими фазами, могут не вносить вклад в рентгеновскую дифракцию ориентированных препаратов приготовленных из почв. В ряде случаев для них возможна гомогенизация этиленгликолем лабильных межслоевых промежутков с появлением на рентгеновских спектрах рефлексов в областях, превышающих значения для «чистого» комплекса этиленгликоля со смектитом.

На этом этапе становится уместно подвести итоги предшествующих теоретических построений. Итак, мы получаем открытую систему, объединяющую высокогетерогенные поверхности вторичных силикатов и неопределенное множество макромолекул, в состав которых могут входить любые структурные субъединицы органических соединений - продуктов нормального метаболизма автотрофных и гетеротрофных организмов и дериватов их неполного разложения - систему, в некотором роде конкурирующую с гетеротрофным комплексом биоты за источники вещества и энергии (рис. 1.13). Действительно, поступление вещества в систему, прямо или косвенно зависит от синтетической активности автотрофов, кроме того, система обладает механизмами, позволяющими ей эффективно противостоять деструкции под действием потенциального многообразия ферментных белков, катализирующих реакции минерализации, всей совокупности про- и эукариотических редуцентов.

Формально для такой целостности полностью выполняется условие, в соответствии с которым она может самоорганизоваться как первичная функциональная система только в пространственно-временном континууме повторяющегося ряда последовательных воздействий (*Анохин, 1978*), которые являются факторами ее структурной организации, поскольку именно они производят своего рода первичный естественный отбор, работающий таким образом, чтобы те элементы структуры, которые не смогли обеспечить устойчивость, элиминировались. Глино-металло-органический комплекс «вписывается» в соответствующий пространственно-временной континуум и отражает его свойства в той мере, в какой они затрагивают его устойчивость.

Функционирование ГВ и метастабильных вторичных алюмосиликатов как целостности сводится к поддержанию кинетически стабильного их состояния, следовательно, функции представляют собой те формы ответа системы на повторяющиеся ряды внешних воздействий, которые позволяют поддерживать кинетическую стабильность в данной комбинации

внешних условий. Поэтому функциональная система глино-металло-органического комплекса может быть определена как неаддитивная совокупность процессов и структур, достаточная для обеспечения кинетической стабильности ГВ и вторичных алюмосиликатных новообразований в пространственно-временном континууме взаимодействий между живыми организмами и почвообразующими породами.

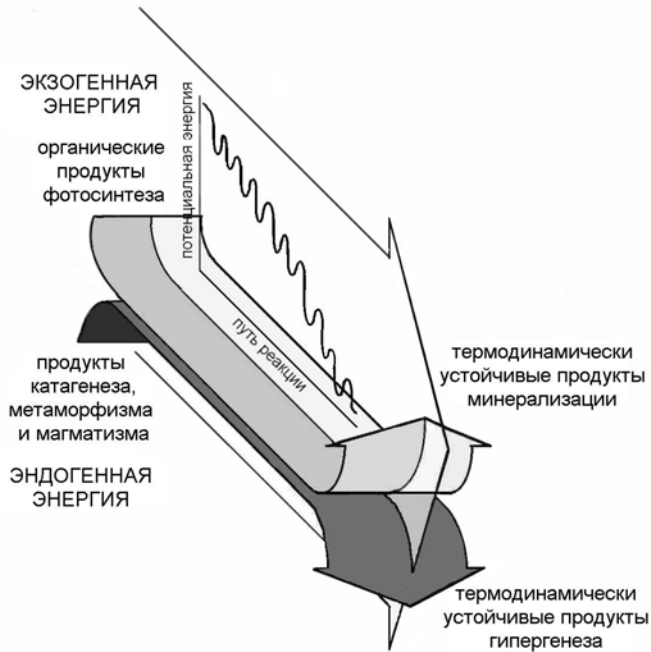


Рис. 1.13. Общая схема открытой неравновесной реагирующей глино-металло-органической системы

Из определения следует, что, как системы, глино-металло-органический комплекс и живые организмы отличаются так же, как может отличаться сложность неупорядоченного от сложности упорядоченного, а принципиальные конструкции их функциональных систем являются как бы обратными отражениями одной и той же сущности - динамической устойчивости к внешним воздействиям. Приведем некоторые примеры. Всякая реальная динамическая система подчинена принципу причинности, и ее отклик на некоторое воздействие не может начаться раньше самого

воздействия (сигнала) (*Перегудов, Тарасенко, 1989*). Однако трудно представить такой уровень самоорганизации ГВ и поверхностей вторичных силикатов, при котором, по сигналу запускались бы цепи химических и физико-химических реакций, опережающих развитие последовательного ряда внешних событий, что характерно для собственно функциональных систем, для которых это свойство Анохин называет «опережающим отражением действительности» (*Анохин, 1978*). Причинно-следственные связи таковы, что функциональные системы живых организмов воздействуют, а функциональная система глино-металло-органического комплекса отвечает, поэтому лингвистически здесь более уместен термин «софункциональная система». Хорошо известно, какое значение придается «принципу максимальной скорости» во взаимоотношении организмов и внешней среды. Совершенно очевидно, что отбор устойчивых структур применительно к глино-металло-органическому комплексу мог осуществляться только по обратному принципу, а комплекс, напротив, формируется как непре-

рывная среда, в которой замедляются любые химические и физико-химические процессы. Если функции живых систем строго детерминированы химической структурой компонентов при постоянстве их состава, то функции глино-металло-органического комплекса представляют собой вероятностные отражения первых неаддитивной совокупностью неопределенно многообразных и случайным образом пространственно смежных компонентов и их положений, характеризующейся непрерывными рядами распределений по любым из свойств.

С физико-химических позиций мы получаем открытую органо-минеральную неравновесную реагирующую систему с потоком начальных и конечных химических соединений, содержащую внутри реакционного объема неопределенно поливариантные промежуточные вещества, состав которых не может быть описан полностью детерминированно (рис. 1.13). Флуктуации в такой открытой неравновесной системе могут приводить к кинетически стабильным (метастабильным) промежуточным состояниям. Наличие флуктуирующего каркаса относительно жестко связанных элементов в структурированных микрогетерогенных системах создает реальные физические предпосылки для защиты локальных стохастических метастабильных состояний, например, через изменения энергетических характеристик конформационных степеней свободы и через «управление» процессами массопереноса.*

Абсолютизирование неравновесности (изменчивости) ведет к картине, лишенной какой бы то ни было определенности, поэтому, касаясь флуктуации в параметрах внешней среды, которая в большей или меньшей степени, но также неравновесна, необходимо отметить, что система имеет качественно определенные (метастабильные) формы только в области взаимодействия органических и минеральных составляющих. Она принципиально открыта для потока первых, однако ресурсы реакционно-способных минеральных фаз при определенных условиях могут быть конечными. Исчерпывание этих ресурсов должно приводить к постепенной, качественной перестройке поведения системы и к сокращению области ее существования за счет исчезновения наиболее стабильных органо-минеральных структур. В какой то момент времени она превратится в систему гумусовых макромолекул, иммобилизованных в матриксе более устойчивых к биохимической деструкции органических остатков, для которой можно постулировать, в общем-то, те же, но уже гораздо менее эффективно работающие механизмы защиты от биохимической деструкции.

* Конечно, далеко не такого уровня организованной сложности, который обсуждается в качестве макромолекулярной основы регуляции и управления функциональными процессами в биологических системах (*Шайтан, 1994*).

При перекрытии текущего в систему потока органического материала она должна быстро релаксировать к равновесному (наиболее вероятному) состоянию, то есть прекратить свое существование.

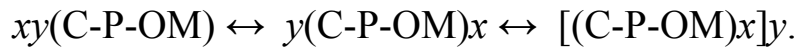
1.2.4 Контактная зона, как инвариант функционирования глино-металло-органического комплекса почв

Процессы гипергенеза и минерализации в почвах протекают в условиях агрегатной организации твердых фаз. Существуют модели описывающие механику формирования капиллярно-пористых структур водно-силикатных дисперсных систем и их трансформацию в процессе кристаллогенеза или взаимодействия с полимерами, разработанные для описания поведения минеральных вяжущих и защищенных полимерами дисперсий. Конечно, исключительная многофакторность и сложность процесса агрегации почв не позволяет прямо экстраполировать любую подобную модель на функционирующие объекты. Тем не менее, появляется реальная возможность теоретически обосновать закономерную взаимосвязь между процессами агрегации и кинетической стабилизации ГВ и вторичных алюмосиликатных новообразований в гумусовых горизонтах почв уже с позиций физико-химической механики дисперсных систем и химии полимеров.

Для иерархических систем, где протекают всевозможные химические реакции, а также другие процессы, характерно, что каждый высший i -й частный процесс (как составляющий общего процесса) стабилизирует вследствие агрегации продукты низшего ($i - 1$)-го частного процесса (Гладышев, 1988). В соответствии с этим макрокинетическим принципом в нестационарных открытых системах «отбираются» наиболее стабильные в данных условиях структуры.

В рамках общепринятой концепции иерархии структурных уровней организации почвы «...под структурой почвы понимают физическое строение почвы на уровне почвенного горизонта, обусловленное размером, формой, количественным соотношением, характером взаимосвязи и расположением, как элементарных почвенных частиц, так и состоящих из них агрегатов» (Воронин, 1986). В основе существующих моделей агрегатной иерархии (Dexter, 1988; Oades, Waters, 1991) обычно лежит известная модель С-Р-ОМ, предложенная Эдвардсом и Бремнером, где С – глинистые частицы, ОМ - органическое вещество, Р – двух- и поливалентные катионы (Edwards, Bremner, 1967). Посредством флокуляции единица (С-Р-ОМ), связывается с другой единицей (С-Р-ОМ), образуя частицы большего размера, и это связывание продолжается с другими единицами (С-Р-ОМ) пока не сформируются большие комплексы. Выражение для обрати-

мого процесса агрегации представляется следующим образом (Воронин, 1986):



Итак, структура почвы есть функция от содержания и состава в почве наиболее дисперсной части твердых фаз, которая в реальных условиях представляет собой совокупность минеральных и органических компонентов, тесно ассоциированных друг с другом через посредство самых различных типов связи. Взаимодействие тонкодисперсных минеральных фаз с органическими веществами при посредстве поливалентных катионов приводит к изменению их поверхностных свойств и ассоциации элементарных почвенных частиц (ЭПЧ) в микроагрегаты. Последние, в свою очередь, в результате чередования и наложения процессов усадки-набухания, промораживания-оттаивания и непосредственной деятельности корневых систем растений (включая все многообразие химических и биохимических, физических и физико-химических взаимодействий на границе корень-почва) способны объединяться в почвенные образования более высокого порядка - агрегаты. Крайне важно, что размеры почвенных агрегатов и характер организации твердых фаз в их объеме могут вносить кинетические коррективы в протекание процессов в почвенной массе. Эти коррективы, разумеется, будут тем более существенны, чем более агрегаты водоустойчивы, то есть «...способны противостоять разрушающему действию воды: не расплываться в воде в бесформенную массу» (Вершинин, 1958, с. 17).

Абстрагируясь от химических и биохимических аспектов, рассмотрим механизм гумификации как «простой» процесс возникновения в почвообразующей породе новой органической фазы, существенно изменяющий физическое состояние самой исходной породы. Определим последнюю как динамичную высококонцентрированную полиминеральную полидисперсную систему не испытывающую горного давления, в которой дисперсионная часть, составляет до 50% и более от объема системы. Твердые фазы системы находятся одновременно в двух дисперсионных средах, образуя систему типа Т-Г-Ж. Подобные системы существенно отличаются от «классических» (разбавленных или насыщенных) дисперсных систем.

Критерием устойчивости (агрегативной и седиментационной) разбавленных коллоидных растворов считают существование такого состояния системы при котором «диспергированная фаза остается в виде отдельных изолированных частичек в течение достаточно длительного времени» (Неннер, 1986, с. 11). В то же время высококонцентрированные дисперсии, практически независимо от свойств, как самих дисперсий, так

и дисперсионной среды, находятся в состоянии «принудительной коагуляции» из-за дефицита в системе жидкой дисперсионной среды. Поэтому частицы высококонцентрированных дисперсий достаточно жестко фиксированы в пространственные структурные сетки за счет самопроизвольного образования между ними, как минимум, контактных взаимодействий, которые накладывают запрет на броуновское или седиментационное перемещение (*Урьев, 1980*).

Контактные взаимодействия, возникающие между дисперсными частицами, довольно разнообразны. В обычных почвообразующих породах, дисперсная часть которых многокомпонентна, можно предположить существование весьма широкого спектра междисперсионных взаимодействий, приводящих к образованию различных дисперсных структур. Это образование слабых точечных атомных контактов между частицами в газовой среде, возникновение капиллярных сил при образовании менисков воды на стыке минеральных частичек, образование коагуляционных контактов между частицами через равновесные прослойки жидкой дисперсионной среды и возникновение необратимых фазовых контактов, вплоть до образования сложных контактов промежуточного типа. К последним относят, например, псевдокоагуляционные, образованные при конденсации жидкой фазы вблизи точечного атомного контакта или необратимые коагуляционные, так называемые «переходные» (*Осинов, 1979*), возникающие при значительной площади взаимодействия дисперсий по обычному коагуляционному механизму и т. п.

Характерная особенность структурирования дисперсий состоит в том, что возникновение практически всех видов дисперсных взаимодействий проходит через стадию образования коагуляционных или атомных (точечных) контактов (*Штакельберг, 1984*). Возникновение коагуляционных контактов определяется, прежде всего, существованием двух потенциальных ям на кривой зависимости расклинивающего давления (давления Дерягина) от расстояния между взаимодействующими частицами, определяемой молекулярной, ионно-электростатической, адсорбционной и структурной составляющими (*Дерягин, 1986; Дерягин, Чураев, Муллер, 1987*). Обязательное условие образования истинно-коагуляционных структур - наличие частиц коллоидных размеров (10^{-9} - 10^{-7} м), которые, составляя всего несколько процентов от общего числа частиц твердой фазы, могут определять свойства дисперсной системы в целом. Причем грубодисперсные частицы пород нельзя рассматривать как физико-химически инертный материал. Имеются свидетельства об углублении потенциальных ям коагуляционного взаимодействия дисперсий коллоидного размера в силовом поле крупной частицы, которые играют в глинистых породах «армирующую» роль (*Ефремов, 1971*), следовательно, коллоидные части-

цы, распределившись в объеме дисперсной системы, образуют единую пространственную сетку в совокупности с крупными частицами.

Почвообразующие глиносодержащие породы, залегающие у дневной поверхности должны существенно отличаться от глубинных глиносодержащих пород, испытывающих горное давление. Модель структуры глинистых пород с не слишком большой долей собственно глинистых минералов (*Храмченков, 2003*) рассматривает породу как химически инертный скелет принимающий горное давление, поры которого частично заполнены глинистыми минералами, не испытывающих горного давления, в виде пленок на стенках. Глинистые минералы в почвообразующих породах (при отсутствии внешнего давления) могут, как заполнять поры между крупными частицами, так и находиться в виде плазмы между самими частицами (*Воронин, 1984*), что отражено, например, в модели Эмерсона (*Marshall, Holmes, 1988*).

Ненасыщенность почвообразующих пород жидкой дисперсионной средой, часто определяет менисковый характер распределения влаги (*Воронин, 1984*), что может приводить к влиянию на его структурное состояние, наряду с давлением Дерягина, давления Лапласа. Соответственно изменение влажностного состояния пород будет всегда сопровождаться изменением его структурного состояния. Чем ближе к дневной поверхности, тем резче выражена сезонная динамика состава почвообразующего материала, вплоть до перехода, в крайних случаях, трехфазных систем (Т-Ж-Г) в двухфазные типа Т-Г или Т-Ж. Подобная динамика фазовых состояний будет приводить не только к изменению количественных параметров дисперсной системы, но и к качественному изменению самой системы за счет динамики количества контактных взаимодействий и их взаимного, обратимого и необратимого перехода.

При почвообразовании структурное состояние исходной системы подвергается существенному изменению, обусловленному появлением в верхних горизонтах органических компонентов. Структурирующий эффект ГВ не может быть рассмотрен в рамках традиционных представлений о взаимной коагуляции систем, состоящих из органических и минеральных коллоидов, или о флокуляции минеральных дисперсий полимерами (*Баран, 1986; Ненпер, 1986*), поскольку они разработаны, прежде всего, для описания поведения разбавленных суспензий*. Агрегаты, обра-

* Описание агрегации с позиций теории коагуляции (*Качинский, 1963*) вряд ли приемлемо и Воронин (*1986, с. 75*) по этому поводу, кстати, заметил, что «...коагуляция необходимое, но недостаточное условие для агрегирования почв...» и «...существующие в почвах условия в большинстве случаев не соответствуют тем, при которых происходит коагуляция в суспензиях...».

зующиеся по этим механизмам, в принципе, не должны обладать высокой прочностью. В то же время разрушение почвенных органо-минеральных систем требует применения достаточно жестких воздействий. Это позволяет отнести последние к конденсационно-кристаллизационным структурам с развитыми и достаточно прочными связями между компонентами. Причем речь может идти, прежде всего, и главным образом об адгезионных взаимодействиях, поскольку возникновение истинно фазовых контактов (контактов срастания кристаллов) образование которых характерно, к примеру, при твердении вяжущих материалов (*Курмаева, 1976*), для почвенных дисперсий, состоящих в основном из алюмосиликатов, представляется маловероятным.

С использованием термина «адгезия» целесообразно определить точнее. Применительно к макромолекулам принято различать внутреннюю структуру цепей и их внешнюю структурную организацию, причем последнюю более целесообразно отнести к категории надмолекулярной структуры. В реальных полимерах, вследствие неидеального порядка во внутренней организации молекул или кинетических и термодинамических условий, образуются элементы с различной степенью упорядоченности, причем аморфные и кристаллизующиеся полимеры отличаются только внутренней организацией упорядоченных зон (*Лунатов, 1980*). Стереорегулярность не характерна для ГВ и причины появления упорядоченности в надмолекулярной структуре, следовательно, отсутствуют. Для подобных систем трудно даже провести саму дифференциацию структуры на молекулярную и надмолекулярную. Однако, если исходить из того, что области микрогетерогенности коллоидных размеров в полимерных системах представляют собой микрофазные частицы, обладающие свойствами равновесной термодинамической фазы (*Лунатов, 1980*), то ГВ (за исключением их водорастворимой части), как на уровне существующих в почве отдельных макромолекул, так и на уровне надмолекулярных образований придется рассматривать как отдельные почвенные фазы. Это означает, что процессы образования структурированных органо-минеральных систем должны описываться уже не в рамках адсорбции ГВ на минеральных поверхностях, а в рамках адгезии почвенных минеральных частиц и ГВ в «простом» ее понимании, как процесса возникновения «связи между поверхностными слоями двух разнородных (твердых или жидких) тел, приведенных в соприкосновение» (*Бусев с соавт., 1981, с. 5*).

Важной предпосылкой того, чтобы эта связь была прочной, является максимально возможная доступность активных центров на поверхности минеральных частиц для функциональных групп ГВ, что возможно только тогда, когда макромолекулы находятся в растворе. Теоретически, «универсальный адгезив» должен быть высокомолекулярным соединением, имеющим, по возможности, широкий набор реакционно-способных кон-

цевых групп и необходимое количество групп, обеспечивающих достаточную подвижность главных цепей, что в совокупности приводит к росту вероятности образования сетки межфазных химических связей (*Вакула, Притыкин, 1984*). ГВ, как неопределенное множество высокомолекулярных веществ, различающихся по молекулярным массам и химической неоднородности, вполне отвечают этим требованиям и допускают возможность участия в образовании глино-металло-органического комплекса почв любых валентных и невалентных взаимодействий.

Даже при достаточно высокой конформационной подвижности отдельных фрагментов макромолекул с поверхностью частицы обычно взаимодействует только часть функциональных групп макромолекул (тем более их ассоциатов) (*Липатов, 1984*). Функциональные группы, остающиеся свободными и реакционно-способными, могут взаимодействовать с поверхностью другой минеральной частицы. Таким образом, ГВ, формируя новую органическую фазу, в тиксотропных структурах дисперсных систем способны к их необратимому агрегативному связыванию, при условии, что формирование это произойдет в контактной зоне минеральных частиц и конечный размер новой фазы будет больше расстояния между ними.

Приуроченность формирования новых фаз к контактной зоне между минералами вообще является характерной особенностью фазовых переходов в дисперсных системах. Это связано, прежде всего, с иными термодинамическими параметрами воды у поверхности твердых фаз (*Осипов, 1980*) и особенно в зазоре между дисперсными частицами (в зоне перекрытия граничных переходных фаз) (*Штакельберг, 1984*), чем воды, находящейся в свободном объеме жидкой дисперсионной среды. Адсорбция макромолекул из концентрированных растворов (учитывая адсорбционный механизм адгезии), имеет агрегативный характер, который обеспечивает надмолекулярный уровень новообразующихся органических фаз (*Липатов, 1984*). С учетом менискового характера нахождения воды в породах при нормальных условиях увлажнения, мы получаем все предпосылки для закрепления коагуляционной тиксотропной структуры почвообразующих пород в процессе гумусообразования в необратимые конденсационно-кристаллизационные структуры за счет адгезии минеральных частичек новой органической фазой.

Результаты лабораторных экспериментов с разбавленными дисперсными системами показывают, что процессы образования адсорбционных комплексов характеризуются слабым поглощением ГВ дисперсиями (в среднем 0,2-1,0 % к навеске породы) при практически полностью обратимом их взаимодействии с поверхностью частиц (*Минкин с соавт., 1982*). Взаимодействие может приобретать необратимый характер только в процессе дегидратации полученных адсорбционных комплексов. Поэтому

вполне естественно ожидать особой роли в формировании почвенных глино-металло-органических систем именно адгезионных взаимодействий, сопряженных с формированием в исходно структурированных высококонцентрированных дисперсиях минералов новых органических фаз. Понятно, что прочное необратимое взаимодействие почвенных органических и минеральных компонентов со слабым адсорбционным сродством друг к другу в водном растворе (хотя бы по факту наличия преимущественно одноименных зарядов), может достигаться только при значительной дегидратации систем, что в реальных условиях происходит при высушивании или промораживании. Дегидратация сопряжена с появлением усадочных деформаций как за счет сближения частиц между собой, так и за счет уменьшения собственного объема глинистых минералов с лабильной кристаллической решеткой и надмолекулярных образований ГВ. Усадочные деформации, в свою очередь, будут решаться системой трещин самопроизвольно возникающих в структурирующейся системе. Усадка водно-силикатных материалов состоящих из не набухающих минералов в процессе обезвоживания, в отличие от усадки под влиянием внешнего давления, обеспечивается, в первую очередь, изменением расстояния между частицами при сохранении их взаимной ориентации относительно друг друга (*Бондаренко, 1975*). Последнее ограничение, кстати, весьма условно и, к примеру, в экспериментах с профильными образцами дерново-подзолистой почвы наблюдали увеличение степени ориентированности почвенных частичек при высыхании. (*Кызласов, 2002*). Полидисперсность и полиминеральность почвообразующих пород (в первую очередь одновременное присутствие как набухающих, так и не набухающих минералов) в общем, не должны способствовать тому, чтобы трещины, возникающие при их обезвоживании, характеризовались регулярностью. Образующиеся при этом «эфемерные» отдельности должны распределяться скорее статистически, и могут являться первичным «материалом» для отбора в ходе закрепления их дисперсной структуры при гумификации в виде водопрочных микро- и макроагрегатов.

Потеря воды почвообразующей породой осуществляется преимущественно в виде внешних стоков (гравитационного потока и испарения). Кроме того, при развитой корневой системе растений и влажности почвы выше величины влажности устойчивого завядания следует учитывать и локальный внутренний сток воды из почвенной массы в корневые системы, обусловленный транспирацией (*Angers, Caron, 1998*).

Внешний сток воды при испарении является по механизму десорбционным, следовательно обезвоживание водонасыщенного капиллярно-пористого тела начинается с появлением в нем вогнутых менисков на границах раздела «жидкость-пар». При дальнейшем испарении воды происходит «углубление поверхности испарения», сопровождающееся образо-

ванием полимолекулярных адсорбционных пленок на поверхности минералов по мере перемещения менисков от дневной поверхности и поверхности трещин внутрь новообразованного агрегата. В данном состоянии структура породы будет определяться суммарным действием давлений Лапласа и Дерягина. Дальнейшее обезвоживание породы приведет к разрыву сплошности воды в капиллярах, то есть локализации воды преимущественно в стыке минералов. Для гидрофильных материалов, кстати, может наблюдаться необратимая дегидратация гелей за счет переноса влаги из микрокапилляров гелеподобных веществ, в макропоры и макрокапилляры окружающего пространства, хотя это и противоречит положениям классической теории капиллярности (*Штакельберг, 1984*). Данное явление может привести к необратимому обезвоживанию органического вещества в состоянии геля даже при достаточно заметном остаточном содержании воды в породе. Здесь можно сделать вывод, что для необратимого фазового перехода органического вещества в почвообразующей породе нет необходимости в полной дегидратации системы, причем это относится как к периферии, так и к внутреннему объему образующихся агрегатов.

В предыдущем разделе постулировалось, что обязательным условием кинетической стабилизации глино-органического комплекса является возможность проявления для его обоих компонент предельной конституционной неупорядоченности (рандомизованности), при которой структура гумусовых макромолекул и кристаллических фаз не должна строго детерминироваться внешними факторами и это резко сужает область поиска инвариантных характеристик. Изложенные выше соображения вполне позволяют обособить каждую контактную зону между минеральными частицами почвообразующей породы как локус накопления, отбора и, в конечном итоге, кинетической стабилизации ГВ и вторичных алюмосиликатных новообразований. Поэтому в более широком смысле существование таких локусов можно рассматривать и как фундаментальный инвариант функционирования самоорганизующихся глино-металло-органических систем. Однако при этом придется допустить высокую вероятность проявления такого феномена, когда каждый отдельно взятый локус окажется по-своему уникальным, поскольку необходимо учитывать, что ... каждая макромолекула ГВ или их надмолекулярное образование, приуроченное к локусам, является индивидуальной почвенной фазой со своими индивидуальными термодинамическими параметрами.

Глава 2

Фракционное растворение как метод исследования органических компонентов глино-металло-органического комплекса почв

2.1 Выбор растворителя

Даже для химически однородных полимеров ни один из экспериментальных методов разделения не позволяет полностью исключить перекрытие кривых молекулярно массового распределения фракций (*Рабек, 1983б*). Разделение же структурированной совокупности ВМС, различающихся по молекулярным массам, при условии, что структурные субъединицы макромолекул отличаются по химической природе, присутствуют в неодинаковых количествах и в пределах каждой макромолекулы распределяются различными способами, представляет собой предельно сложную задачу.

В сравнительно простых случаях анализа сополимеров приближенное представление о молекулярной и композиционной неоднородности дают кривые распределения, полученные с помощью хорошо известных методов, основанных на растворимости. Если для химически однородных полимеров эти методические подходы имеют солидную теоретическую основу, то для химически неоднородных смесей особенности фракционирования пока описываются главным образом на феноменологическом уровне. Протекание процесса характеризуется сильной зависимостью от системы растворитель-осадитель и от температуры проведения опыта, при этом влияния молекулярной массы и химического строения могут накладываться друг на друга очень сложным образом (*Фукс, Шмидер, 1971*). Последнюю особенность уместно обсуждать, уже определив экспериментальные условия. Если же исходить из того, что указанные методы основательно разработаны и проверены, гибки и просты в исполнении, могут быть и аналитическими и препаративными, то выбор следует остановить именно на них, причем сразу же исключив из рассмотрения методы, осно-

ванные на осаждении. Это необходимо сделать уже хотя бы для того, чтобы не использовать в процессе пробоподготовки такие операции, которые способствуют образованию ассоциатов.

При фракционном растворении одним из наиболее существенных параметров в эксперименте является метод осаждения полимера на насадку (Эллиот, 1971). Близкое к предельному разрешение достигается в том случае, если более высокомолекулярный полимер откладывается на носителе первым, низкомолекулярный - последним, то есть нанесение полимера происходит именно в таком порядке, который необходим для эффективного фракционирования путем элюирования. Для случая фракционного растворения ГВ этот вопрос, разумеется, не разработан. По этой причине растворение придется вести непосредственно из почвенного образца, что позволяет определиться и с выбором растворителя, поскольку в этом случае требования, предъявляемые к растворителю, становятся теми же, которые обычно предъявляют к экстрагенту - максимальный выход ГВ при минимальном изменении компонентов в процессе выделения (Орлов, 1974). По вполне объективным причинам разделению может быть подвергнута только та часть ГВ, которую удастся перевести в фазу раствора.

С учетом специфики задачи очень важным преимуществом при использовании того или иного растворителя (экстрагента) становится возможность достаточно однозначной качественной интерпретации механизма взаимодействия его молекул с макромолекулами ГВ. Сравнительно высокий выход ГВ при экстракции диметилсульфоксидом (содержащим 6% концентрированной HCl) наблюдался только для отдельных почв (Fagbenro et al., 1985; Law et al., 1985), а теоретические подходы к вопросам сольватации органических веществ дипольными апротонными растворителями даже для низкомолекулярных соединений стали разрабатываться не так уж и давно (Кури, 1984; Самошин, Зефирова, 1984). Оставшийся перечень растворителей жестко ограничен разбавленными растворами щелочей.

Кстати заметим, что реакции взаимодействия ГВ с ионом NH_4^+ не могут интерпретироваться вполне однозначно и, в частности, не подчиняются эквивалентности. Например, показано, что константы обмена NH_4^+ на Ca^{2+} постепенно уменьшаются с увеличением концентрации Ca^{2+} в исходном растворе (Литван с соавт., 1976) и это достаточно веский аргумент, чтобы не обсуждать возможность использования разбавленного раствора NH_4OH в качестве растворителя.

Процесс растворения ГВ в разбавленных растворах щелочей описывают исходя из общепринятых представлений о растворении полианионов (Hayes, Himes, 1986; Seccanti et al., 1989). Набухание макромолекул в воде связывают с электростатическим отталкиванием отрицательно заряженных сопряженных оснований отдиссоциированных кислых функциональ-

ных групп. Ионизованные функциональные группы сольватируются и макромолекулы могут переходить в раствор, когда параметры ионизации и сольватации окажутся достаточными для преодоления меж- и внутримолекулярных сил притяжения. Этот эффект будет наиболее выражен при условиях, которые обеспечат полное (или близкое к полному) замещение протонов кислых функциональных групп ГВ на катионы щелочных металлов, характеризующихся высокими значениями степеней диссоциации от полианионных структур. Поскольку макромолекулы ГВ способны иметь высокую плотность отрицательного заряда ионизованных кислотных групп, то, переходя в полностью ионизованную форму в водной среде, они достигают и максимального объема за счет внутримолекулярных электростатических сил отталкивания. Величины $pK_{\text{дис}}$ для карбоксильных групп ГВ могут изменяться от 3,73 до 5,65, тогда как для фенольных гидроксидов - от 7,44 до 8,00 (Жоробекова, 1987), поэтому такие условия могут выполняться только в щелочной среде.

Непосредственно в почвах заряд ГВ нейтрализован главным образом катионами двух- и поливалентных металлов, тесно ассоциированных с функциональными группами в форме внешнесферных комплексов (Sposito, Schindler, 1987). Однако наиболее быстрый перевод полианионных структур в Li^+ , Na^+ или K^+ -форму должен наблюдаться в том случае если они исходно присутствуют в H^+ -форме. Протонирование чаще всего проводят путем обработки разбавленными растворами HCl или H_2SO_4 . При этом внешнесферные комплексы разрушаются, хотя следует отметить, что часть функциональных групп может оставаться блокированной в форме внутрисферных комплексов, устойчивых к протонному обмену (Senesi et al., 1986).

Разбавленные растворы щелочей используют для выделения ГВ с конца XVIII столетия. Указания на возможность изменения химической природы ГВ в щелочных условиях можно встретить в литературе, пожалуй, с той же степенью вероятности, что и противоположные утверждения, согласно которым процедура щелочной экстракции вносит лишь незначительные изменения в периферическую часть макромолекул. Причем и в том и в другом случае аргументация выглядит вполне убедительно и часто основывается на экспериментальных данных. К такой ситуации целесообразнее подходить прагматически, исходя из устоявшегося мнения, что разбавленным растворам щелочей пока нет реальной альтернативы и акцентируя внимание на тех артефактах пробоподготовки, которые реально могут быть устранены или сведены к минимуму.

Наиболее вероятным фактором, способным вызывать как разрывы в макромолекулярных цепях, так и сложный комплекс процессов трансформации и рекомбинации структурных субъединиц макромолекул, является атмосферный кислород. Окисление можно свести к минимуму, проводя

все операции в атмосфере инертного газа и работая с растворителями, из которых вытеснен кислород, что технически вполне осуществимо. Что же касается факторов, потенциально способных влиять на кинетику процессов химической трансформации ГВ в процессе их выделения и разделения, то такие параметры, как, например, температура растворителя и концентрация в нем щелочи, уместнее обсуждать для совершенно конкретных условий, тем более что значения этих показателей до некоторой степени уже стандартизованы.

Воспроизводимость всегда была одним из самых слабых мест традиционного анализа состава ГВ. В соответствии с условиями задачи, весь спектр гетерогенности макромолекул уже не может быть уложен в рамки «фракций ГВ» и «групп ГВ» в их привычном для почвоведов толковании. Однако результаты, по-прежнему, в значительной степени зависят от условий проведения экспериментов, поэтому обеспечение хорошей воспроизводимости результатов становится абсолютно обязательным. Оптимальный способ осуществления строгого контроля над соблюдением экспериментальных условий заключается в автоматизации процесса, и это позволяет полностью определиться с выбором метода фракционного растворения. Метод элюирования из колонки (*Эллиот, 1971; Рабек, 1983а*) не только является наиболее универсальным и широко применяемым методом фракционного растворения, с успехом используемым, как для аналитических, так и для препаративных целей, но и допускает автоматизацию процесса фракционирования.

2.2 Выбор осадителя

В методах разделения ВМС, основанных на растворимости, осаждение (растворение) проводится в результате постадийного или непрерывного снижения (увеличения) растворяющей способности системы (*Котера, 1971; Эллиот, 1971; Гизекус, 1971*). В этом случае разделение ГВ будет основываться на зависимости растворимости от молекулярной массы и химического состава компонентов. Механизм разделения химически однородных веществ по молекулярным массам вполне понятен, поскольку растворимость уменьшается при увеличении молекулярной массы. Но растворимость зависит также и от параметров химического состава; в связи с этим должно происходить фракционирование и по составу молекул.

Например, когда для фракционирования гуминоподобных продуктов окисления бурых углей использовали систему этанол-диметилформамид (*Ларина с соавт., 1966*), то по мере увеличения в ней доли основного растворителя наблюдали уменьшение алифатических и увеличение ароматических групп в выделенных фракциях. Причины, в силу которых исполь-

зование разбавленных растворов щелочей дает существенные преимущества по сравнению с использованием диполярных апротонных растворителей, уже обсуждались выше. Однако пример приводится умышленно, поскольку он показывает, что разделение полиэлектролитов в принципе можно проводить и с помощью систем обычных растворителей, применяемых для незаряженных ВМС.

Фракционное растворение ГВ при постепенном увеличении pH элюента также осуществимо экспериментально (*Löken, 1975*), но поиски в этом направлении едва ли перспективны. Если исходить из общепринятых представлений, то предварительная обработка почвенных образцов разбавленными растворами минеральных кислот фактически переводит ту часть совокупности макромолекул, которая потенциально способна перейти в щелочной раствор, из состояния, когда она была структурирована при участии катионов двух- и поливалентных металлов, в то состояние, когда она по-прежнему структурирована, но уже при увеличившемся вкладе внутри- и межмолекулярных водородных связей. Вполне очевидно, что надо стремиться к возможно более полному обеспечению условий, облегчающих диффузию низкомолекулярных или более сольватированных компонентов из фазы геля в фазу раствора в процессе фракционирования ГВ. Поэтому от попыток фракционирования ГВ в градиенте pH следует сразу же отказаться именно из того принципиального соображения, что протоны карбоксильных и фенолгидроксильных групп макромолекул должны быть замещены на катионы щелочных металлов еще в начальной точке разделения.

Маршалом и Моком (*1955*) и Макдауэлом (*1958*) (*цит. по Котера, 1971*) уже давно было показано, что фракционирование полиэлектролитов лучше проводить, используя эффект понижения их растворимости при введении в водный раствор больших количеств хорошо растворимых солей, то есть путем «высаливания». Этот подход в варианте метода последовательного осаждения уже неоднократно использовался (*Орлов с соавт., 1976; 1977; Kumada, Kawamura, 1968; Thehg et al., 1968*) и используется (*Милановский с соавт., 1993*) для разделения ГВ. Термин «высаливание» не вполне однозначно определен. Следует заметить, «...что растворы полимеров не являются системами, для которых типичны принципиально иные закономерности, чем для низкомолекулярных веществ, как это принималось ранее, когда ... малые скорости диффузионных процессов, считали главной характеристикой этих веществ и по указанной причине относили системы полимер-растворитель к термодинамически неравновесным коллоидным системам» (*Папков, 1981, с. 16*).

В процессах взаимодействия различных солей с макромолекулами полиэлектролитов значительную роль играют специфические взаимодействия полиион-противоион, их химическая природа, плотность заряда в

цепи основных валентностей либо в боковых группах, концентрация компонентов, ионная сила растворов, pH среды и др. (Бакаева с соавт., 1990). Поведение в водных растворах отдельных синтетических полиэлектролитов неплохо изучено. Определены, например, константа Хаггинса и параметры уравнения Марка-Куна-Хаувинка, исследованы эффекты набухания макромолекул (Бектуров, Бакаева, 1981; Кабо с соавт., 1990). При очевидно недостаточной информации о химическом строении ГВ придется исходить из наиболее общего объяснения эффекта «высаливания». В соответствии с ним растворимость ВМС в полярных растворителях обусловлена их сольватированностью и при достаточно высокой концентрации электролита ионы настолько прочно связывают молекулы растворителя, что те не могут сольватировать находящиеся в растворе макромолекулы, которые при этом обратимо уходят из раствора (Фрайфельдер, 1980).

Если катионный состав молекул предположительных электролитов-осадителей полностью очерчен, то достичь той же определенности в выборе анионов очевидно не удастся. Допустим, что это должны быть простые анионы и ограничим круг хлоридами и фторидами щелочных металлов. Использование HCl вместо H_2SO_4 и $NaCl$ вместо K_2SO_4 всегда имело известное преимущество при препаративных методах выделения ГК, поскольку облегчало последующую очистку препаратов. Однако в присутствии хлоридов количественную оценку результатов аналитического фракционирования придется ограничить измерением оптических характеристик элюатов, поскольку возможность определения во фракциях $S_{орг}$ окислительными методами становится проблематичной.

При методическом поиске мы нашли указание на то, что присутствие Cl^- не мешает определению углерода окислительными методами, если используется абсорбциометрическое окончание анализа, поскольку хотя и ведет к образованию диоксида-дихлорида хрома, но не приводит к восстановлению Cr^{6+} до Cr^{3+} (Metson et al., 1979). Оказалось, однако, что при проведении анализов окислительными методами в присутствии хлоридов щелочных металлов (Шинкарев с соавт., 1990а) происходило выделение не только паров $CrCl_2O_2$, но и, в полном соответствии с общепринятыми представлениями (Угай, 2000, с. 452), элементарного галогена, сопровождающееся быстрым позеленением растворов. Напротив, специфика поведения фтора по сравнению с другими галогенами связана с наименьшим радиусом, наибольшими потенциалом ионизации и ОЭО, ограниченными валентными возможностями и степенями окисления.

Определение $S_{орг}$ окислительными методами в присутствии фторидов вполне осуществимо (рис. 2.1); необходимы только коррективы, учитывающие дополнительное расходование H_2SO_4 на вытеснение из реакционной среды HF и использование в анализе фторопластовой посуды. Это

позволяет проводить количественную оценку результатов фракционного растворения, как по оптической плотности элюатов, так и по определению в них $S_{\text{орг}}$, правда для случая с использованием фторидов щелочных металлов фактически исчезает и необходимость выбора оптимального осадителя, если принять во внимание низкую растворимость LiF и NaF. Растворимость же всех солей, выраженная в моль/кг H_2O , выглядит следующим образом (Лидин с соавт., 1987): LiF - 0,10 (18 °C); NaF - 1,02 (20 °C); KF - 16,34 (20 °C); LiCl - 19,93 (25 °C); NaCl - 6,14 (20 °C); KCl - 4,61 (20 °C).

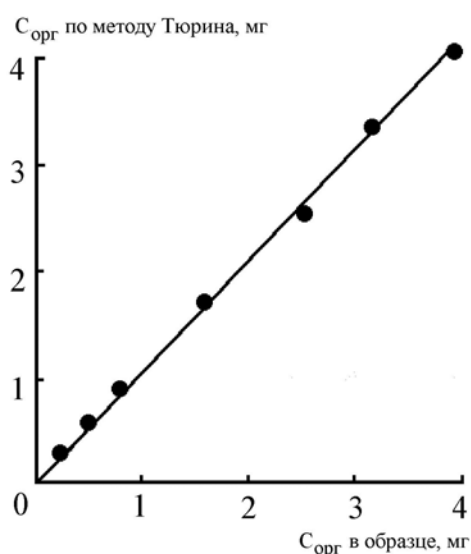


Рис. 2.1. График разброса данных определения содержания органического углерода в стандартных образцах сахарозы по методу Тюрина в присутствии фторида калия: Образцы для анализа приготовлены путем высушивания аликвотных частей (10 мл) стандартных растворов сахарозы в 8 моль/л $KF \cdot 2H_2O$ (в 0,2 моль/л KOH)

Предполагается, что высаливающее действие соли совокупно и нераздельно складывается из действия катиона и аниона и, в большинстве случаев, высаливающую способность ионов связывают с их радиусами (Коренман, 1977; Чарыков, Осипов, 1991). Ионы малого радиуса имеют большую плотность заряда и лучше гидратируются, чем крупные ионы с таким же зарядом. Поэтому обычно наблюдаются следующие ряды ионов-высаливателей (Коренман, 1977): Li^+ (0,068 нм) > Na^+ (0,098 нм) > K^+ (0,133 нм) и F^- (0,133 нм) > Cl^- (0,181 нм). Применительно к коллоидным системам, в соответствии с правилами электролитной коагуляции (Марченко, 1965), осаждающая способность катионов щелочных металлов должна возрастать в обратной последовательности (то есть $Li^+ < Na^+ < K^+$).

Приведем результаты собственных экспериментов по изучению высаливания ГВ лесостепных черноземов из щелочных растворов хлоридами лития, натрия и калия (Шинкарев с соавт., 1988). В экспериментах использовали препараты ГК, выделенные из верхних горизонтов ($A_{\text{пах}}$, A_1) лесостепных черноземов (Шинкарев, 1984), по такой прописи, когда из схемы исключалось добавление к щелочному экстракту NaCl. В ряде случаев использовали щелочные (0,1 моль/л) экстракты, выделенные из тех же почвенных образцов после их предварительного протонирования и очищенные центрифугированием (6000 g).

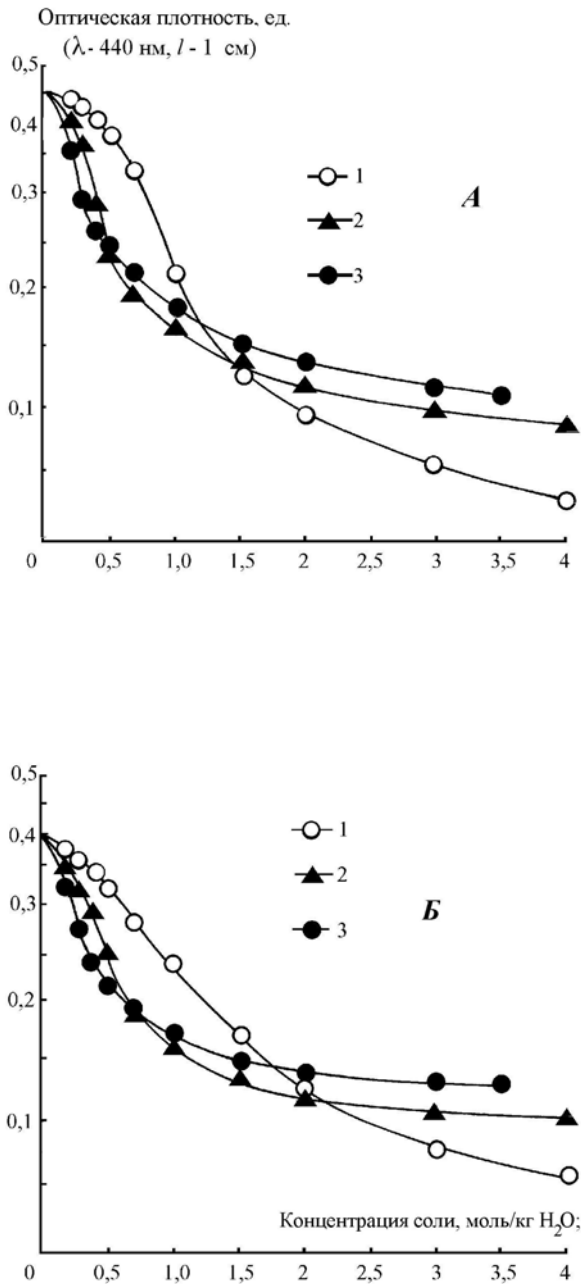


Рис. 2.2. Зависимость высаливания гумусовых веществ от концентрации LiCl (1), NaCl (2) и KCl (3) в щелочном экстракте (0,1 моль/л NaOH) из гор. А1 выщелоченного чернозема (А) и растворе препарата ГК, выделенного из гор. А1 типичного чернозема, в 0,1 моль/л LiOH (Б).

Эксперименты проводили, придерживаясь той схемы, которая обычно используется при оценке полидисперсности ВМС методом суммирующего фракционирования (Баттиста, 1971). В порциях раствора ГК в 0,1 моль/л щелочи или щелочного экстракта растворяли навески солей (LiCl, NaCl, KCl), соответствующие концентрации раствора от 0,2 до 4,0 моль/кг H₂O (3,5 моль/кг H₂O в случае использования KCl), после чего колбы выдерживали в термостате при 25° С в течение 24 ч. Осадки отделяли центрифугированием и в надосадочных жидкостях определяли оптическую плотность ($\lambda = 450$ нм, $l = 1$ см).

Анализ кривых зависимостей осаждения ГВ от концентрации LiCl, NaCl, KCl в случае использования щелочных (0,1 моль/л NaOH) вытяжек и растворов препаратов ГК в 0,1 моль/л NaOH показывает, что между влиянием ионов и их положением в лиотропном ряду существует четкий параллелизм. При невысоких концентрациях солей (0,2-0,5 моль/кг H₂O) осаждение имеет характер подобный коагуляции коллоидных систем ($Li^+ < Na^+ < K^+$) (рис 2.2А), а с ростом концентрации солей наблюдается четко выраженная инверсия кривых ($Li^+ > Na^+ > K^+$).

Само по себе, это явление не следует рассматривать как доказательство присутствия в щелочных растворах коллоидов, поскольку частичное обращение ряда катионов на-

блюдается и при высаливании низкомолекулярных органических веществ. В экспериментах с жидкость-жидкостной экстракцией, к примеру, показано, что для веществ основного характера более типичен ряд: $\text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{K}^+$ (Коренман, 1977).

Для полной коагуляции коллоидных систем достаточны небольшие количества электролитов (Марченко, 1965), поэтому феноменологически кривые полностью соответствуют осаждению ВМС по механизму высаливания. Более строгим подтверждением присутствия дисперсий является необратимый характер осаждения части компонентов щелочных растворов при концентрации солей ниже 0,4 моль/кг H_2O , на что обращали внимание и ранее при фракционировании ГК с использованием в качестве осадителя NaCl (Орлов с соавт., 1976; 1977).

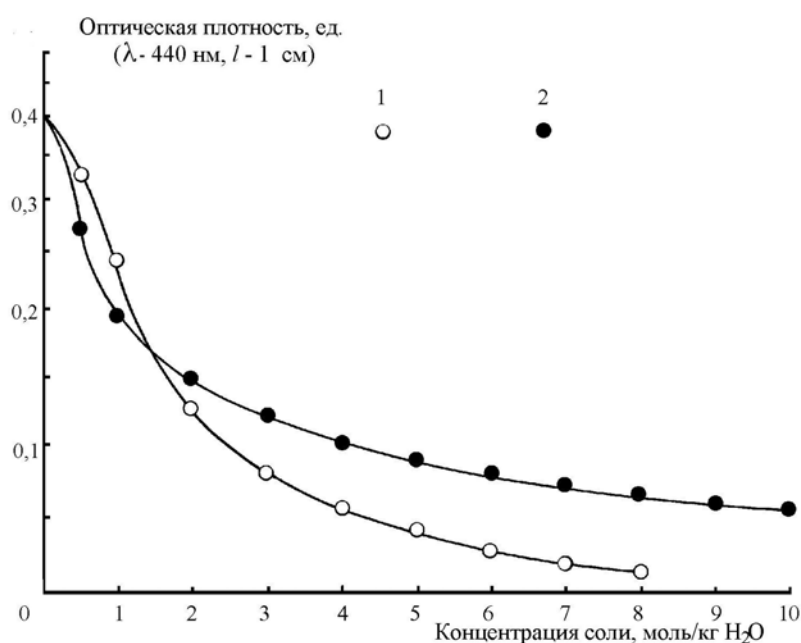


Рис. 2.3. Зависимость высаливания гумусовых веществ от концентрации LiCl (1) и KF (2) в растворе препарата ГК, выделенного из гор. А1 оподзоленного чернозема, в 0,1 моль/л NaOH .

незначительно, а при высоких - наиболее значительно для KCl , то есть не может изменить картины в целом. Итак, феноменологически, осаждение ГВ в градиенте концентраций хлоридов лития, натрия и калия (рис. 2.2) и фторида калия (рис. 2.3) полностью соответствует осаждению макромолекул по механизму высаливания.

Критерии, по которым следует определяться с выбором оптимального осадителя, вполне очевидны. Предпочтение должно отдаваться такому

Поскольку при высаливании Na -гуматов LiCl может иметь место замещение Na^+ на Li^+ эксперименты были проведены повторно с использованием вместо Na -гуматов Li -гуматов (щелочных вытяжек 0,1 моль/л LiOH и растворов ГК в 0,1 моль/л LiOH) и результаты их оказались аналогичными (рис. 2.2Б).

Следует заметить, что увеличение молярных концентраций вызывает неодинаковые изменения в объемах растворов трех сравниваемых вариантов, однако при невысоких концентрациях это различие

электролиту, использование которого позволяет получить наиболее полную кривую осаждения ГВ, поскольку это облегчает контроль над процессом разделения. Кроме того, его использование должно обеспечивать охват фракционированием всего диапазона гетерогенности ГВ. Этим требованиям отвечают две соли - фторид калия и хлорид лития. В условиях, когда интерпретация результатов фракционирования не является строгой, целесообразнее пользоваться элюентными системами наиболее простого ионного состава, то есть KF-KOH и LiCl-LiOH.

2.3 Фракционное растворение при использовании ступенчатого градиента концентраций

2.3.1 Оборудование

Фракционное растворение органических компонентов методом элюирования из колонки с использованием ступенчато изменяющегося градиента концентраций предполагает последовательную обработку почвенного образца в колонке серией элюирующих растворов, состоящих из смеси растворителя (разбавленного раствора LiOH или KOH) с фиксированной концентрацией осадителя (LiCl или KF). Растворяющая способность элюирующих смесей растет по мере уменьшения в них концентрации осадителя, которая в ходе фракционирования меняется ступенчато.

Для создания ступенчатого градиента мы использовали систему автоматических кранов, регулирующих подачу элюентов к насосу, которая применялась в аминокислотном анализаторе ААА-881 (MIKROTECHNA, Praha). При этом появились проблемы со стабилизацией положения базовой линии, поскольку показания фотометра, при пропускании элюатов через проточную кювету фотометрического блока прибора, ступенчато изменялись с переходом от одного элюирующего раствора к другому.

Количественная оценка результатов фракционирования путем интегрирования кривых элюирования записанных регистрирующим прибором (рис. 2.4) в данном случае не обеспечивала каких-либо существенных аналитических преимуществ по сравнению с количественной оценкой, полученной путем прямого измерения оптической плотности элюатов, отобранных на коллекторе фракций. Проведение экспериментов в измененном режиме работы аминокислотного анализатора стало неудобным, тем более что при этом использовалась такая часть функций его программирующего устройства, которую нетрудно было совместить в отдельном блоке. Поэтому была смонтирована отдельная установка, полностью автоматизированная в части собственно процесса фракционирования (рис. 2.5).

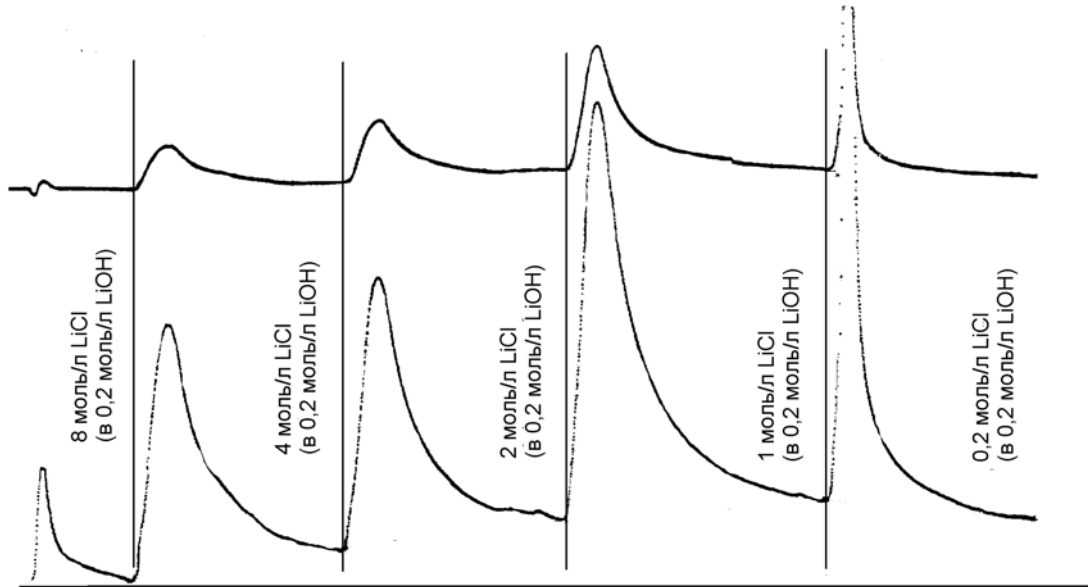


Рис. 2.4. Кривые элюирования образца из гор. Апах выщелоченного чернозема, записанные регистрирующим прибором.

Верхняя линия - оптическая плотность протекающего через проточную кювету раствора, измеренная при $\lambda = 570$ нм, нижняя линия - то же при $\lambda = 440$ нм.

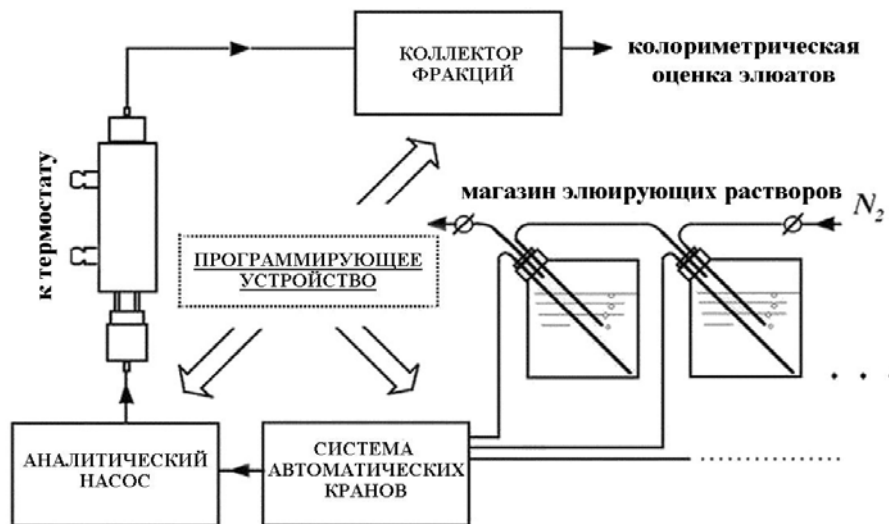


Рис. 2.5. Схема устройства для фракционного растворения гумусовых веществ с использованием ступенчатого градиента концентраций.

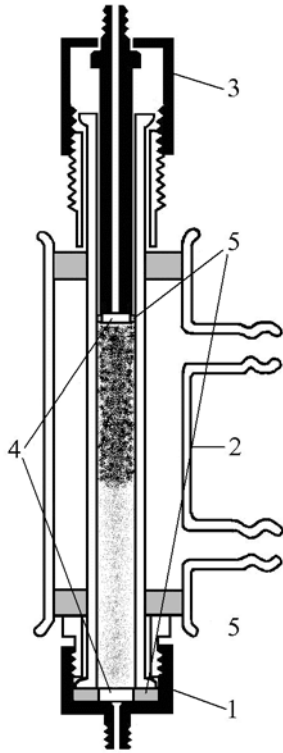


Рис. 2.6. Термостатируемая колонка:
 1 - нижний затвор; 2 - термостатирующая рубашка; 3 - верхний затвор;
 4 - стеклянные фильтры;
 5 - силиконовые уплотнительные кольца

Элюирование проводили из обычной хроматографической колонки, после заполнения ее почвенным образцом в смеси с кварцевым песком. Использовали либо среднюю колонку от аминокислотного анализатора ($\text{Ø}0,8 \times 27$ см), либо ее укороченный вариант ($\text{Ø}0,8 \times 12$ см). Колонка (рис. 2.6), помещающаяся в термостатирующей рубашке, имеет верхний и нижний затворы. Нижний затвор образован полый ручной гайкой из нержавеющей стали, которая переходит своим нижним концом в стандартный штуцер М4. В полость гайки вкладывается уплотнительное кольцо из силиконовой резины, в центре которого находится фильтр из пористого стекла. Верхний затвор, заканчивается с одной стороны стандартным штуцером М4, а с другой - уплотнительным силиконовым кольцом и стеклянным фильтром. Ручная гайка верхнего затвора позволяет подтягивать его на глубину 2 см.

позволяет подтягивать его на глубину 2 см.

2.3.2 Кинетические параметры элюирования

Кинетические параметры элюирования из колонки обычно подбирают опытным путем для каждой системы полимер-растворитель, но некоторые общие рекомендации все же имеются (*Эллиот, 1971; Портер, Джонсон, 1971*). Концентрация полимера в выходящем из колонки растворе должна быть далека от точки насыщения. В этой связи часто приводят предположение Флори об обратной пропорциональности количества фракционируемого с удовлетворительной степенью разрешения полимера квадратному корню из молекулярной массы (*Flory, 1953, p. 341*) и не рекомендуют использовать условия фракционирования, при которых $c\sqrt{M} > 300$, где c - концентрация в массовых долях. Есть еще более общая рекомендация, в соответствии с которой объем элюирующей жидкости должен в 500 раз превышать вес исходного образца полимера. Допустим, что для ГВ чернозема определены молекулярная масса, ($M = 10^5$) коэффициенты экстинкции ($E_{0,01\%} = 0,1$) и цветности ($E_{465}/E_{665} = 3,2$), а по усло-

вию $c\sqrt{M} = 200$. Тогда $c \approx 0,6\%$, и, значит, оптическая плотность элюатов не должна превышать 6,2 ед. (при $\lambda = 665$ нм и $l = 1$ см) или 19,8 ед. (при $\lambda = 465$ нм и $l = 1$ см). Допустим (в соответствии с другой рекомендацией), что фракционированию подвергаются ГВ, содержащиеся в 1 г черноземной почвы с содержанием гумуса 10%, причем в раствор переходит только 1/2 от их исходного количества. Тогда общий объем элюата должен быть не менее 25 мл при концентрации 0,2%. В этом случае усредненная величина оптической плотности элюатов фракций будет в три раза ниже, однако по-прежнему останется высокой. Таким образом, простые расчеты показывают, что при аналитическом фракционировании ГВ с фотометрическим контролем над процессом разделения, соотношение между анализируемой почвенной пробой и общим объемом элюата может быть расширено практически на порядок, то есть настолько, насколько это позволяют сделать пределы фотометрического обнаружения ГВ во фракциях. В этом случае подходящие кинетические параметры элюирования (скорость потока и время элюирования каждой фракции) могут подбираться, исходя из анализа выходной кривой растворения. При этом верхний предел скорости потока элюента через колонку будет задаваться, не столько стремлением достичь предельного разрешения, сколько необходимостью избежать перемещения наиболее дисперсной части анализируемого образца в объеме транспортных пор колонки.

Кинетические эксперименты в условиях колоночного элюирования были выполнены с образцами из гор. А1 дерново-слабо- и среднеподзолистых целинных почв тяжело- и среднесуглинистого гранулометрического состава, а также пахотных лесостепных черноземов среднемошных среднегумусных тяжелосуглинистых (*Шинкарев с соавт., 1987*). Проведение экспериментов до некоторой степени облегчалось тем обстоятельством, что ряд исходных параметров (внутренний диаметр и длина колонки, а также способ заполнения ее анализируемым образцом), можно было позаимствовать из работы Лёкена (*Löken, 1975*). Почву в воздушно-сухом состоянии, осторожно раздавливали пестиком с резиновым наконечником до разрушения агрегатов и получения однородной массы, затем в количестве эквивалентном 2 мг $C_{орг}$ перемешивали с 1,5 см³ кварцевого стекла с размером зерен 0,1-0,5 мм и наносили на верхнюю часть колонки ($\varnothing 0,8 \times 27$ см) на 2/3 уже заполненной кварцевым стеклом. Параметр для расчета навески был определен экспериментально, исходя из возможности записи фотометрических показаний в среднем положении потенциометров настройки регистрирующего прибора. Это было обусловлено тем, чтобы в последующих экспериментах по фракционированию органических компонентов в градиенте концентраций электролитов чувствительность могла быть увеличена в зависимости от количества выделяемых фракций. Для того, чтобы диспергация образца не маскировалась силой тяжести и обна-

руживалась уже в колонке (по расширению фронта с пробой) раствор на колонку подавался сверху.

Серией пробных анализов на черноземных почвах было изучено влияние концентрации раствора NaOH и температуры на выход органических компонентов при постоянной скорости протекания элюента (1,0 мл/мин). О выходе судили по величине площади под соответствующей кривой, полученной колориметрической оценкой элюата (при $\lambda = 450$ нм), результаты которой записывались компенсационным регистрирующим прибором. С ростом температуры (12-50 °С) и концентрации раствора NaOH (0,1-0,3 моль/л) выход увеличивался. Верхние пределы температуры (40 °С) и концентрации щелочи (0,2 моль/л) были определены исходя из ограничений, связанных с возможностью деструкционных процессов (Орлов, Пивоварова, 1971; Пономарева, Плотникова, 1975).

При анализе образцов из гумусового горизонта дерново-подзолистых почв сразу же после начала элюирования наблюдалась пептизация глино-органических компонентов. Поэтому в собственно кинетических экспериментах в качестве растворителя использовали 0,2 моль/л NaOH при приготовлении которого вместо воды использовали 5%-ный водный раствор NaCl, а направление потока элюента изменили на обратное (снизу вверх) уменьшив при этом и возможность образования каналов и пузырьков в объеме колонки. Эксперименты проводили в двух вариантах: 1) растворение (120 мин), протонирование 0,1 моль/л HCl (60 мин), растворение (120 мин); 2) протонирование 0,1 моль/л HCl (60 мин), растворение (120 мин).

Характер выходных кривых растворения (рис. 2.7) однозначно показывает существенные аналитические преимущества предварительной кислотной обработки почвенных образцов, опосредованные более быстрым достижением необходимых ионизационных и сольватационных параметров функциональных групп макромолекул.

Акцент именно на кинетические параметры растворения, а не на увеличение выхода в результате разрушения значительной части внешне- и внутрисферных комплексов функциональных групп с двух- и поливалентными катионами («декальцирование»), здесь делается вполне сознательно. Рассуждения о влиянии предварительного протонирования кислых OH-групп на выход ГВ имеют смысл только применительно к конкретному отрезку времени. Это было показано в дополнительных экспериментах. Если не ограничивать временем элюирование растворителя через образец, не подвергнутый кислотной обработке (растворение «свободных» ГВ), и через образец после предварительной обработки кислотой («свободные» ГВ + ГВ «связанные с Са»), то выходные кривые не опускаются до базовой линии даже спустя 24 ч после начала элюирования, а различия по общему выходу при этом постепенно сужаются (рис. 2.8).

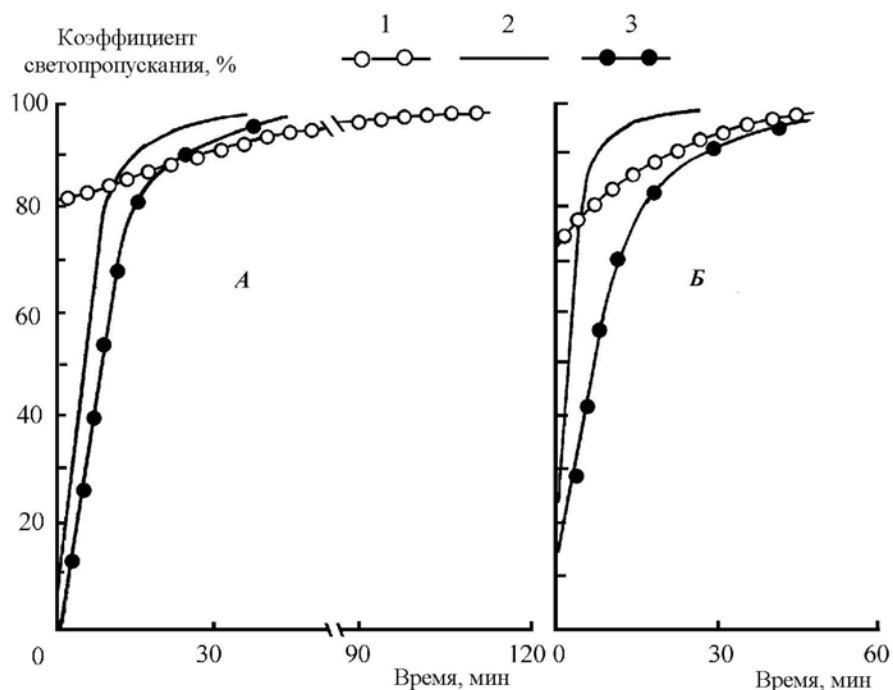


Рис. 2.7. Выходные кривые растворения органических компонентов в экспериментах с образцами из гор. А1 чернозема типичного среднемощного среднегумусного тяжелосуглинистого (А) и дерново-среднеподзолистой среднесуглинистой почвы (Б): 1 - «свободные»; 2 – «связанные с Са»; 3 – «свободные» + «связанные с Са»; (условия элюирования описаны в тексте)

Общий вид выходных кривых растворения органических компонентов вполне типичен для диффузионной кинетики. Это, впрочем, наблюдается практически почти всегда, когда в образцах почв (Минкин с соавт., 1982; Calvet, 1984; Aringhieri et al., 1985), почвенных агрегатов (Мельников с соавт., 1994; 1996; 1997; Мельников, Шинкарев, 1995; Шинкарев с соавт., 1996), торфов (Bunzl et al., 1976) и ГВ (Гамаюнов с соавт., 1986) изучается кинетика процессов межфазного массопереноса, будь то ионный обмен или адсорбционно-десорбционные явления.

Допустим, что после протонирования функциональных групп становится незначительным вклад в кинетику не только ионизационных, но и сольватационных эффектов (то есть собственно химической стадии взаимодействия растворителя с макромолекулами в целом). Тогда скорость растворения ГВ определяется главным образом транспортными процессами межфазного переноса: конвективно-диффузионным переносом сольватированных макромолекул в пограничном слое раствора (внешняя диффузия) и молекулярно-диффузионным переносом их в пористом объеме глино-органического геля (внутренняя диффузия). Однако и такое допущение не упрощает описание кинетики процесса растворения, поскольку даже в этом случае пористая среда геля в процессе растворения не остается ква-

зиднородной, как в обычных моделях диффузии (Самсонов, Меленевский, 1986), а напротив, постоянно изменяется.

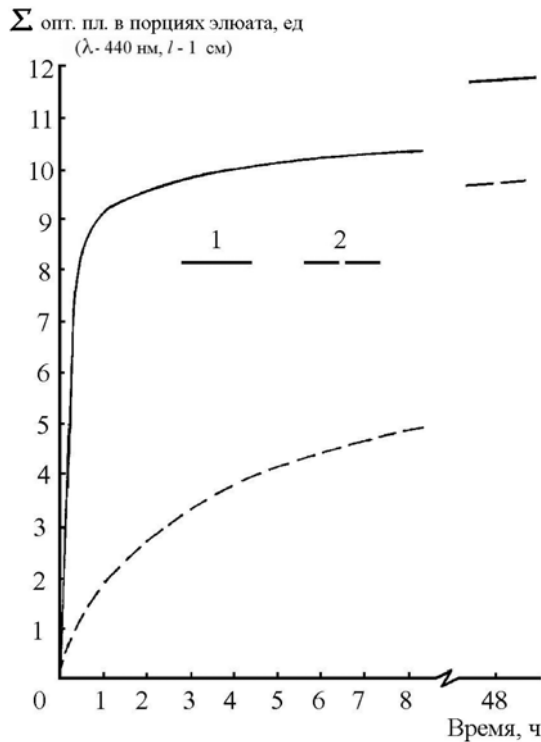


Рис. 2.8. Кумулятивные кривые растворения органических компонентов в эксперименте с образцом из гор. А1 (10-20 см) темно-серой лесной тяжелосуглинистой почвы, подвергнутым обработке 0,05 моль/л H_2SO_4 (1), и контрольным образцом (2).

(колонка $\varnothing 0,8 \times 12$ см, навеска - 0,200 г, элюент - 2 моль/л NaCl в 0,2 моль/л NaOH, скорость подачи элюента - 0,52 мл/мин, температура на колонке - 40 °С, отбор на коллекторе фракций через 4 мин)

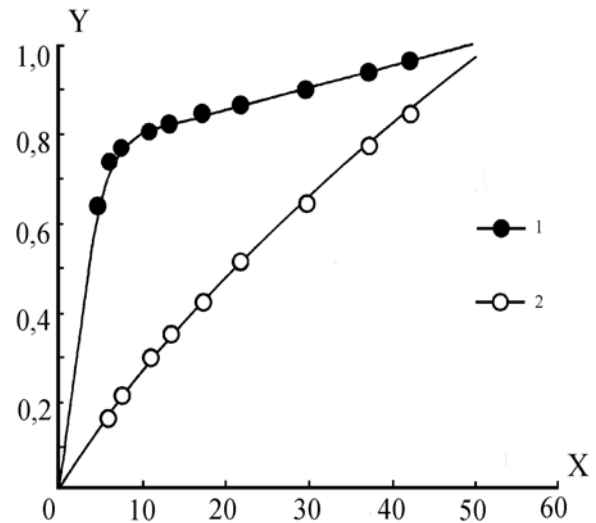


Рис. 2.9. Кинетические кривые растворения органических компонентов в эксперименте с образцом из гор. А1 (10-20 см) темно-серой лесной тяжелосуглинистой почвы, подвергнутым обработке 0,05 моль/л H_2SO_4 (1), и контрольным образцом (2):

$OX - \sqrt{t}$;

$OY -$ степень завершенности процесса (F) ($F = Q_t/Q_\infty$, где Q_t и Q_∞ - количество растворившихся компонентов к моменту времени t от начала процесса и к концу эксперимента); (условия элюирования те же, что и на рис. 2.8)

Для выбранных параметров элюирования опыты с прерыванием контакта фаз показали, что при отключении насоса растворитель в колонке продолжает оставаться ненасыщенным по отношению к растворимым компонентам и процесс растворения, следовательно, мало зависит от скорости подачи растворителя в колонку. Однако в данном случае обычные способы оценки соотношении вклада внешней (пленочной) и внутренней (гелевой) диффузии (Кокотов, Пасечник, 1970), например, прерывание контакта фаз (обычный метод экспериментального определения лимитирующей стадии процесса ионного обмена или адсорбции) или анализ экспериментальных кинетических кривых в координатах $F = f(\sqrt{t})$ (рис. 2.9) не могут надежно интерпретироваться.

Попытаемся «огрубить» описание процесса настолько, чтобы это позволило экспериментально «определить» вид лимитирования кинетики растворения. Сделаем это, исходя из следующих соображений. Сначала расширим толкование термина «внутренняя диффузия» до любых пространственных затруднений на пути макромолекулы из геля в раствор, включая и транспорт по гелевым порам, и взаимодействия с ближним макромолекулярным окружением и минеральными поверхностями. Затем рассмотрим особенности поведения макромолекул в пограничном слое растворителя и в объеме глино-органического комплекса.

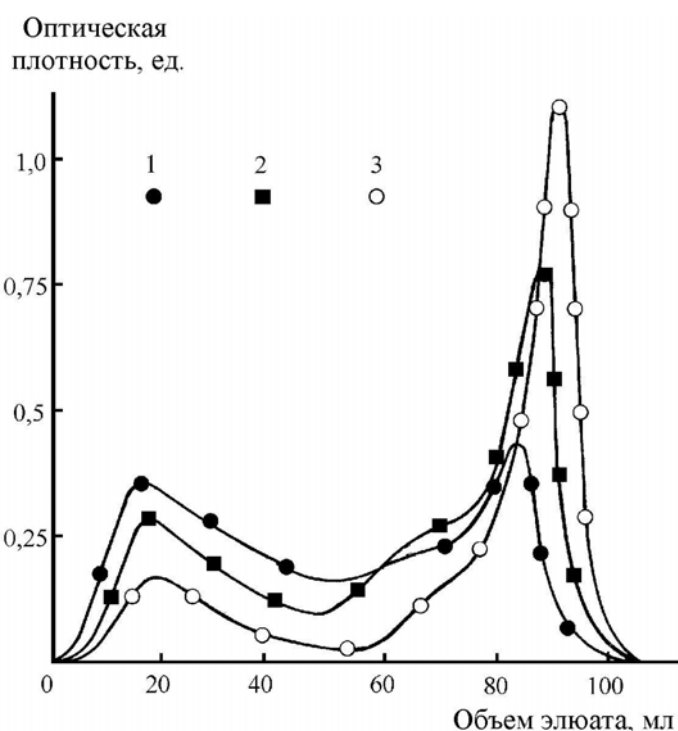


Рис. 2.10. Молекулярно-массовые распределения органических компонентов в порциях раствора, отобранных в интервалы времени 0-4 мин (1), 8-12 мин (2) и 24-28 мин (3) после начала элюирования протонированного образца (навеска 0,3 г) из гор. А1 (10-20 см) темно-серой лесной тяжело-суглинистой почвы 2 моль/л NaCl в 0,2 моль/л NaOH. (сефадекс G-75 «Pharmacia», колонка 1,5×40 см, подвижная фаза - 2 моль/л мочевины, pH - 7,0 (Yonebayashi, Hattori, 1987))

На внешних поверхностях глино-органических частиц и во внутреннем объеме транспортных пор кинетика растворения макромолекул непрерывно обновляющимся растворителем не должна лимитироваться их размером, более того, в растворитель могут переходить и надмолекулярные ассоциаты. Напротив, при внутридиффузионном характере растворения размер макромолекул вполне может стать фактором, определяющим скорость процесса, причем вклад внутренней диффузии должен быть особенно значительным, если растворяющая способность элюента ограничена только частью ГВ, в то время как другая часть по-прежнему остается пространственно организованной.

Результаты гель-хроматографического анализа порций элюатов, отобранных на коллекторе фракций в интервалы времени 0-4, 4-12 и 24-28 мин после начала элюирования образца из гор. А1 темно-серой лесной почвы, при использовании в качестве растворителя 2 моль/л NaCl в 0,2 моль/л NaOH приведены на рис. 2.10. По мере удаления от начальной точки растворения наблюдается постепенное уменьшение доли исключенных и увеличение доли удержанных

в объеме геля, менее высокомолекулярных компонентов. Допустим, что процесс растворения ГВ ограничен внешней поверхностью органо-минеральных частиц и поверхностью транспортных пор в их объеме, и при интерпретации результатов будем исходить из возможности разного рода поверхностных явлений на границе раздела между раствором и твердыми фазами (включая частички почвы и зерна наполнителя), вплоть до многостадийного последовательного осаждения («осадительной хроматографии») (Портер, Джонсон, 1971; Рабек, 1983а). Тогда результаты должны быть прямо противоположными.

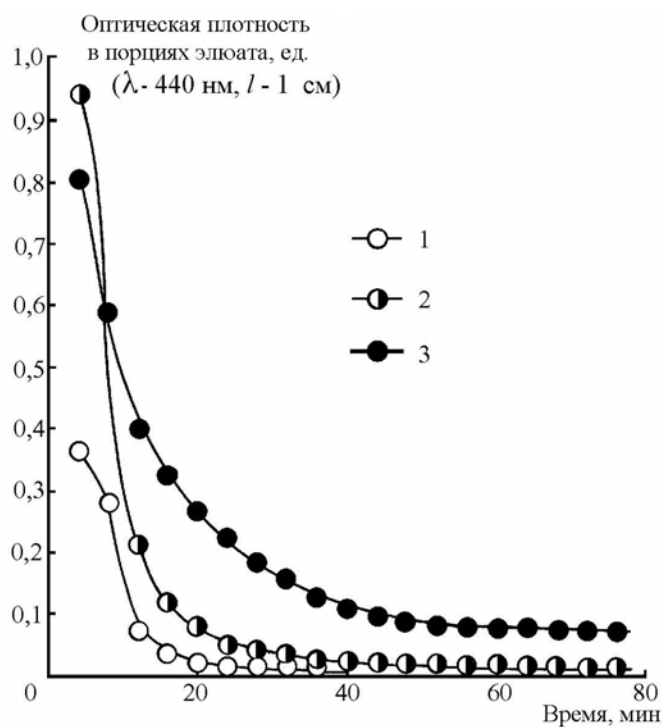


Рис. 2.11. Выходные кривые растворения органических компонентов в эксперименте с образцом из гор. А1 (10-20 см) темно-серой лесной тяжелосуглинистой почвы в зависимости от величины навески (1 - 0,100 г; 2 - 0,300 г; 3 - 0,600 г) (образец обработан 0,05 моль/л H_2SO_4 , отмыт и высушен, колонка $\varnothing 0,8 \times 12$ см, элюент - 2 моль/л NaCl в 0,2 моль/л NaOH, скорость подачи элюента - 0,52 мл/мин, температура на колонке - 40 °C, отбор на коллекторе фракций через 4 мин)

максимально полным выходом фракций и получение при этом элюатов с достаточно высокой концентрацией ГВ (Шинкарев с соавт., 1994).

Зависимость характера выходных кривых растворения от величины навески почвы при фиксированном размере колонки ($\varnothing 0,8 \times 12$ см), температуре, скорости элюирования и объеме кварцевого песка ($1,5 \text{ см}^3$) по-

Следовательно, гель-хроматограммы можно интерпретировать только как свидетельство постоянного увеличения вклада внутренней диффузии в процесс растворения органических компонентов. Поскольку медленная стадия растворения может затягиваться на сутки, а полный выход на режим внутридиффузионной кинетики происходит через 30-35 мин после начала подачи растворителя на колонку, то время элюирования каждой фракции целесообразно ограничить 40 минутами.

Кинетика быстрой стадии растворения ГВ может существенно зависеть от величины навески и соотношения почва: кварцевый песок и эти параметры также необходимо оптимизировать, понимая под оптимизацией приближение к процессам, протекающим с макси-

казана на рис. 2.11. Ухудшение кинетических характеристик растворения органических компонентов в растворителе, содержащем высаливающий агент, с увеличением навески почвы, очевидно, связано с ростом вклада адсорбционно-десорбционных взаимодействий макромолекул с поверхностью почвенных частиц, что, в свою очередь, приводит к замедлению элюирования в колонке.

Соответственно, увеличение степени дисперсности почвенных частиц (связанное с увеличением их свободной поверхности в данном объеме колонки) сопровождается ухудшением кинетики растворения (рис. 2.12А) точно так же, как повышение соотношения почва:кварцевый песок при одновременном увеличении длины колонки улучшает ее за счет увеличения исключенного объема колонки (рис. 2.12Б). Аналитически удобнее работать с короткой колонкой ($\varnothing 0,8 \times 12$ см) и в этом случае лучше ограничить навеску величиной 0,3 г. При дальнейшем увеличении навески необходимо повышение соотношения почва : кварцевый песок и изменение размеров колонки.

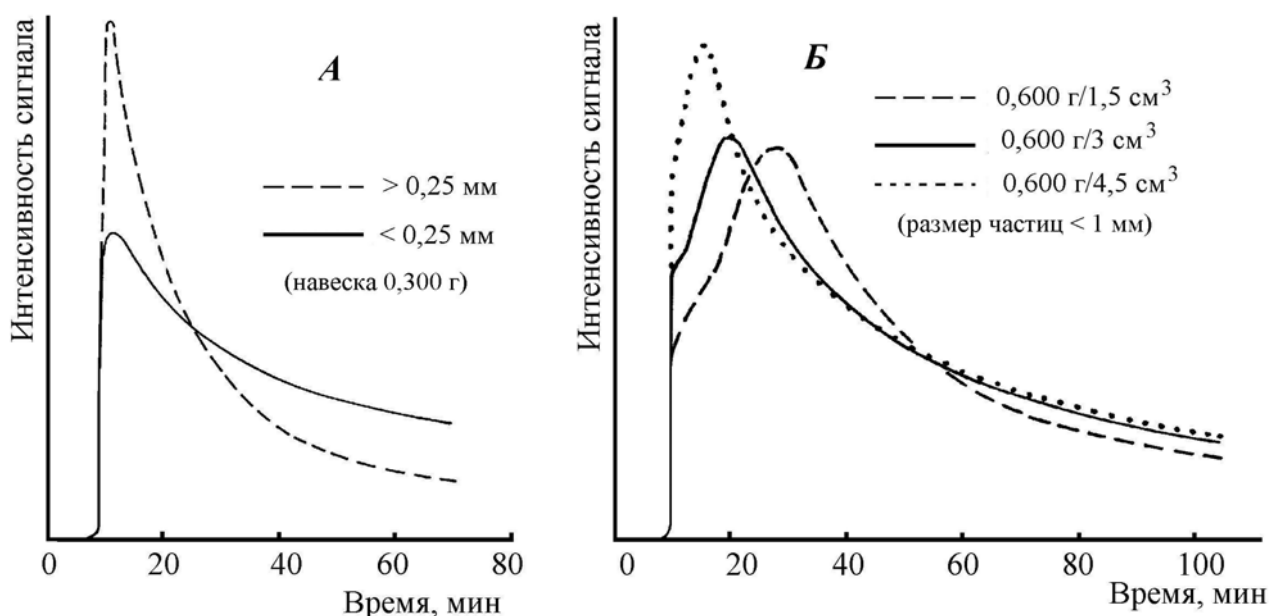


Рис.2.12. Выходные кривые растворения органических компонентов в эксперименте с образцом из гор. А1 (10-20 см) темно-серой лесной тяжелосуглинистой почвы в зависимости от дисперсности (А) и от соотношения между навеской и объемом кварцевого песка (Б). (образец обработан 0,05 моль/л H_2SO_4 , отмыт и высушен; колонка $\varnothing 0,8 \times 12$ см, элюент - 2 моль/л NaCl в 0,2 моль/л NaOH, скорость подачи элюента - 0,52 мл/мин, температура на колонке - 40 °С, колориметрическая оценка элюата в проточной кювете фотометра).

2.3.3 Фракционирование

Исходные предпосылки, полученные на начальных стадиях экспериментального поиска, оказались вполне достаточными, чтобы приступить к разработке и оптимизации операциональной последовательности собственно фракционного растворения органических компонентов методом элюирования из колонки. (Шинкарев, Гиниятуллин, 1989; Шинкарев *с соавт.*, 1990а; 1990б; 1994). Последнее следует подчеркнуть, поскольку свидетельств того, что транспорт растворенных органических компонентов в объеме колонки сопряжен с их многостадийным последовательным осаждением на границе раздела между фазами, получено не было. Выражаясь более определенно, разрабатываемый подход к разделению ГВ является фракционным растворением, а не комбинированием осадительной хроматографии и фракционного растворения. Поэтому в последующих экспериментах использовано кварцевое стекло с размером зерен 0,3-0,5 мм, сама же колонка укорочена до 12 см.

Техника приготовления растворов усложнена. Сначала в мерной колбе, откалиброванной с поправкой на объем стержня от магнитной мешалки, растворяли навеску соли при небольшом недостатке воды, затем добавляли навеску соответствующего гидроксида, доводили объем до метки, отфильтровывали раствор в полиэтиленовую емкость, после чего интенсивно продували его He или N₂. При хранении и проведении анализов элюирующие растворы содержали в атмосфере инертного газа.

Кинетически выгодно, чтобы протоны кислых ОН-групп ГВ были замещены на катионы щелочных металлов в самом начале фракционирования, и предварительная обработка почвенного образца разбавленным раствором минеральной кислоты обеспечивает выполнение это условия. Однако, если эта операция проводится путем элюирования кислоты непосредственно перед фракционированием ГВ, то она обязательно сопряжена с появлением артефакта в первой порции щелочного элюата (то есть в зоне наложения фронта щелочного раствора с высокой концентрацией высаливающего агента на фронт вытесняемого им из колонки разбавленного раствора кислоты). Между этими фронтами на колонке можно, конечно, поместить фронт раствора нейтральной соли соответствующей концентрации, однако такая последовательность подачи элюентов в колонку уже не вполне соотносится с целью. Появление в магазине химикатов установки для фракционирования еще одной емкости с раствором не усложняет анализ, но функционально одна из них становится лишней, поскольку перевод кислых ОН-групп в Li⁺-, Na⁺- или K⁺-форму можно осуществить и концентрированным раствором соответствующей соли. Поэтому оптимальны два варианта. В варианте с высушенным почвенным образцом, содержащим ГВ в Н⁺-форме, фракционирование начинается сразу же с по-

дачи в колонку растворителя. В варианте же с исходным почвенным образцом собственно фракционное растворение начинается после предварительного элюирования через колонку концентрированного раствора соответствующей соли.

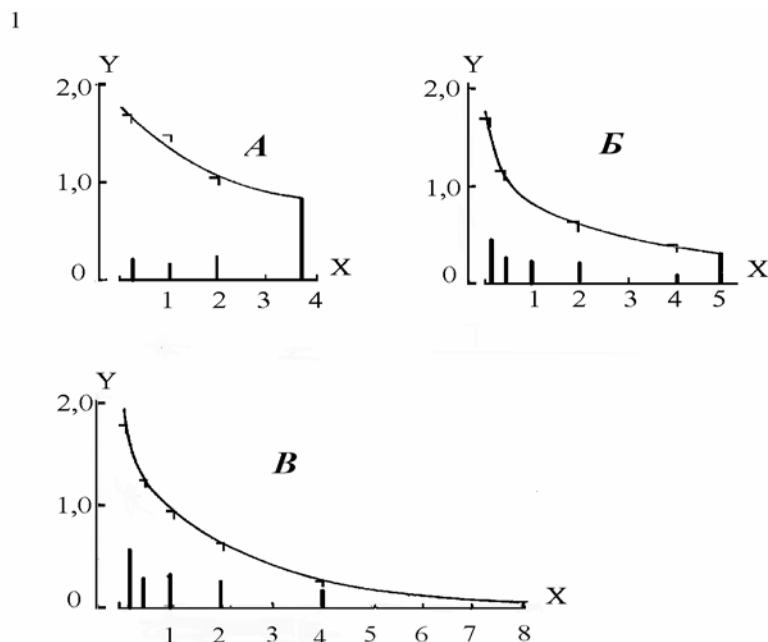


Рис. 2.13. Гистограммы и кумулятивные кривые фракционного растворения органических компонентов в экспериментах с образцом из гор. А1 (2-10 см) темно-серой лесной тяжелосуглинистой почвы при использовании ступенчатого градиента концентраций в вариантах КСl-КОН (А), NaCl-NaOH (Б) и LiCl-LiOH (В) :

OX - концентрация солей в элюентах, моль/л;

OY - оптическая плотность, ед. ($\lambda = 450$ нм, $l = 1$ см);

(навеска -0,300 г, скорость протекания элюентов - 0,8 мл/мин)

На рис. 2.13 приведены результаты фракционирования органических компонентов с использованием систем КСl-КОН, NaCl-NaOH и LiCl-LiOH. Почвенный образец в колонке элюировали снизу вверх последовательно по 40 мин сначала нейтральными растворами солей (перевод ГВ в Li^+ -, Na^+ - и K^+ -форму 8 моль/л, 5 моль/л и 3,8 моль/л растворами LiCl, NaCl и KCl, соответственно), затем щелочными (в 0,2 моль/л LiOH, NaOH и КОН) растворами хлоридов Li, Na и K уменьшающихся концентраций - 8, 4, 2, 1, 0,5 и 0,2 моль/л, 5, 4, 2, 1, 0,5 и 0,2 моль/л, 3,8, 2, 1, 0,5 и 0,2 моль/л для систем LiCl-LiOH, NaCl-NaOH и KCl-KOH, соответственно. О выходе фракций судили по оптической плотности элюатов, разбавленных до общего объема 50 мл ($\lambda = 450$ нм, $l = 1$ см). Результаты показывают, что система LiCl-LiOH обеспечивает разрешение практически всего спектра гетерогенности ГВ, поскольку точка на кумулятивной кривой, соответствующая первой ступени градиента концентраций, достаточно близка к оси абсцисс.

Хорошо известно, что выбор типа градиента концентрации растворителя имеет очень важное значение, впрочем, как и то, что оптимального во всех условиях градиента растворителя не существует. Поскольку за основу берется система LiCl-LiOH, то исходя из вида кумулятивной кривой фракционного растворения ГВ (рис. 2.13B), целесообразно изменять состав растворителя сначала резко, а затем плавно, например, по экспоненциальному закону. Поэтому в последующих экспериментах исходная последовательность ступеней градиента концентраций больше не изменялась.

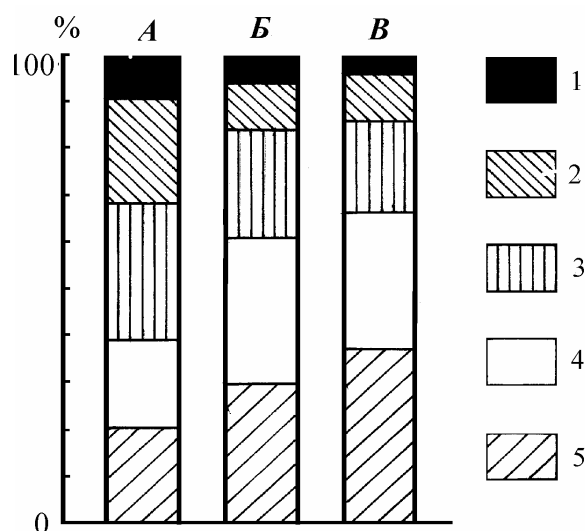


Рис. 2.14. Выход фракций органических компонентов в экспериментах с образцами из гор. Ап (0-22 см) дерново-среднеподзолистой тяжелосуглинистой почвы (A), гор. А1 (2-10 см) темно-серой лесной тяжелосуглинистой почвы (B) и гор. Ап (0-30 см) чернозема типичного среднемогучного среднегумусного тяжелосуглинистого (B) при использовании ступенчатого (8 (1), 4 (2), 2 (3), 1 (4), и 0,5 (5) моль/л) градиента концентраций LiCl в 0,2 моль/л LiOH. В каждом случае за 100% принят суммарный выход в ед. оптической плотности.

Самостоятельный интерес представляет сравнение между собой результатов фракционного растворения органических компонентов различных почв. На рис. 2.14 приведены результаты фракционирования органических компонентов из образцов гумусового горизонта дерново-среднеподзолистой, темно-серой лесной почв и чернозема типичного среднемогучного среднегумусного (усредненные данные трех анализов для каждой почвы) (Шинкарев с соавт., 1990б). Фракционное распределение полностью закономерно. Первые три фракции наибольшую долю составляют в ГВ дерново-среднеподзолистой почвы, меньшую - в ГВ темно-серой лесной почвы и минимальную - в ГВ чернозема. По содержанию

последних фракций наблюдается обратная закономерность. Здесь же отметим, что автоматизация процесса элюирования обеспечивает высокую воспроизводимость результатов (табл. 2.1). Отклонения по суммарному выходу фракций не превышают 2-5%.

Наиболее удобным тестом позволяющим обнаружить различия в химической природе фракций, является анализ аминокислотного состава. С одной стороны потому, что аминокислотные остатки являются обязательными структурными фрагментами ГВ (Орлов, 1990). С другой стороны

потому, что мы располагаем хорошо проверенными данными, свидетельствующими о закономерных различиях аминокислотных составов ГК и ФК по относительному содержанию некоторых групп аминокислот (*Крупский с соавт., 1974; Шинкарев, 1984; 1986*). Для выполнения анализа ГВ осаждали, приливая к щелочным элюатам сразу после их получения 2 моль/л CaCl_2 (*Шинкарев с соавт., 1990б*), минимальное необходимое количество которого находили предварительно опытным путем, центрифугировали (при этом происходит практически полное осветление растворов) и гидролизовали осадки 6 моль/л HCl в запаянных ампулах в течение 24 ч при 110 °С. Аминокислотный состав определяли на автоанализаторе аминокислот Т-339 (МІКРОТЕСНА, Прага) по стандартной программе анализа гидролизатов. Сравнение полученных результатов со средними показателями аминокислотного состава препаратов ГК и ФК лесостепных черноземов (*Шинкарев, 1985*) показало, что вначале происходит растворение ГВ близких к ФК, последние же фракции близки к ГК (табл. 2.2). При добавлении 6 моль/л HCl к осадкам первых фракций происходит их полное растворение, тогда как, начиная с четвертой фракции, осадки практически не растворяются. Подобное явление обычно отмечают при гидролизе ФК и ГК.

Таблица 2.1

Некоторые статистические показатели результатов фракционирования органических компонентов в эксперименте с образцом из гор. А1 (2-10 см) темно-серой лесной тяжелосуглинистой почвы ($n = 3$) *)

Концентрация LiCl в элюенте, моль/л	$M \pm m$	σ	$V\%$
8	$4,9 \pm 0,08$	0,13	2,77
4	$11,2 \pm 0,16$	0,27	2,43
2	$26,2 \pm 0,24$	0,41	1,56
1	$29,6 \pm 0,32$	0,56	1,91
0,5	$28,1 \pm 0,17$	0,29	1,04

Примечание. *) За 100% принят суммарный выход органических компонентов, ед. оптической плотности.

Таблица 2.2

Аминокислотный состав гидролизатов фракций органических компонентов, выделенных из образца темно-серой лесной почвы (2-10 см) при использовании ступенчатого (от 8 до 0,2 моль/л) градиента концентраций LiCl в 0,2 моль/л LiOH, в мольных %

Аминокислоты	ФК *)	Фракция 2 (C _{LiCl} = 4 моль/л)	Фракция 3 (C _{LiCl} = 2 моль/л)	Фракция 4 (C _{LiCl} = 1 моль/л)	Фракция 5 (C _{LiCl} = 0,5 моль/л)	ГК*)
Lys	6,8±0,3	4,34	4,47	4,54	5,58	7,8±0,4
His	-	7,95	7,42	7,27	6,14	-
Arg	1,3±0,1	0,70	1,22	1,52	1,73	2,9±0,1
Основные:	8,1±0,4	12,99	13,11	13,33	13,45	10,7±0,5
Asp	22,9±0,8	21,21	17,34	16,74	15,54	15,4±0,2
Glu	16,6±0,5	10,89	10,67	9,33	9,26	12,5±0,4
Кислые:	39,5±1,1	32,10	28,01	26,07	24,8	27,9±0,6
Тре	5,0±0,3	5,01	4,96	5,31	5,74	6,1±0,1
Ser	5,0±0,3	6,56	6,15	6,33	6,16	5,9±0,2
Гидрофильные	57,6±0,7	56,66	52,23	51,04	50,15	50,7±0,3
Pro	2,4±0,2	3,73	4,13	5,8	6,44	4,6±0,4
Gly	14,5±0,3	13,71	13,18	13,87	13,21	12,0±0,1
Ala	10,0±0,3	7,72	7,85	6,99	7,71	10,0±0,2
Val	7,3±0,3	4,63	4,00	4,51	4,10	8,0±0,1
Ile	2,5±0,1	1,78	2,35	2,21	2,13	4,2±0,1
Leu	3,4±0,2	3,48	4,38	5,33	5,01	5,3±0,2
Phe	1,6±0,1	6,37	10,90	9,74	10,27	3,7±0,1
Гидрофобные	41,5±0,7	41,42	46,79	48,45	48,87	47,8±0,4
Tyr	0,9±0,1	1,92	0,98	0,51	0,98	1,5±0,1
Нейтральные	52,4±0,9	54,92	58,88	60,6	61,76	61,4±0,4

Примечание. *) Приведены средние данные аминокислотного состава гидролизатов препаратов ГК и ФК, выделенных из гор. А1 лесостепных черноземов (Шинкарев, 1985).

В выделенных фракциях методом гель-проникающей хроматографии были исследованы соотношения между исключенными (более высокомолекулярными) и удержанными в объеме геля (менее высокомолекулярными) компонентами. Гель-хроматограммы закономерно изменяются и, по мере разворачивания градиента от ступени к ступени, содержание исключенной фракции все более увеличивается (рис. 2.15). Таким образом, можно заключить, что в процессе фракционного растворения не происходит обращения молекулярных масс. Поскольку эффект перекрывания кривых молекулярно-массового распределения компонентов в той или иной мере присущ всем методам фракционирования полимеров, то с формальной стороны условия элюирования в целом корректны, тем более, что объект не только полидисперсен, но и химически неоднороден. Однако если учитывать специфику объекта, то необходимо принимать во внимание и возможность самых различных пространственных затруднений на пути макромолекулы из объема матрикса в элюирующий раствор.

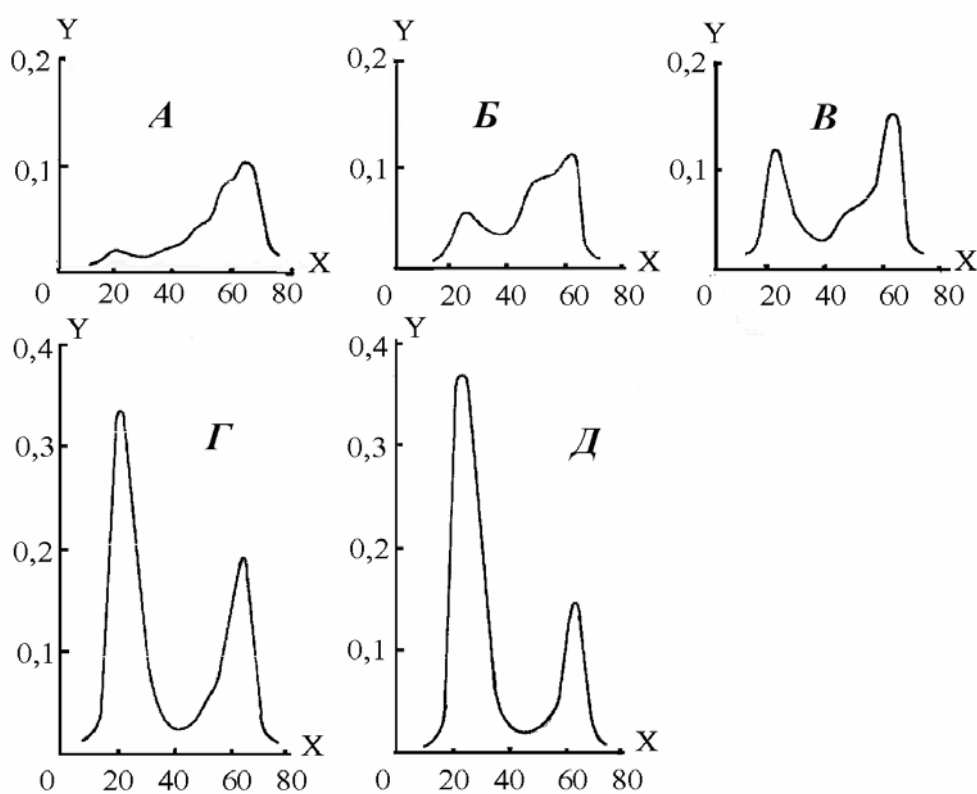


Рис. 2.15. Молекулярно-массовые распределения фракций органических компонентов, выделенных из образца темно-серой лесной тяжелосуглинистой почвы (2-10 см) при использовании ступенчатого (от 8 до 0,2 моль/л) градиента концентраций LiCl в 0,2 моль/л LiOH (приведены гель-хроматограммы для элюатов с концентрацией 4 (А), 2 (Б), 1 (В), 0,5 (Г) и 0,2 (Д) моль/л LiCl в 0,2 моль/л LiOH):

ОХ - объем элюата, мл; ОУ - оптическая плотность, ед.;

(сефадекс G-75 «Pharmacia», колонка 1,5 × 40 см, подвижная фаза - 2 моль/л мочевины, pH - 7,0 (Yonebayashi, Hattori, 1987))

Общий вид кинетических кривых в координатах $F = f(t)$ для экспериментов с образцами лесостепных почв в H^+ -форме всегда показывает, что более быстрое растворение наблюдается на первой и последней ступенях концентраций $LiCl$, в то время как промежуточные фракции растворяются медленнее (рис. 2.16).

Результаты гель-хроматографического анализа порций элюатов, отобранных в начале и конце элюирования каждой фракции (рис. 2.17), показывают, что даже для последней ступени градиента концентраций (0,2 моль/л $LiCl$) наблюдается уменьшение доли исключенных и увеличение доли менее высокомолекулярных компонентов по мере протекания процесса.

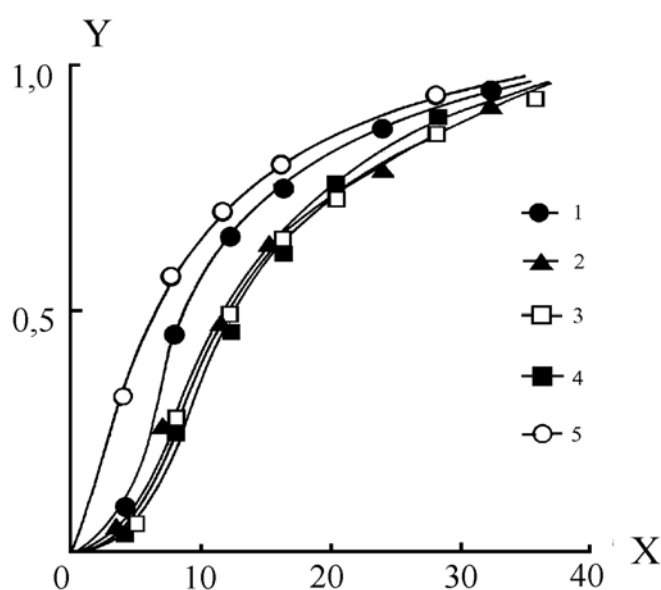


Рис. 2.16. Кинетические кривые фракционного растворения органических компонентов в эксперименте с образцом из гор. А1 (32-42 см) чернозема типичного тяжелосуглинистого при использовании ступенчатого (от 8 до 0,2 моль/л) градиента концентраций $LiCl$ в 0,2 моль/л $LiOH$ (приведены кривые для элюирующих растворов с концентрацией 8 (1), 4 (2), 2 (3), 1 (4) и 0,2 (5) моль/л $LiCl$ в 0,2 моль/л $LiOH$):

OX - t , мин;

OY - степень завершенности процесса (F) ($F = Q_t/Q_\infty$, где Q_t и Q_∞ - количество растворившихся компонентов к моменту времени t от начала процесса и к концу элюирования фракции);

(образец предварительно обработан 0,05 моль/л H_2SO_4 , отмыт и высушен, навеска - 0,300 г, скорость подачи элюента - 0,52 мл/мин, температура на колонке - 40 °С, отбор на коллекторе фракций через 4 мин)

Похоже, что процесс перехода ГВ в фазу растворителя при высокой концентрации в нем электролита ограничен преимущественно наружными и внутренними поверхностями твердых фаз. По мере того, как матрикс становится более гидратированным, растет вклад «внутренней диффузии» и переход в раствор высокомолекулярных компонентов, который тем более вероятен, чем ближе они будут находиться к границе раздела между фазами, действительно должен быть смещен к начальной стадии очередной ступени градиента. В этой же стадии от органического матрикса могут отрываться и надмолекулярные образования. При переходе на последнюю ступень кинетические параметры растворения несколько улучшаются,

но пространственные затруднения для растворения макромолекул, судя по гель-хроматограммам, не исчезают, хотя в условиях, когда вплоть до половины исходных органических компонентов может оставаться в образце, иного результата ожидать не приходится.

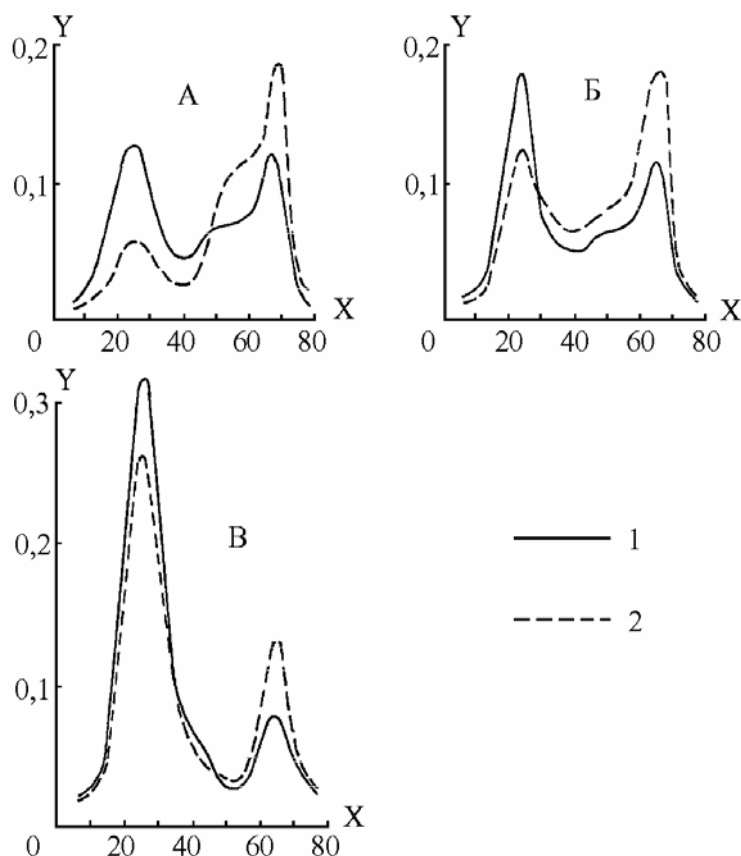


Рис. 2.17. Молекулярно-массовые распределения в порциях раствора, отобранных в интервалы времени 0-4 мин (1) и 28-36 мин (2) после начала элюирования каждой фракции при фракционном растворении органических компонентов в эксперименте с образцом из гор. А1 (2-10 см) темно-серой лесной почвы при использовании ступенчатого (от 8 до 0,2 моль/л) градиента концентраций LiCl в 0,2 моль/л LiOH (приведены гель-хроматограммы для элюатов с концентрацией 2 (А), 1 (Б), и 0,2 (В) моль/л LiCl в 0,2 моль/л LiOH):

ОХ - объем элюата, мл; ОУ - оптическая плотность, ед.;

(сефадекс G-75 «Pharmacia», колонка 1,5 × 40 см, подвижная фаза - 2 моль/л мочевины, pH - 7,0 (Yonebayashi, Hattori, 1987); условия фракционного растворения те же, что и на рис. 2.15)

Можно определить содержание углерода во фракциях обычными окислительными методами, а заодно и оценить эффективность экстракции в целом, если использовать для фракционирования систему KF-KOH. В этом случае фракционное растворение проводили при концентрации KF в элюирующих растворах от 10 до 0,2 моль/л. Во всех экспериментах ис-

пользовали почвенные образцы в H^+ -форме. На рис. 2.18 приведены результаты (усредненные данные для трех анализов каждой почвы) фракционного растворения в экспериментах с образцами из гор. А1 дерново-слабоподзолистой тяжелосуглинистой почвы (4-10 см), темно-серой лесной тяжелосуглинистой почвы (10-20 см) и чернозема типичного среднегумусного тяжелосуглинистого (32-42 см). Фракционное распределение полностью закономерно и показывает четкие различия между почвами, аналогичные тем, которые были обнаружены при использовании системы LiCl-LiOH (рис. 2.14).

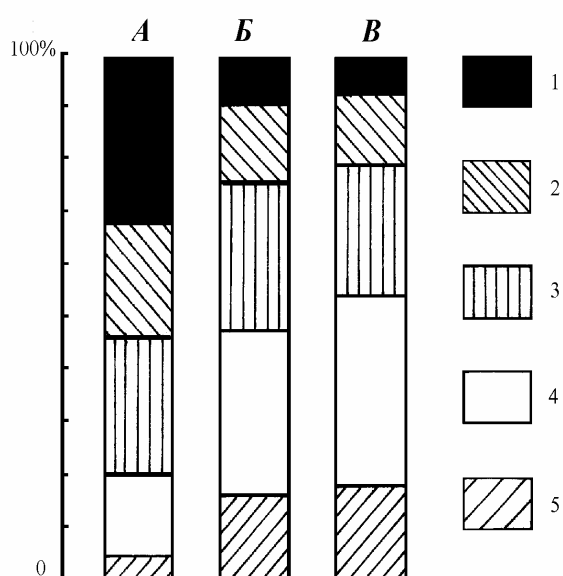


Рис. 2.18. Выход фракций органических компонентов в экспериментах с образцами из гор. А1 дерново-слабоподзолистой тяжелосуглинистой почвы (4-10 см) (А), темно-серой лесной тяжелосуглинистой почвы (10-20 см) (Б) и чернозема типичного среднегумусного тяжелосуглинистого (32-45 см) (В) при использовании ступенчатого (10 (1), 6 (2), 2 (3), 0,5 (4), и 0,2 (5) моль/л) градиента концентраций KF в 0,2 моль/л KOH (в каждом случае за 100% принят суммарный выход в ед. оптической плотности)

При определении $C_{орг}$ во фракциях разделение проводили особенно детально. Образец из гор. А1 (2-10 см) темно-серой лесной почвы элюировали последовательно 10, 8, 6, 4, 2, 1, 0,5 и 0,2 моль/л растворами KF в 0,2 моль/л KOH, а затем 0,2 моль/л KOH. Содержание органического углерода в аликвотных частях элюатов определяли по методу Тюрина, используя для операции мокрого сжигания фторопластовые емкости (Шинкарев с соавт., 1990а).

Сравнение результатов фракционирования, выраженных в единицах оптической плотности и в мг $C_{орг}$ /г почвы (рис. 2.19 А,Б), подтверждает целесообразность дробного разделения наиболее гидрофильной части ГВ, поскольку первые фракции характеризуются меньшей интенсивностью окраски (табл. 2.3). Сравнение эффективности экстракции при фракционном растворении с общепринятыми приемами извлечения ГВ из почв (табл. 2.4) показывает, что в первом случае полнота извлечения органических компонентов оказывается даже несколько более высокой.

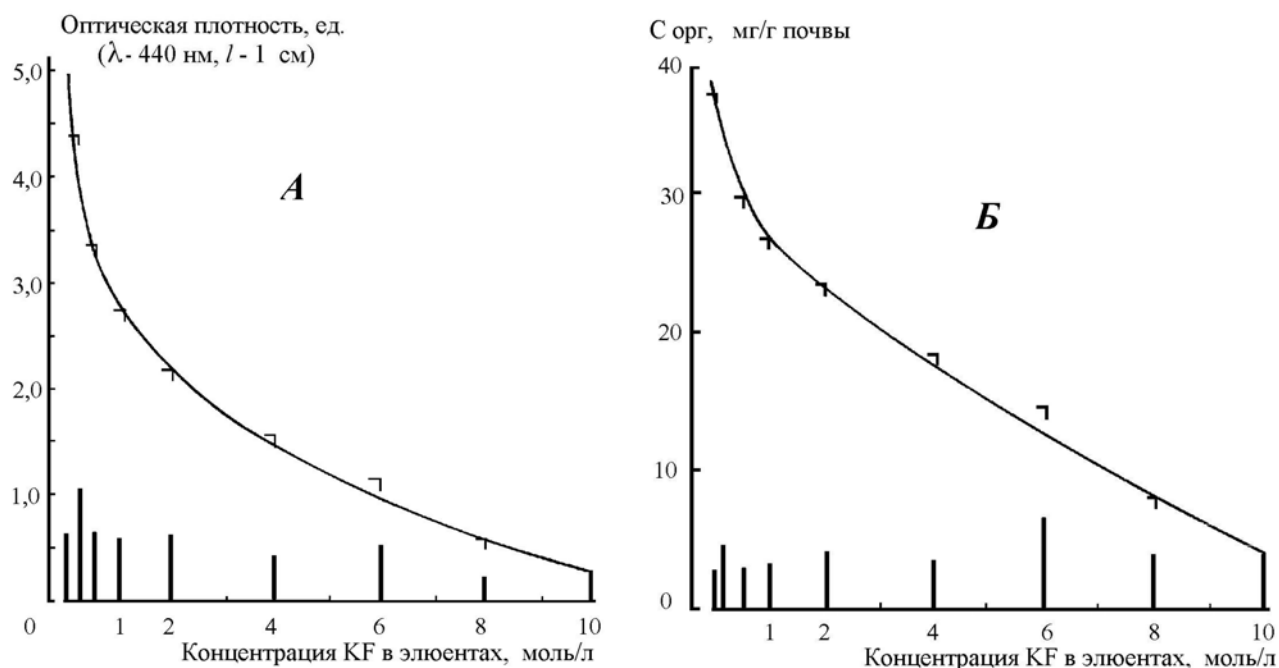


Рис. 2.19. Гистограммы и кумулятивные кривые фракционного растворения органических компонентов в эксперименте с образцом из гор. А1 (2-10 см) темно-серой лесной тяжелосуглинистой почвы при использовании ступенчатого градиента концентраций KF в 0,2 моль/л КОН и оценке выхода по оптической плотности (А) и содержанию органического углерода (Б).

(образец предварительно обработан 0,05 моль/л H_2SO_4 , отмыт и высушен, навеска - 0,500 г, скорость протекания элюентов - 0,8 мл/мин)

Таблица 2.3

Интенсивность окраски ^{*)} фракций органических компонентов, выделенных из образца темно-серой лесной тяжелосуглинистой почвы (2-10 см) при фракционном растворении в системе KF-КОН

Концентрация KF в элюирующем растворе, моль/л	Интенсивность окраски
10,0	4,73
8,0	4,37
6,0	4,06
4,0	3,79
2,0	3,42
1,0	3,27
0,5	3,01
0,2	2,92
0,0	3,01

Примечание. ^{*)} Содержание $C_{орг}$ (мг) в 50 мл раствора, оптическая плотность которого при $\lambda = 450$ нм и $l = 1$ см равна 1,00 ед.

Выход органических компонентов из образца темно-серой лесной тяжелосуглинистой почвы (2-10 см) при использовании общепринятых методов выделения и при фракционном растворении в системе KF-КОН

Содержание $C_{\text{орг}}$ в образце	Обработка 0,1 моль/л $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в течение 24 ч		Обработка 0,1 моль/л NaOH после обработки 0,05 моль/л H_2SO_4 в течение 24 ч		Фракционное растворение в течение 6 ч	
	мг/г почвы	% от $C_{\text{орг}}$	мг/г поч- вы	% от $C_{\text{орг}}$	мг/г поч- вы	% от $C_{\text{орг}}$
69,30	34,78	50,18	34,08	49,18	36,97	53,35

2.4 Фракционное растворение при использовании непрерывного градиента концентраций

2.4.1 Оборудование

Обычный способ создания непрерывного градиента экспоненциального типа заключается в добавлении растворителя в смеситель с той же скоростью, с какой жидкость подается из смесителя в колонку (*Портер, Джонсон, 1971*). Смеситель до начала фракционирования заполняется дозированной количеством осадителя. Разворачивание градиента концентраций начинается с одновременной подачи жидкости из смесителя в колонку и растворителя в смеситель.

Для фракционного растворения в течение 6-8 ч достаточна смесительная ячейка небольшого размера и при подаче элюента в колонку снизу-вверх, ее удобнее обслуживать двумя аналитическими насосами. При этом скорости перекачивания растворителя в смеситель и жидкости из смесителя в колонку могут быть незначительно, но различаться.

Обозначим через $U_{\text{вх}}$ скорость, с которой добавляется разбавляющий раствор в смеситель, а через $U_{\text{вых}}$ скорость, с которой удаляется из смесителя разбавляющийся раствор. При $t = 0$: $V = V_0$, $C = C_0$, где V - объем раствора в смесителе, а C - его концентрация. Нетрудно вывести уравнения, связывающие между собой различные параметры смесителя и скорости подачи растворов, для случая неравенства последних:

$$C = C_0 \cdot V_0^{-U_{\text{ex}}/\Delta U} \cdot (V_0 - \Delta U \cdot t)^{U_{\text{ex}}/\Delta U} \quad (2.1)$$

или

$$C = C_0 \cdot (1 - \Delta U \cdot t / V_0)^{U_{\text{ex}}/\Delta U}, \quad (2.1a)$$

где $\Delta U = U_{\text{вых}} - U_{\text{вх}}$.

Если $U_{\text{вх}} = U_{\text{вых}} = U$, то уравнение сведется к обычному экспоненциальному градиенту

$$C = C_0 \cdot e^{-U \cdot t / V_0} \quad (2.2)$$

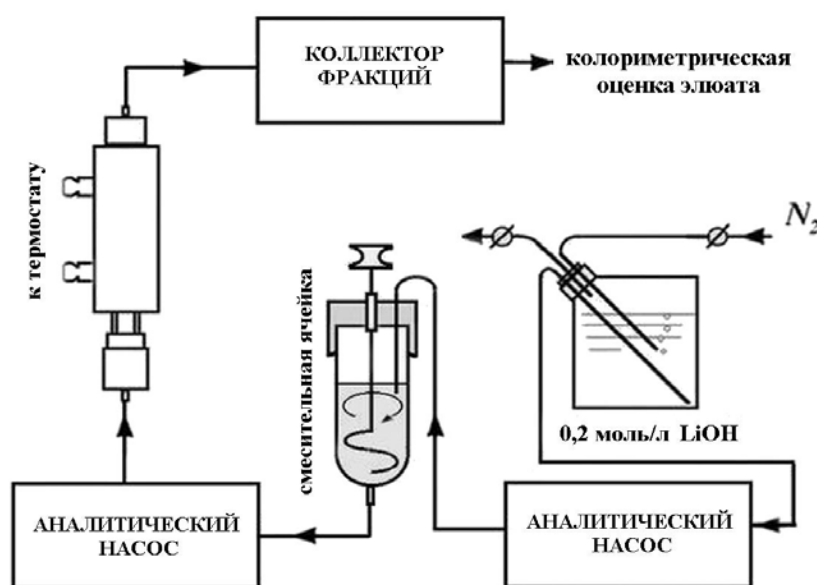


Рис. 2.20. Схема устройства для фракционного растворения гумусовых веществ с использованием непрерывно изменяющегося градиента концентраций растворителя экспоненциального типа

Основным элементом устройства, использованного для создания непрерывного экспоненциального градиента концентраций растворителя, является оборудованная мешалкой смесительная ячейка (рис. 2.20). В верхней части ячейки расположены три штуцера, один из которых используется для подачи растворителя, а два других - для впуска и выхода инертного газа (N_2). Перед анализом в ячейку заливается дозированное количество осадителя (8 моль/л LiCl в 0,2 моль/л LiOH). В начальный момент времени включаются 2 насоса - один осуществляет подачу растворителя из смесительной ячейки на колонку с почвой, а другой - подачу в ячейку 0.2 моль/л LiOH. Быстрое выравнивание концентраций в смесительной ячейке обеспечивается эффективной мешалкой

2.4.2 Фракционирование

Основные условия фракционного растворения были определены в экспериментах с использованием ступенчато уменьшающегося градиента концентраций высаливающего агента в растворителе. При замене ступенчатого на непрерывный градиент сразу же возникает необходимость определиться со временем его развертки, точнее говоря, выяснить, каким образом скорость изменения концентрации высаливающего агента в элюирующем растворе может влиять на результаты фракционирования. В экспериментах были использованы три непрерывных градиента с изменением концентрации LiCl в 0,2 моль/л LiOH от 8 моль/л до $9 \cdot 10^{-3}$ моль/л за 115 мин ($V_0 = 6,4$ мл), 240 мин ($V_0 = 13,4$ мл), и 390 мин ($V_0 = 21,4$ мл). Скорость подачи раствора в колонку ($U_{вых}$) составляла 0.42 мл/мин, в смесительную камеру ($U_{вх}$) - 0.44 мл/мин (*Шинкарев с соавт., 2000а; Латыпов с соавт., 2001а, 2001б*).

При использовании ступенчатого градиента фракционное растворение будет становиться все более дифференцированным с увеличением количества ступеней. Точно так же выходные и кумулятивные кривые фракционного растворения органических компонентов при использовании непрерывного градиента (рис. 2.21, 2.22) можно интерпретировать таким образом, что разрешение фракционирования становится тем выше, чем медленнее разворачивается градиент. Гель-хроматографические исследования органических компонентов в порциях элюатов, отобранных в процессе фракционирования (рис. 2.23), как и в случае с использованием ступенчатого градиента (рис. 2.15), показывают, что в процессе непрерывного разворачивания градиента концентраций происходит все то же закономерное увеличение доли исключенной фракции. Таким образом, при замене ступенчатого градиента на непрерывный, характер фракционного растворения в принципе не изменяется. Однако сам анализ становится существенно более гибким, поскольку позволяет технически просто (например, за счет изменения параметра V_0) работать как в сильно неравновесном, так и в близком к равновесному состоянию режимах.

Более корректной формой графического представления результатов фракционного растворения являются зависимости выхода органических компонентов от концентрации высаливающего агента в элюирующем растворе и, поскольку значения последнего показателя в начальной и конечной точке фракционирования отличаются на три порядка, то дифференциальные кривые удобнее привести к полулогарифмической форме.

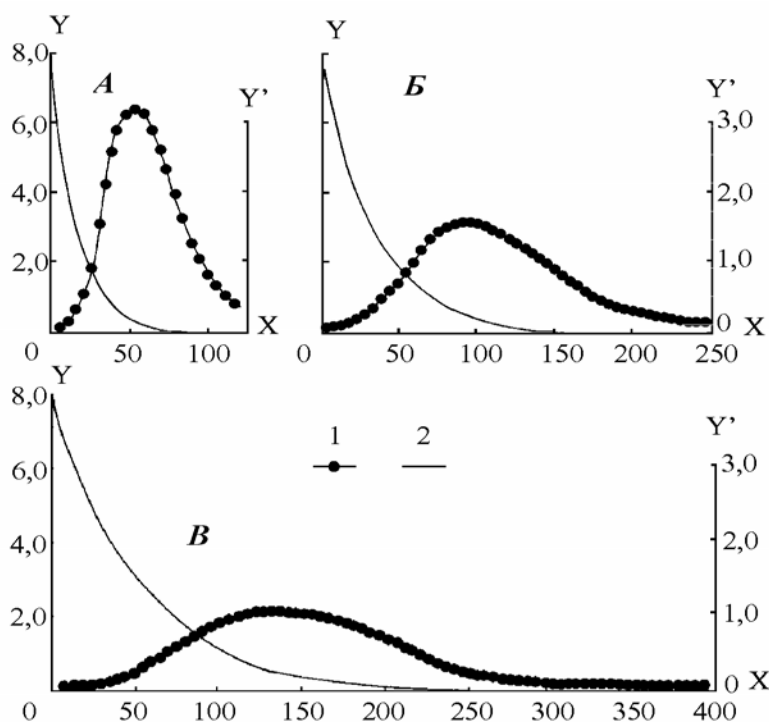


Рис. 2.21. Выходные кривые фракционного растворения органических компонентов в эксперименте с образцом из гор. А1 (4-10 см) темно-серой лесной тяжелосуглинистой почвы (1) при использовании непрерывного градиента (2) с изменением концентрации LiCl в 0,2 моль/л LiOH от 8 до $9 \cdot 10^{-3}$ моль/л за 115 мин (А), 240 мин (В) и 390 мин (В) :

OX - t , мин; OY - концентрация LiCl в элюенте моль/л; OY' - оптическая плотность в порциях элюата, ед. ($\lambda = 450$ нм, $l = 1$ см);

(образец предварительно обработан 0,05 моль/л H_2SO_4 , отмыт и высушен, колонка $\varnothing 0,8 \times 12$ см, навеска - 0,100 г, скорость подачи элюента - 0,42 мл/мин, температура на колонке - $40^\circ C$, отбор на коллекторе фракций через 5 мин)

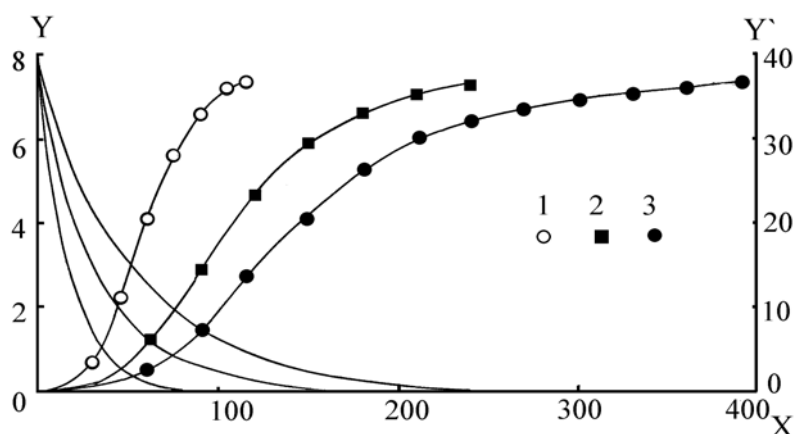


Рис. 2.22. Кумулятивные кривые фракционного растворения органических компонентов в эксперименте с образцом из гор. А1 (4-10 см) темно-серой лесной тяжелосуглинистой почвы при использовании непрерывного градиента с изменением концентрации LiCl в 0,2 моль/л LiOH от 8 моль/л до $9 \cdot 10^{-3}$ моль/л за 115 мин (1), 240 мин (2) и 390 мин (3) :

OX - t , мин; OY - LiCl в элюенте моль/л; OY' - Σ оптических плотностей в порциях элюата, ед. ($\lambda = 450$ нм, $l = 1$ см); (условия фракционного растворения те же, что и на рис. 2.21)

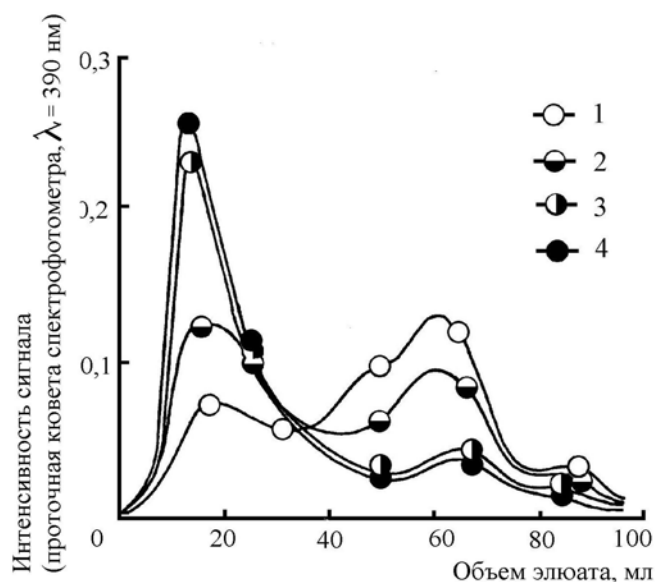


Рис. 2.23. Молекулярно-массовые распределения органических компонентов в порциях раствора, отобранных в интервалы времени 100-105 мин (1), 130-135 мин (2), 200-205 мин (3) и 300-305 мин (4) после начала фракционного растворения в эксперименте с образцом из гор. А1 (2-10 см) темно-серой лесной тяжелосуглинистой почвы, при использовании непрерывного градиента с изменением концентрации LiCl в 0,2 моль/л LiOH от 8 моль/л до $9 \cdot 10^{-3}$ моль/л за 390 мин. (сефадекс G-75 «Pharmacia», колонка $1,5 \times 40$ см, подвижная фаза - 2 моль/л мочевины, pH - 7,0 (Yonebayashi, Hattori, 1987); условия фракционного растворения те же, что и на рис. 2.21)

четкую тенденцию смещения кривых в сторону более низкомолекулярных и более гидрофильных компонентов при увеличении времени развертки градиента концентраций высаливающего агента.

Механизм этого явления, в общих чертах, вполне понятен и обусловлен той же совокупностью пространственных затруднений на пути органических макромолекул из матрицы в раствор, которая в разделе 2.3.2. была расширено определена как «внутренняя диффузия». При элюировании полимера из колонки эффективность фракционирования обычно зависит от общей поверхности насадки. В случае протонированного образца почвы эта зависимость опосредована как характером пористой структуры твердых фаз, так и невалентными взаимодействиями между макромолекулами и макромолекулами и функциональными группами минеральных поверхностей. При фракционировании высокого разрешения (в предельном случае) элюирование следующего компонента макромолекулярной смеси должно начинаться после исчерпывающего выделения предыдущего. Вероятность достижения межфазных равновесий тем выше, чем медленнее уменьшается концентрация соли в щелочном элюенте. На-

Необходимо, чтобы кривые фракционного растворения были полностью сопоставимыми для различных почвенных образцов и при различной скорости разворачивания градиента. Для нормирования кривых примем за 100% общий выход органических компонентов от начала анализа до достижения концентрации LiCl в элюирующем растворе $9 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Действительно, при таком подходе сразу обнаруживается, что на результаты фракционирования сильное влияние оказывает скорость, с которой осуществляется разбавление элюирующего раствора (рис. 2.24). Анализ распределений органических компонентов по молекулярным массам и химической неоднородности показывает

против, чем быстрее разбавление элюента, тем сильнее наложение диффузионных процессов на фракционное растворение и тем вероятнее, что макромолекулы на кривой распределения по молекулярным массам и химической неоднородности окажутся не на «своем месте».

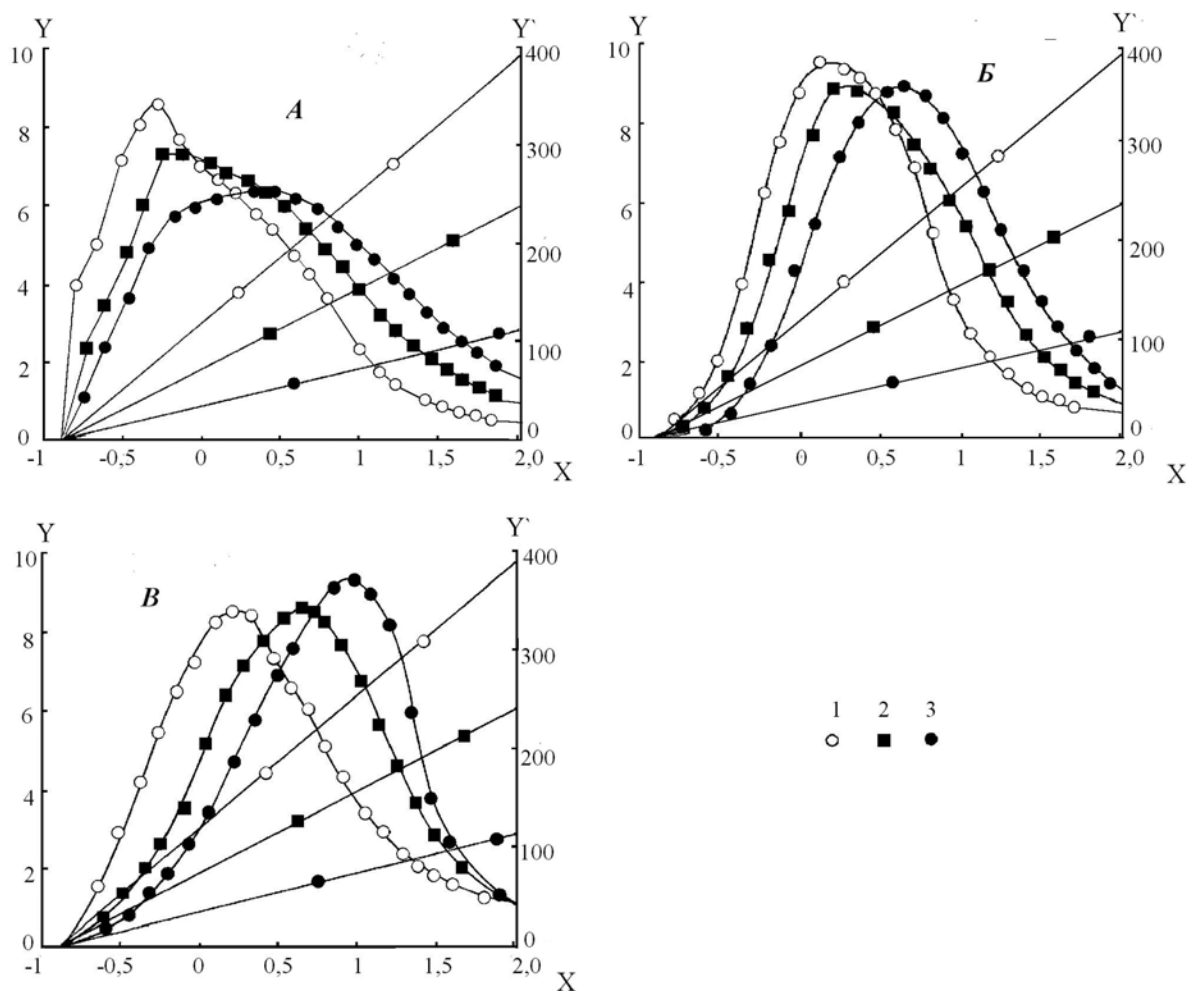


Рис. 2.24. Кривые фракционного растворения органических компонентов в эксперименте с образцами из гор. А1 (7-17 см) дерново-подзолистой оторфованной болотно-глееватой легкосуглинистой почвы (А), гор. А1 (4-10 см) темно-серой лесной тяжелосуглинистой почвы (В), гор. Апах (0-35 см) выщелоченного среднемощного среднегумусного тяжелосуглинистого чернозема (В) при использовании непрерывного градиента с изменением концентрации LiCl в 0,2 моль/л LiOH от 8 моль/л до $9 \cdot 10^{-3}$ моль/л за 390 мин (1), 240 мин (2) и 115 мин (3):

OX - - lg C (C - концентрация LiCl в элюирующем растворе, моль/л);

OY - выход органических компонентов, % от общего;

OY' - время, мин.

(кроме первого, образцы предварительно обработаны 0,05 моль/л H_2SO_4 , отмыты и высушены, колонка $\varnothing 0,8 \times 12$ см, навески - 0,100-0,300 г, скорость подачи элюента - 0,42 мл/мин, температура на колонке - $40^\circ C$, отбор на коллекторе фракций через 5 мин)

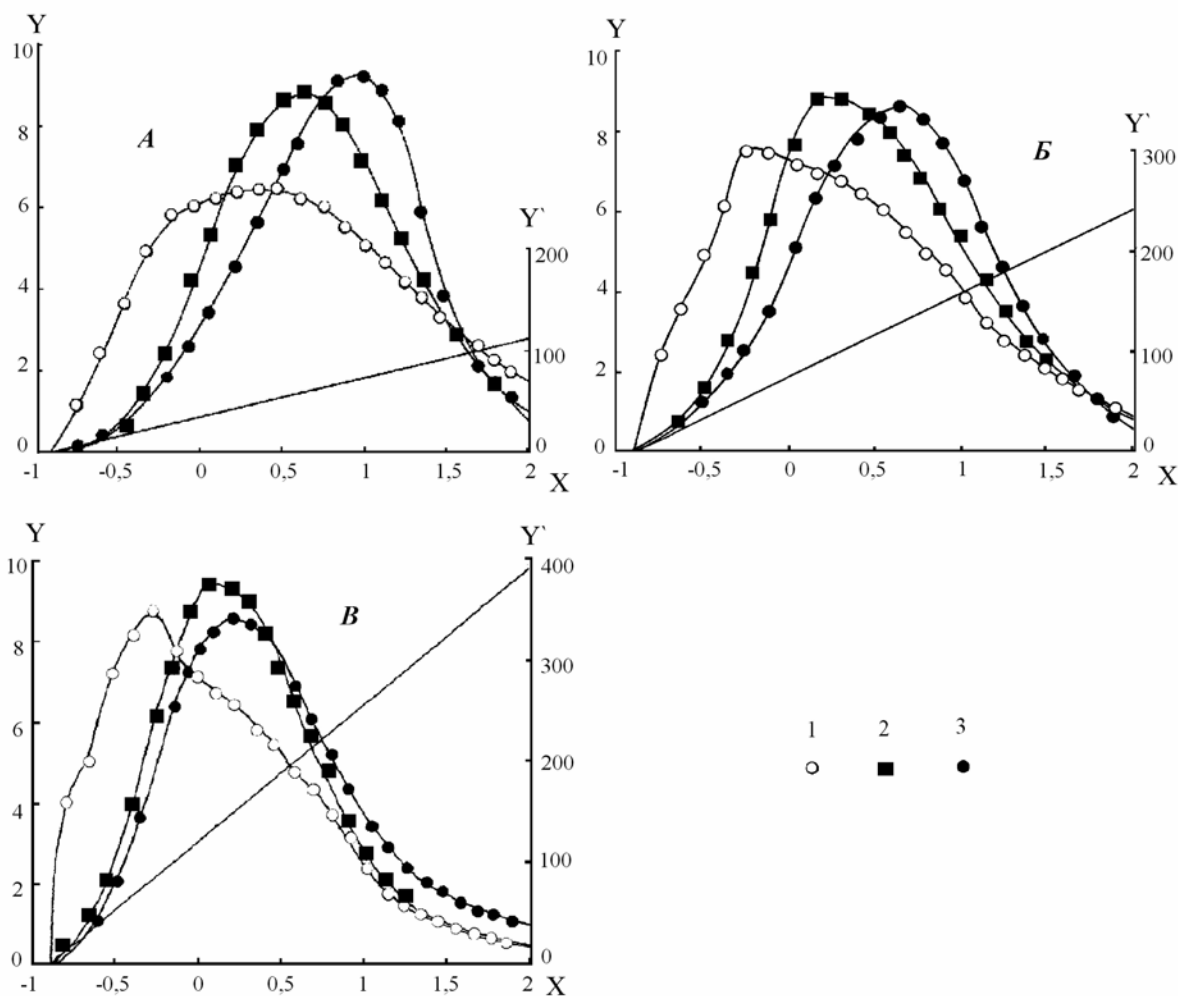


Рис. 2.25. Кривые фракционного растворения органических компонентов в экспериментах с образцами из гор. А1 (7-17 см) дерново-подзолистой оторфованной болотно-глеевой легкосуглинистой почвы (1), гор. А1 (4-10 см) темно-серой лесной тяжелосуглинистой почвы (2), гор. Апах (0-35 см) выщелоченного среднемощного среднегумусного тяжелосуглинистого чернозема при использовании непрерывного градиента с изменением концентрации LiCl в 0,2 моль/л LiOH от 8 моль/л до $9 \cdot 10^{-3}$ моль/л за 115 мин (А), 240 мин (Б) и 390 мин (В):

OX - - lg C (C - концентрация LiCl в элюирующем растворе, моль/л);

OY - выход органических компонентов, % от общего;

OY' - время, мин.

(условия фракционного растворения те же, что и на рис. 2.24)

На рис. 2.25 результаты фракционного растворения сгруппированы таким образом, чтобы облегчить сравнение дифференциальных кривых между различными почвами. Если интерпретировать различия только в аспекте информации о некоторых аналитически регистрируемых особенностях состава органических компонентов, то графический анализ результатов показывает ту же четко выраженную тенденцию увеличения относительного содержания менее высокомолекулярных и более гидрофиль-

ных компонентов от чернозема к темно-серой лесной и дерново-подзолистой почве, что и при фракционировании с использованием ступенчатого градиента концентраций (рис. 2.14). Если подойти к интерпретации только с точки зрения пространственных затруднений, осложняющих транспорт макромолекул из геля в раствор, то именно использование непрерывного градиента позволяет впервые констатировать, что различия между сравниваемыми почвами тем сильнее, чем быстрее разворачивается градиент. Следовательно, на результаты фракционирования оказывают влияние особенности пространственной организации макромолекул в структурах глино-металло-органического комплекса.

Таким образом, можно констатировать, что существуют принципиальные предпосылки, позволяющие использовать фракционное растворение методом элюирования из колонки в варианте с непрерывно изменяющимся градиентом концентраций высаливающего агента, для эффективного разделения ГВ по молекулярным массам и химической неоднородности. Эксперименты показывают, что перспективы все большего разрешения при разделении множества органических компонентов четко увязаны с увеличением времени развертки градиента концентраций и даже при самом простом способе его создания это условие может выполняться достаточно просто технически, например, за счет оптимизации параметров U и V_0 (1-2). Однако если исходить из необходимости приближения к межфазным равновесиям, то придется, в свою очередь, и более конкретно определиться с кинетическими параметрами фракционирования.

Точно так же существуют принципиальные предпосылки, позволяющие использовать фракционное растворение в сильно неравновесном режиме, для исследования общей картины пространственных затруднений на пути органических компонентов глино-металло-органического комплекса в раствор, обусловленных любыми валентными и невалентными взаимодействиями между макромолекулами и (или) поверхностями кристаллических фаз. При таком подходе появляется необходимость выбора способов количественной характеристики нормированных кривых и определения возможностей практического использования результатов.

Глава 3

Исследование фракционного состава органических компонентов почв лесостепи

3.1 Исследование быстрой динамики фракционного состава органических компонентов в зоне контакта почвы с корнями растений

Ясность интерпретации результатов анализа фракционного состава органических компонентов почв вытекает из ясности принципа, положенного в основу их разделения. В свою очередь, сущность принципа отражает уровень понимания объекта. Рефлексивное осознание исследовательской деятельности периодически приводит к пониманию того, что объект вновь оказался существенно сложнее своего образа, который до сих пор некритически принимался как тождественный с ним. Пока, в своем подавляющем большинстве, исследователи продолжают работать в рамках традиционного фракционно-группового анализа гумуса, а необходимость перехода к следующему приближению (алгоритму декомпозиции), более адекватно описывающему фракционный состав, если и воспринимается как очевидная, то где-то в отдаленной перспективе. Однако переход начал намечаться и об этом свидетельствует уже тот факт, что в настоящее время при интерпретации конкретных результатов анализа состава гумуса или при оценке уровня такой интерпретации вообще, все чаще используют такие выражения как «неопределенность», «условность», «ограниченность», «противоречивость» и т.п. (Орлов, 1990; Ганжара, Орлов, 1993; Орлов с соавт., 1996; Чуков, 1998; Милановский, 2000; Милановский, Шейн, 2002).

Колоночный метод фракционного растворения органических компонентов в градиенте концентраций высаливающего агента не имеет проблем с воспроизводимостью и принципы, положенные в его основу, имеют ясный физико-химический смысл. Уверенная констатация этих положений, в сущности, означает завершение стадии собственно разработки

метода, кроме того, они могут рассматриваться как две исключительно важные предпосылки его использования в широкой исследовательской практике. Однако необходима еще одна предпосылка - уверенность в том, что использование метода для количественной и качественной характеристики органических компонентов глино-металло-органического комплекса позволит отслеживать изменения измеряемых параметров в таких опытах, в которых они ранее отслеживаться не могли.* В качестве примера, иллюстрирующего весьма жесткие условия проверки чувствительности метода, приводится вариант опыта, заключающийся в исследовании быстрой динамики фракционного состава органических компонентов в зоне контакта почвы с корневыми окончаниями растений в процессе их роста (Волков с соавт., 1991).

Теоретические положения, исходя из которых планировался эксперимент, изложены в обзорной работе, касающейся роли корневых выделений в процессах мобилизации катионов переходных металлов (Шинкарев с соавт., 1989). Суммарное количество органических соединений, которые выделяют в почву растения в процессе жизнедеятельности, может достигать 5-10 % от массы всего организма. Например, по данным экспериментов с использованием $^{14}\text{CO}_2$, общее количество ^{14}C , поступившее в почву из растений (пшеница, ячмень, горчица) за период их роста может на 20-50% превышать таковое в корневой массе (Барбер, 1988, с. 145-147; Sauerbeck, Johnen, 1977). Через корневую систему выделяются почти все типы органических соединений, участвующих во внутриклеточном обмене, хотя в количественном отношении основная масса их представлена углеводами (сахара и полисахариды), аминокислотами и карбоновыми кислотами (Смирнов, 1970; Иванов, 1973; Rovira et al., 1979).

Анализ литературных данных, касающихся топографии выделительных механизмов, позволяет заключить, что качественный состав выделений в различных участках корневого окончания неодинаков. Слизистые выделения поступают в прикорневую область из зоны корневого чехлика; остатки этих выделений могут обнаруживаться на поверхности корня и в зоне растяжения. В общем виде состав продуктов секреции определяется как смесь полисахаридов кислой природы (за счет карбоксильных групп полиуроновых кислот), белков и фенолов (Oades, 1978; Rougier, Chaboud, 1985; Prin, Rougier, 1986; Vergnaud et al., 1987). В зоне растяжения (предположительно у ее начала) выделяется основная масса аминокислот

* Речь, разумеется, идет только о тех экспериментах, результаты которых прошли проверку временем, поскольку перманентные попытки “выжать” из традиционных методов анализа состава гумуса результаты, превышающие чувствительность методов, имеют отношение к научно-исследовательской работе, скорее по форме.

(Pearson, Parkinson, 1961; Schroth, Snyder, 1961) и, вероятно, карбоновых кислот. Кроме того, на поверхности корневых волосков присутствует тонкий слой слизи, состав которой подобен выделениям корневого чехлика (Prin, Rougier, 1986).

Химические соединения, идентифицированные в выделениях корневых окончаний, в большинстве своем способны к образованию комплексных соединений с металлами. Со второй половины 80-х годов в печати стали появляться и экспериментальные свидетельства того, что растения адекватно отвечают на недостаток элементов питания (катионы двух- и поливалентных металлов) увеличением общего количества и изменением качественного состава корневых выделений (Elgala, Amberger, 1986; Marschner et al., 1987; 1987a; Jolley, Brown, 1987; Carmek, Marschner, 1988). В экспериментах с проростками ячменя (Marschner et al., 1987a) установлено, что при выращивании на среде без Fe выделение корнями веществ, способных образовывать хелатные комплексы с Fe (III), происходило значительно интенсивнее, чем у растений обеспеченных Fe. Как высвобождение хелатирующих органических веществ, так и поглощение Fe в форме образующихся комплексов с Fe (III) было преимущественно локализовано в области корневых окончаний. Обсуждались две стратегии мобилизации двух- и поливалентных катионов в ризосферной зоне, выработанные растениями (Bienfalt, 1985; Böttger, Rensch, 1987; Römheld, 1987; Marschner et al., 1987a). У большинства высших растений механизм ответа на недостаток Fe (стратегия 1) имеет три основных компонента: усиление восстановления Fe(III) до Fe(II) на поверхности корней при преимущественном поглощении Fe(II); подкисление среды в ризосфере при посредстве АТФаз, способствующее повышению растворимости Fe малорастворимых неорганических соединений Fe(III), и восстановление Fe^{3+} до Fe^{2+} ; высвобождение корнями восстанавливающих и хелатирующих агентов. Для травянистых злаков адаптационный механизм (стратегия 2) заключается в усиленном выделении фитосидерофоров - соединений, способных к хелатированию Fe (III) из малорастворимых веществ при высоком сродстве к поглощению образующихся хелатов.

Проанализируем выделительную деятельность корней и процессы мобилизации металлов, которые могут быть ею опосредованы, в аспекте той пространственной среды, в которой реально функционируют корневые системы. Активная поглощающая зона корней ограничена, главным образом, участками контакта поверхности корневых окончаний с системой твердые фазы почвы - почвенный раствор. Перемещение поглощающей зоны в почвенной массе происходит путем постоянного ее обновления растущими корневыми окончаниями. О масштабах этого освоения внутрпочвенного пространства можно судить на примере кукурузы, корневая система которой в период активной вегетации ежедневно удлиняет-

ся на 3 км (Böttger, Rensch, 1987). По аналогии с делением корневого окончания на чехлик, зону растяжения и зону корневых волосков, можно выделить, по крайней мере, три стадии последовательной химической обработки почвенных агрегатов корневыми выделениями, которые могут приводить к мобилизации двух- и поливалентных катионов твердых фаз почвы (рис. 3.1.).

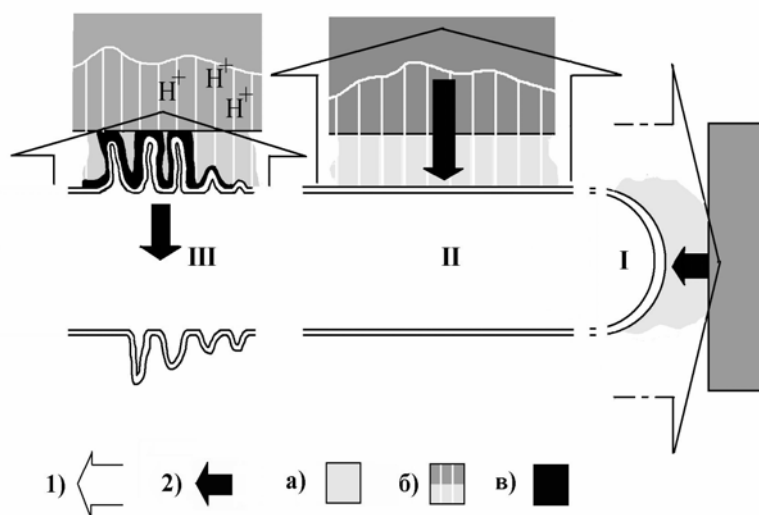


Рис. 3.1. Вероятная схема процессов мобилизации двух- и поливалентных катионов металлов твердых фаз почвы выделениями различных участков корневого окончания: I - чехлик; II - зона растяжения; III - зона корневых волосков; 1 - корневые выделения; 2 - катионы металлов; а - слизистые выделения корневого чехлика; б - аминокислоты и карбоновые кислоты; в - слизистые выделения корневых волосков

Очевидно, что в участках, непосредственно контактирующих с корневым чехликом, к поверхности почвенных агрегатов могут прилипать скопления слизи и отшелушивающихся клеток чехлика. Для мономеров полисахаридов слизи весьма характерно наличие карбоксильных групп в концевом положении (уроновые кислоты), а также *цис*-гидроксильных в положениях 2 и 3 (Harris, Northcote, 1970). Кроме полисахаридных компонентов, комплексы с металлами способны образовывать фенольные компоненты слизи. При температуре ниже 50 °С слизь практически нерастворима в воде (Самцевич, 1985) и ее можно рассматривать как гелевый или гетеросетчатый полиэлектролит, способный достаточно эффективно концентрировать во внутреннем объеме катионы из окружающего почвенного раствора, причем экспериментально установлено (Данилова, 1974), что часть их может поступать в меристематическую зону и зону растяжения.

Контакт слизистых выделений с микроагрегатами ограничен их внешней поверхностью, однако в зоне растяжения происходит выделение в прикорневое пространство карбоновых кислот и аминокислот, а сфера их потенциального влияния, очевидно, способна охватывать и внутриагрегатные области. Дополнительным механизмом, способствующим переводу в раствор катионов двух- и поливалентных металлов может быть подкисление среды.

Через определенное время (в зависимости от скорости роста корневых окончаний) почвенные агрегаты входят в зону действия корневых волосков. Слизистые выделения на их поверхности, вероятно, во многом сходны по составу компонентов и функционально со слизистыми выделениями корневых чехликов. На заключительной стадии происходит поглощение катионов. Изучение электрогенных свойств поверхности корневых окончаний проростков ячменя (*Weisenseel et al, 1979*) показало наличие в зоне корневых волосков выходящего тока, ионный состав которого представлен преимущественно протонами, а область минимальных значений pH приходится на начало зоны. Результаты, таким образом, указывают и на поддержание электрохимического градиента, величина которого в эпидермальных клетках корневых окончаний может достигать -100 мВ (*Böttger, Rensch, 1987*), и на подкисление среды.

Итак, теоретическое обоснование ростового эксперимента представляется достаточно простым. Разборка компактной совокупности макромолекул ГВ, структурированных при участии двух- и поливалентных металлов, должна облегчаться даже при частичной мобилизации их из органико-минерального матрикса, и в зоне контакта корневых окончаний с твердыми фазами почв для этого есть все предпосылки. Взаимодействие корневых окончаний с твердыми фазами почв, следовательно, должно приводить к улучшению кинетических характеристик растворения ГВ. Конечно, эти изменения могут быть обнаружены только в том случае, когда фракционное растворение в градиенте концентраций высаливающего агента будет проводиться без предварительного протонирования почвенного образца. Для уверенности в том, что характер обнаруженного изменения не является случайным, наблюдения должны проводиться в динамике. Наконец, для того, чтобы процессы минерализации и «новообразования» ГВ не могли изменить картину в целом, весь опыт должен быть непродолжительным.

Эксперименты проводили с образцами из гор. А1 (10-20 см) темно-серой лесной тяжелосуглинистой почвы. Навески почвы (около 500 г), пропущенной через сито с размером отверстий 1 мм, помещали в пластиковые емкости высотой 3 см ровным слоем. На подготовленную почву высаживались растения ячменя (*Hordeum vulgare L.*) сорт «Одесса». За 4 дня перед посадкой почву поливали. Растения выращивались до стадии

10-дневных проростков при температуре 20-22 °С, влажности 60% и при освещенности 10000 люкс. Параллельно ставился контроль - почва без растений, инкубируемая при тех же условиях.

Через определенные промежутки времени, стараясь не повредить корни, извлекали по 10 растений из каждого сосуда. Корни осторожно стряхивали от приставших комочков почвы и в результате оставались только агрегаты, плотно прилипшие к их поверхности (так называемые «четочные» структуры), предположительно в наибольшей степени подверженные обработке корневыми выделениями (рис. 3.2). Растения переносили в чашки Петри с дистиллированной водой и отмывали корни от почвы (при 40 °С) при помощи промывалки (рис. 3.3). Содержимое чашек высушивали в шкафу с принудительной вентиляцией при 50 °С. В качестве контрольных служили пробы, отобранные из сосудов с почвой, инкубируемой в тех же условиях, но без растений (в начале и конце эксперимента).



Рис. 3.2. Проросток ячменя (*Hordeum vulgare*) с прилипшими к корням почвенными агрегатами

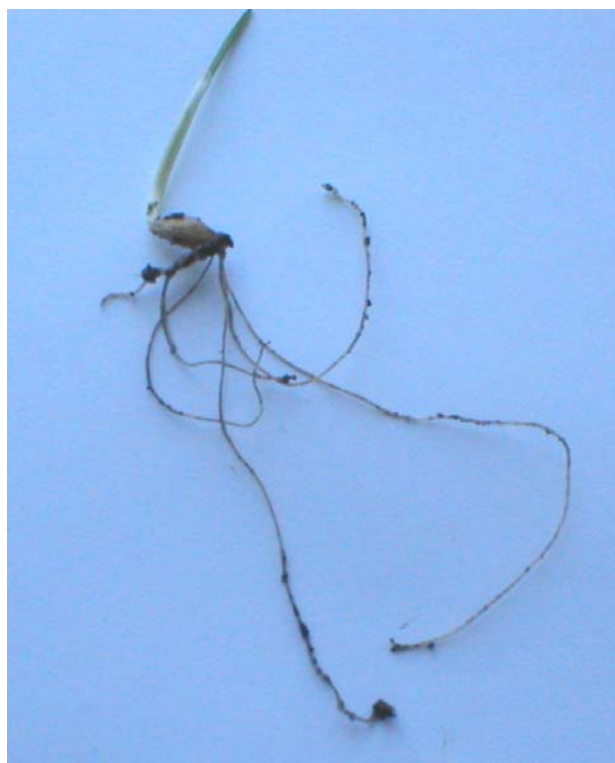


Рис. 3.3. Проросток ячменя (*Hordeum vulgare*) после отмывки корней

Динамика фракционного состава органических компонентов
в зоне контакта почва-корень при выращивании проростков ячменя
на образце из слоя 10-20 см гор. А1 темно-серой лесной почвы
(ед. оптической плотности в 50 мл при $l = 1$ см и $\lambda = 450$ нм, $M \pm m$, $n = 4$)

Концентрация LiCl в элюенте, моль/л	Сроки отбора проб				
	29.10.90	31.10.90	2.11.90	4.11.90	6.11.90
4	$\frac{0,067 \pm 0,003}{0,058 \pm 0,002}$	$0,069 \pm 0,004$	$0,080 \pm 0,004$	$0,085 \pm 0,004$	$\frac{0,112 \pm 0,004}{0,074 \pm 0,004}$
2	$\frac{0,192 \pm 0,003}{0,188 \pm 0,003}$	$0,188 \pm 0,003$	$0,210 \pm 0,004$	$0,217 \pm 0,005$	$\frac{0,231 \pm 0,006}{0,191 \pm 0,005}$
1	$\frac{0,501 \pm 0,005}{0,464 \pm 0,004}$	$0,495 \pm 0,007$	$0,509 \pm 0,004$	$0,543 \pm 0,006$	$\frac{0,572 \pm 0,009}{0,488 \pm 0,004}$
0,5	$\frac{0,792 \pm 0,004}{0,729 \pm 0,006}$	$0,790 \pm 0,005$	$0,788 \pm 0,005$	$0,822 \pm 0,008$	$\frac{0,870 \pm 0,009}{0,761 \pm 0,01}$
Σ	$\frac{1,552 \pm 0,004}{1,439 \pm 0,007}$	$1,542 \pm 0,005$	$1,587 \pm 0,007$	$1,667 \pm 0,013$	$\frac{1,785 \pm 0,012}{1,514 \pm 0,015}$

Примечание. В числителе значения для образцов из сосудов с растениями,
в знаменателе значения для контрольных образцов из сосудов с
почвой, инкубированной без растений

Анализ результатов ростового эксперимента показывает, что от начала к концу эксперимента удалось надежно отследить изменения и в суммарном выходе растворимых органических компонентов, и в выходе отдельных фракций (табл. 3.1). Причем четырехкратной повторности оказалось достаточно, чтобы все изменения оказались достоверными с вероятностью третьего порога ($\beta_3 = 0,999$). В контрольном варианте за это время также произошло увеличение общего выхода экстрагируемых компонентов ($t > t_p$ при $\beta_2 = 0,99$), однако слабее выраженное. Различия в вы-

ходе отдельных фракций и суммарном выходе между контролем и опытом к концу 10-дневного эксперимента оказались значимыми при высоком уровне вероятности ($\beta_3 = 0,999$).

Любая интерпретация результатов, кроме очевидного заключения, что изменение растворимости органических компонентов обусловлено деятельностью микрофлоры (контроль) и совокупной деятельностью корневых систем проростков и микрофлоры, и что это изменение явно опосредовано мобилизацией катионов двух- и поливалентных металлов, будет произвольной. Необходимо только отметить, что на всех стадиях ростового эксперимента собственно фракционный состав не изменяется и эта характеристика, следовательно, не является важной составной частью отслеженной динамики. Точнее говоря, такое изменение структурированности совокупности органических компонентов за счет мобилизации части сшивок из катионов двух- и поливалентных металлов, которое приводит к увеличению их общего выхода примерно на 15%, не сопровождается изменением в соотношении выхода отдельных фракций. Аналитические преимущества работы с предварительно протонированными образцами уже обсуждались в разделе 2.3.2, однако обнаруженное явление можно рассматривать в качестве еще одного веского довода в пользу проведения этой операции перед анализом.

Таким образом, достаточно результативное приложение метода фракционного растворения к решению нетривиальной и весьма жесткой по требованиям к такому параметру, как чувствительность, задаче дает еще одну важную предпосылку, позволяющую уверенно использовать его для исследования тонких особенностей фракционного состава органических компонентов в лесостепных почвах.

3.2 Исследование органических компонентов водопрочных агрегатов темно-серой лесной почвы

Проблема органических компонентов почвы неразрывно связана с проблемой агрегации твердых фаз и основные принципы такого сопряженного подхода были сформулированы уже в первой половине XX в. в работах Гедройца (1926, 1933), Антипова-Каратаева (1948), Вершинина (1958), Тюлина (1934, 1958), Хана (1969) и др. Однако в последующие годы интересы специалистов в области органического вещества почв сосредоточились на все более детальном изучении состава и свойств ГВ и органично-минеральных взаимодействий. Изучением же почв на агрегатном уровне продолжали заниматься в основном в традиционном аспекте физики твердых фаз почвы, то есть с точки зрения содержания в почве разных по размерам фракций, водно-физических и других свойств. Судя по обзорам

(например, *Amezketta, 1999; Bronick, Lal, 2005*) к настоящему времени ситуация определенно улучшилась.

Предваряя изложение материала, необходимо подчеркнуть, что выбор ВПА в качестве объекта исследования был заведомо преднамеренным. В этом выборе выражено стремление к тому, чтобы через простоту одной цели – проверки возможностей метода для решения конкретных исследовательских задач - в объекте исследования, как в зеркале, позволяющем всему быть связанным со всем, были бы отражены основные грани проблемы органических компонентов глино-металло-органического комплекса почв.

Поскольку метод использовался впервые, то для уверенной интерпретации результатов фракционного растворения органических компонентов было проведено большое количество дополнительных экспериментов по характеристике состава и свойств ВПА. Эта информация представляет самостоятельный интерес, но, по понятным причинам, будет обсуждаться только в контексте заявленной цели.

Отбор образцов темно-серой лесной почвы проводили в два этапа на участке представляющем собой смешанный лес и непосредственно прилегающее к нему пахотное угодье объединенные одной почвенной разностью (*Приложение 4*). Первоначально были разбиты пробные площадки 100×100 м вдоль полярно ориентированных ходов так, чтобы образовалась система квадратов со стороной 20 метров. В пределах пробных площадок были заложены полуямы и в образцах, отобранных из гумусовых горизонтов, проведена оценка вариабельности основных морфологических, физических, химических и физико-химических признаков для установления типичности участков (*Приложение 5*). Отбор профильных образцов проводили весной при влажности, оптимальной для структурообразования (*Виленский, 1945; Вершинин, 1958; Воронин, 1990*) на участках, характеризующихся наиболее близкими к среднестатистическим показателями. Влажность почвы при отборе образцов составляла 29%. Наименьшая влагоемкость составляла 40,1% и 30% для темно-серой лесной целинной и пахотной почвы, соответственно.

3.2.1 Общая характеристика водопрочных агрегатов

Методы изучения структурно-агрегатного состава почв в целом сводятся к различным комбинациям сухого и мокрого просеивания образца почвы. Наиболее широкое распространение получил метод Саввинова (*Саввинов, 1931*), по которому мокрое просеивание проводится из средней пробы сухих агрегатов. Метод Хана (*Хан, 1969*) менее известен и предпо-

лагает выделение фракций ВПА путем мокрого просеивания каждой из девяти фракций, полученных сухим рассевом на ситах (рис. 3.4).

Очевидно, что между ВПА, понимаемыми как специфическая форма структурной иерархической организации почвы, и фракциями водопрочных отдельностей, препаративно выделенных из почвенной массы теми или иными методами, должны существовать различия. Если в первом случае объект вычленяется из действительности мысленно, то во втором – фракции ВПА вычленяются из почвенной массы активно действующим субъектом и в определённой степени им же и формируются. Важная часть работы построена на сравнении между собой характеристик состава и свойств агрегатов в рядах их распределения по размерам. Сепарация на ситах является слишком простой процедурой, поэтому необходимо определить разумные рамки, которыми следует ограничивать интерпретацию результатов.

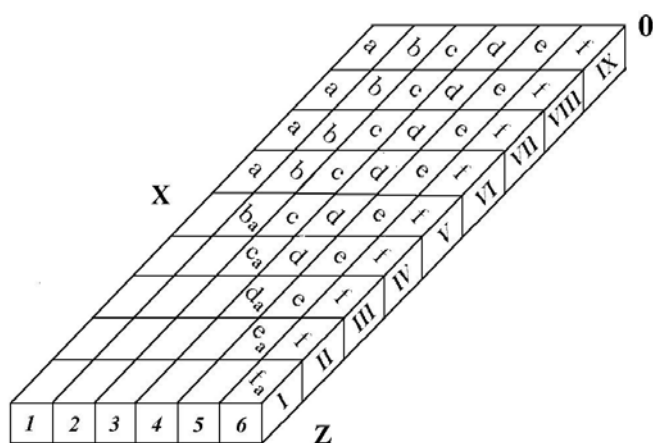


Рис. 3.4. Схема препаративного выделения водопрочных агрегатов по Д.В.Хану:

OX - размер агрегатов после мокрого просеивания (1 - >3 мм, 2 - 3-2 мм, 3 - 2-1 мм, 4 - 1-0,5 мм, 5 - 0,5-0,25 мм, 6 - <0,25 мм);

OZ - размер агрегатов после сухого просеивания (I - <0,25 мм, II - 0,5-0,25 мм, III - 1-0,5 мм, IV - 2-1 мм, V - 3-2 мм, VI - 5-3 мм, VII - 7-5 мм, VIII - 10-7 мм, IX - >10 мм)

дать, что аналитически отслеживаемый параметр будет постепенно изменяться (усиливаться или ослабевать) в ряду размерных фракций.

С другой стороны ВПА могут быть анизотропными и при достаточно сложном варианте пространственной организации твердых фаз, структурные отдельности, полученные на стадии сухого просеивания почвы, могут представлять собой конгломераты отдельных агрегатов, состоящих

Из определения ВПА как совокупностей ЭПЧ и микроагрегатов, способных противостоять разрушающему действию воды, логически вытекает (Брешковский, Брешковская, 1973), что на стадии мокрого просеивания (рис. 3.4) исходные сухие отдельности разделяются на собственно ВПА, не разрушившиеся в воде (a), осколки агрегатов >0,25 мм, разрушившихся в воде (b,c,d,e), микрообломки разрушившихся агрегатов и собственно микроагрегаты <0,25 мм (f). Тогда, если водопрочность агрегатов в конкретной почве (горизонте, слое) связана с некоторыми характеристиками их состава закономерно (положительно или отрицательно), то можно ожидать,

из водопрочного «ядра» и менее водопрочной, поддающейся диспергации, «скорлупы» (*Шаймухаметов, 1974; Милановский, Шеин, 2002*). В водной среде происходит как частичное, так и полное разрушение структурной отдельности. Полагают, что при этом наиболее водопрочные «ядра» агрегатов накапливаются во фракции мелкого песка. «Более крупные фракции представлены частично разрушившимися конгломератами агрегатов, а во фракцию <0,25 мм переходят как водопрочные ядра агрегатов меньшего размера, так и мелкозем «скорлупы»» (*Милановский, Шеин, 2002, с. 1208*). В этом случае «экстремальные» значения параметров состава связанных с водопрочностью агрегатов, вероятно, будут наблюдаться в размерных областях близких к 0,5 мм.

Здесь уместно сделать некоторые замечания. Неопределенность появляется уже в самом определении структурности как способности почвенной массы распадаться на структурные отдельности. С одной стороны, не конкретизируется величина усилия необходимого для разделения почвенной массы на агрегаты. С другой стороны, что очень важно, - исходная влажность образца. Оба этих условия, скорее всего, должны быть уточнены для почв различной таксономической принадлежности и различного гранулометрического состава.

Сухие отдельности >5 мм представляют собой образования, состоящие из морфологически различимых агрегатов меньшего порядка с промежутками между ними, заполненными менее агрегированной почвенной массой. Их упрочнение может происходить в процессе сушки образца, взятого в состоянии естественной влажности, до воздушно-сухого состояния при подготовке к анализу. Стандартные ситовые методы (в различных модификациях), предполагают «купание» или «качание» образца в воде, в процессе которого почвенный образец разделяется на фракции агрегатов (*Саввинов, 1931; Цыганов, 1935; Чижевский, Бакшеев, 1947*) и количество встряхиваний (15 в методике Саввинова) подобрано эмпирически, как до некоторой степени уравнивающее воздействие на агрегаты различной крупности. Для одной и той же почвы результаты фракционирования определено будут зависеть от самого анализа и подготовки к нему (*Ревут, 1964; Бекаревич, Кречун, 1964*), от исходного размера сухих отдельностей (*Андор, 1964*) и, весьма вероятно, от особенностей генезиса ВПА в различных участках почвенного профиля.

Теоретически, можно подобрать такие граничные условия разделения, чтобы из одного и того же почвенного образца выделить две серии размерных фракций ВПА, «формирование» которых в процессе структурно-агрегатного анализа будет задаваться с позиций как одной, так и другой из изложенных выше точек зрения. При выполнении же ситового фракционирования агрегатов по общепринятым прописям, условия разделения могут в большей или меньшей степени отличаться от граничных.

Тогда в каждом конкретном случае (почва, горизонт, слой) селективное накопление той части почвенной массы, которая в процессе агрегации приобрела повышенную водопрочность, может наблюдаться в любой из размерных фракции агрегатов $>0,25$ мм. Предположительно в этой же фракции будут регистрироваться и «экстремальные» значения аналитического признака.

Результаты определения структурно-агрегатного состава пахотной темно-серой лесной почвы и ее аналога под естественной растительностью представлены в виде трехмерных графиков (рис. 3.5 А-Г), и вполне согласуются с литературными данными (*Щетинина, Кондобарова, 1980; Сурков, 1984; Кондобарова, 1985; Ахтырцев, Ефанова, 1988*). Целинная почва отличается лучшим структурным состоянием. В верхней (4-10 см) части гор. А1 содержится 86% агрегатов размером 10-1 мм. Комки крупнее 10 мм и пыль составляют менее 10 %. В пахотном горизонте содержание агрегатов размером 10-1 мм в 1,5 раза понижается, а комков и пыли в 3-4 раза возрастает. Содержание ВПА, рассчитанное как сумма частиц $>0,25$ мм, уменьшается с 85% в верхней части гор. А1 до 40 % в гор. Апах. Структурные отдельности гумусово-аккумулятивного горизонта состоят преимущественно из ВПА размером более 0,5 мм, причем эта закономерность наиболее выражена в верхней его части.

В распределении гранулометрических фракций четко прослеживаются две специфические тенденции (табл. 3.2, рис. 3.6). Содержание ила в ВПА размером от >3 мм до 0,5 мм закономерно увеличивается с глубиной по гумусовому профилю на фоне постепенного увеличения содержания песчаных фракций в ВПА размером $<0,5$ мм. Содержание ила в агрегатах размером 0,5-0,25 мм и $<0,25$ мм при этом существенно ниже, чем в агрегатах размером $>0,5$ мм.

По содержанию частиц <5 мкм исходные отдельности можно отнести к скелетно-плазменному типу структуры (*Воронин, 1984*), который предполагает такое расположение частиц, при котором между пылеватыми и песчаными частицами, в основном изолированными друг от друга плазмой, появляются агрегатообразующие связи. По мере доведения почвы до воздушно-сухого состояния в силу превышения усадочных сил над силами сцепления связи между песчаными и пылеватыми частицами ослабевают, образуются трещины и разрывы. Мокрое просеивание на ситах приводит к очистке агрегатов от наиболее крупных фракций гранулометрических элементов, менее прочно связанных с поверхностью. В процессе размерной сортировки они накапливаются вместе с собственно ВПА (или их «ядрами») на сите 0,25 мм и в исключенной фракции ($<0,25$ мм). Поэтому прямое сравнение аналитических признаков, рассчитанных на навеску ВПА, между фракциями $>0,5$ мм и $<0,5$ мм некорректно, сравниваться могут только относительные характеристики.

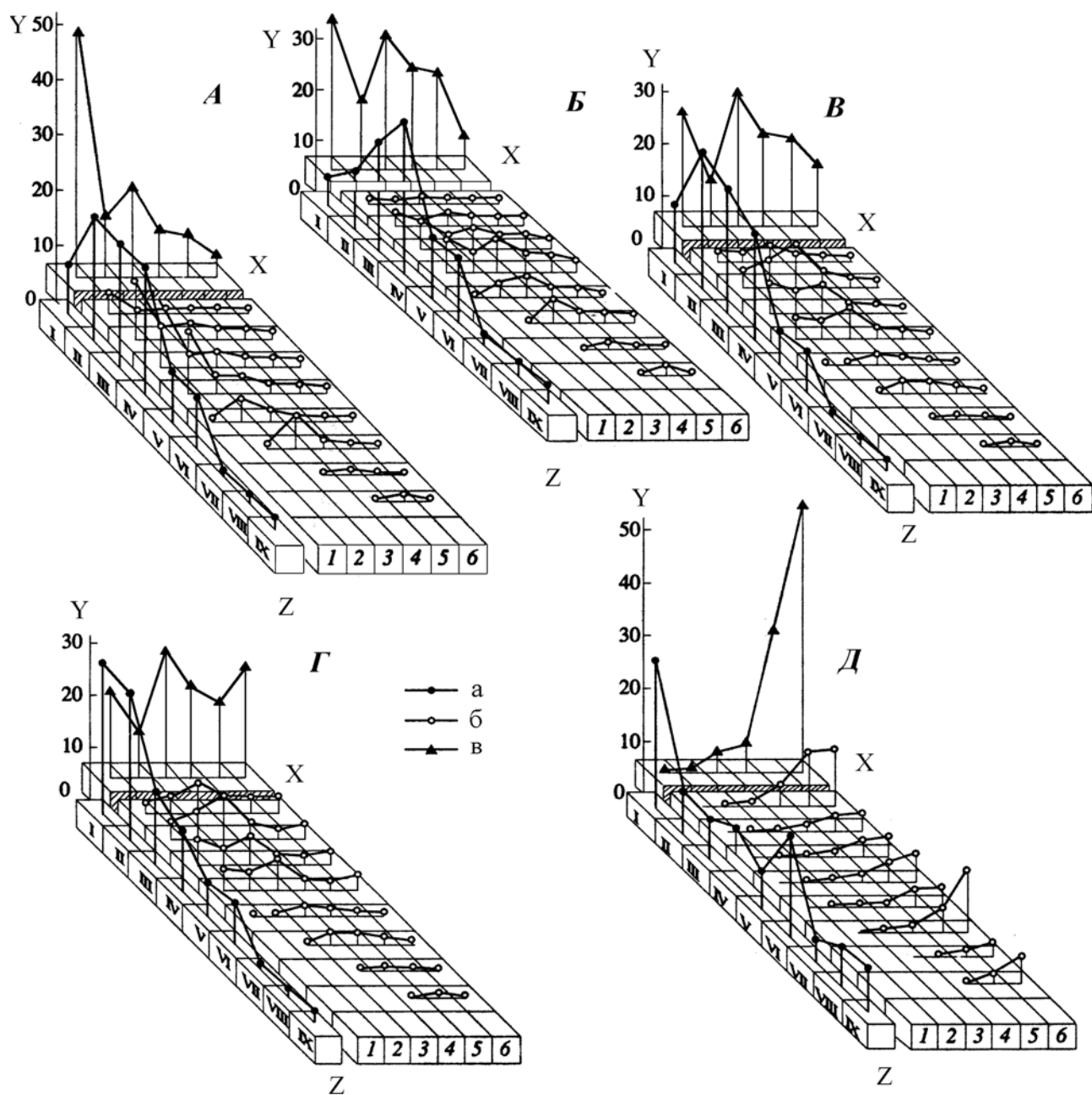


Рис. 3.5. Распределение водопрочных агрегатов в гумусовом профиле темно-серой лесной почвы и ее пахотного аналога:

OX - размер агрегатов после мокрого просеивания (1 - >3 мм, 2 - 3-2 мм, 3 - 2-1 мм, 4 - 1-0,5 мм, 5 - 0,5-0,25 мм, 6 - <0,25 мм);

OZ - размер агрегатов после сухого просеивания (I - >10 мм, II - 10-7 мм, III - 7-5 мм, IV - 5-3 мм, V - 3-2 мм, VI - 2-1 мм, VII - 1-0,5 мм, VIII - 0,5-0,25 мм, IX - <0,25 мм);

OY - содержание фракций агрегатов, %;

A, B, B - в слоях 4-10 см, 10-20 см, 20-30 см гор. A1, соответственно; Г - в слое 35-45 см гор. AB; Д - в пахотном слое (0-30 см); а - по результатам сухого просеивания; б - по результатам мокрого просеивания (по Саввинову); в - по результатам мокрого просеивания (по Хану).

Гранулометрический состав фракций водопрочных агрегатов, выделенных из сухих отделностей >3 мм, % (средние данные)

Размер агрегатов, мм	Размер гранулометрических элементов, мм					
	1-0,25	0,25-0,05	0,05-0,01	0,01-0,005	0,005-0,001	<0,001
<i>А1 (4-10 см)</i>						
>3	1	12	36	11	15	25
2-1	1	9	37	10	15	28
1-0,5	1	11	37	13	14	25
0,5-0,25	22	12	23	9	13	21
<0,25	-	28	29	8	13	22
<i>А1 (20-30 см)</i>						
>3	2	14	29	9	12	34
2-1	1	11	33	7	12	36
1-0,5	2	9	35	9	11	34
0,5-0,25	20	8	26	8	10	28
<0,25	-	27	32	6	10	25
<i>В1 (48-58 см)</i>						
>3	3	16	25	4	12	40
2-1	2	15	27	4	13	39
1-0,5	2	15	26	5	11	41
0,5-0,25	24	13	16	4	10	33
<0,25	-	31	16	6	13	34

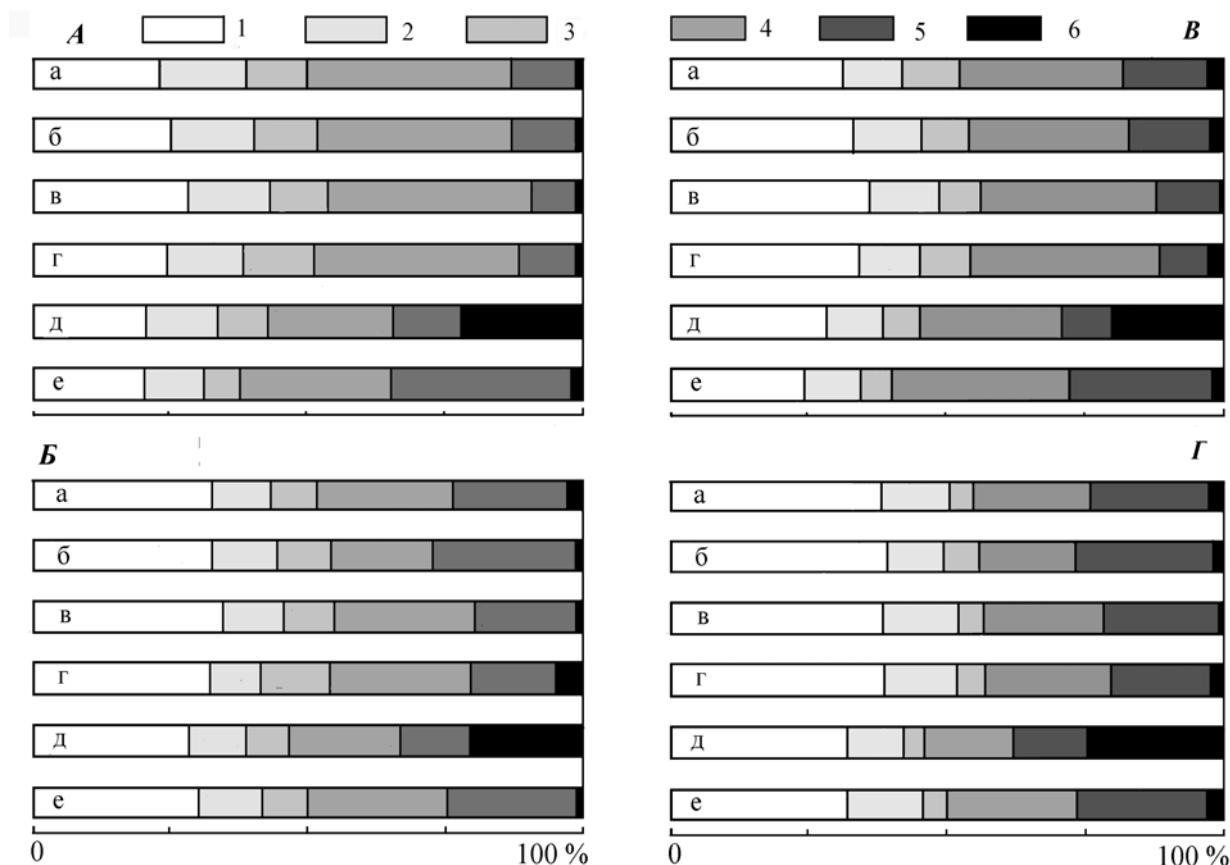


Рис. 3.6. Распределение гранулометрических фракций в водопрочных агрегатах, выделенных из слоев 4-10 см (А), 10-20 см (Б), 20-30 см (В) и слоя 35-45 см гор. АВ (Г) темно-серой лесной почвы:

ОХ – содержание фракций гранулометрических элементов, %.

Размер фракций гранулометрических элементов: 1 – < 0,001 мм; 2 – 0,001-0,005 мм; 3 – 0,005-0,01 мм; 4 – 0,01-0,05 мм; 5 – 0,05-0,25 мм; 6 – 0,25-1 мм.

Размер агрегатов: а – > 3 мм; б – 3-2 мм; в – 2-1 мм; г-1-0,5 мм; д – 0,5-0,25 мм; е – < 0,25 мм.

Общая картина распределения гумуса в ВПА, выделенных из верхней части гор. А1 целинного аналога, удовлетворительно вписывается в рамки первой модели сепарации агрегатов (Брешковский, Брешковская, 1973). Значение показателя устойчиво и закономерно уменьшается от собственно ВПА к фракциям «осколков», по мере уменьшения их размера (рис. 3.7. А, Б). Подобное явление наблюдалось в гумусовом горизонте различных целинных почв и другими исследователями, причем как под лесной, так и под луговой растительностью (Калиновский с соавт., 1980; Пестряков с соавт., 1980; Elliott, 1986; Gupta, Germida, 1988; Cambardella, Elliott, 1993).

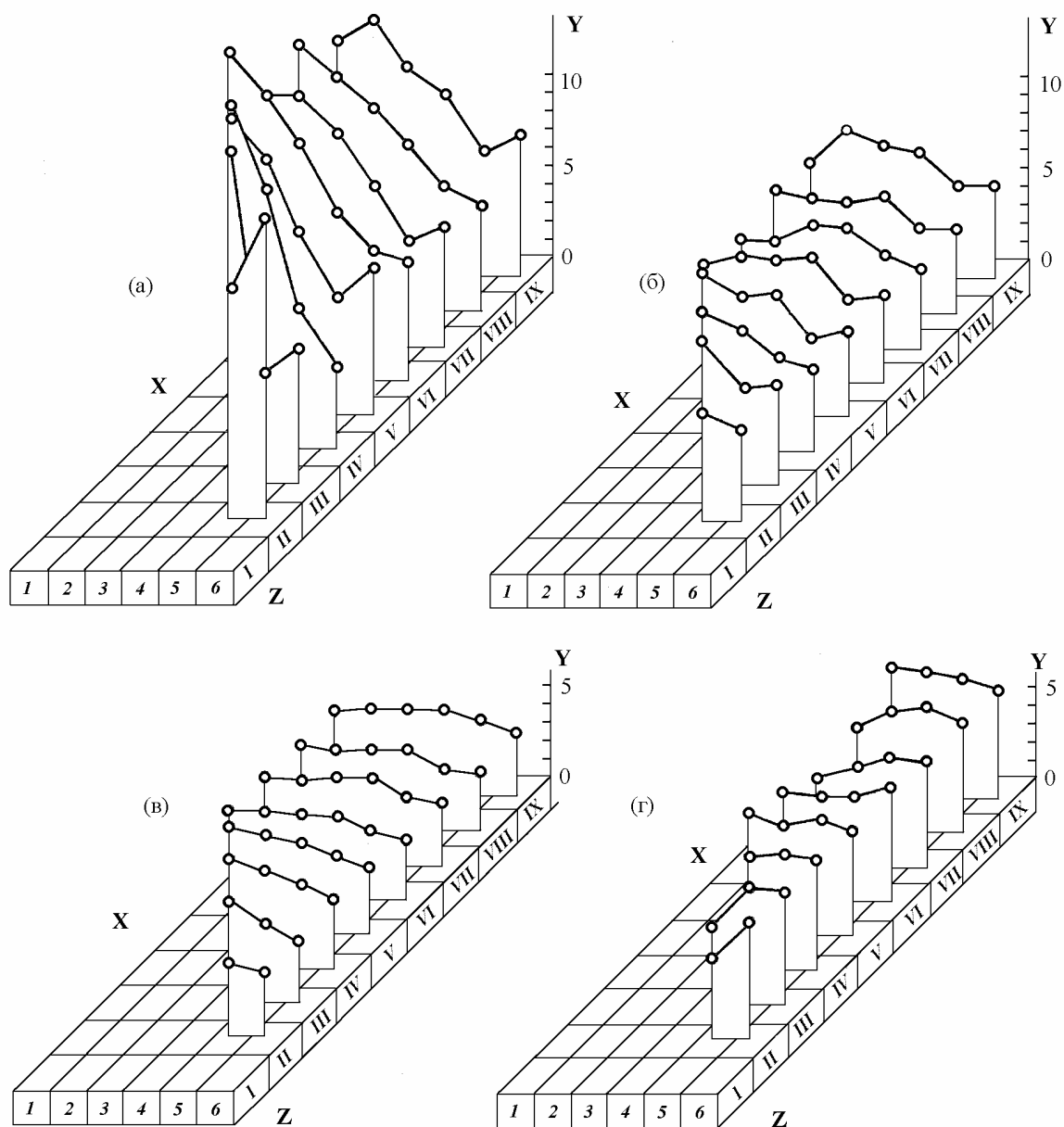


Рис. 3.7. Содержание гумуса в водопрочных агрегатах, выделенных по Хану из слоев 4-10 см (а), 10-20 см (б), 20-30 см (в) гор. А1 целинной темно-серой лесной почвы и из гор. Апах (0-30 см) ее пахотного аналога (г):

OX - размер водопрочных агрегатов (1 - >3 мм, 2 - 3-2 мм, 3 - 2-1 мм, 4 - 1-0,5 мм, 5 - 0,5-0,25 мм, 6 - <0,25 мм);

OZ - размер сухих агрегатов (I - <0,25 мм, II - 0,5-0,25 мм, III - 1-0,5 мм, IV - 2-1 мм, V - 3-2 мм, VI - 5-3 мм, VII - 7-5 мм, VIII - 10-7 мм, IX - >10 мм);

OY - содержание гумуса, %;

Наличие седловины в области размера 0,5-0,25 мм, не противоречит закономерности, поскольку обусловлено разбавлением фракций ВПА песчаными гранулометрическими элементами, удерживаемыми на сите с размером отверстий 0,25 мм при процедуре мокрого просеивания. В нижней части гор. А1 и в пахотном горизонте обрабатываемого аналога эта

тенденция не выражена (рис. 3.7. В, Г), поэтому сфокусируем внимание на ВПА из слоя 4-10 см, где содержание гумуса уменьшается в направлении от ВПА размером >3 мм к микроагрегатам размером $<0,25$ мм более чем в два раза.

3.2.2 Фракционный состав органических компонентов водопрочных агрегатов в верхней части гумусового профиля

Кривые изменения содержания гумуса в зависимости от размера агрегатов определенно связаны с кривыми распределения агрегатов по размерам – для слоя 4-10 см характерно абсолютное (около 50 %) преобладание фракции собственно ВПА (рис. 3.5.А). Участие органических веществ в образовании макроагрегатов может подразумевать и скрепление небольших агрегатов посредством разного рода органических остатков и агрегацию, обусловленную уже гумифицированными компонентами (*Tisdall, Oades, 1982; Oades, 1984; Swift, 1991; Waters, Oades, 1991; Jastrow, Miller, 1991; Tisdall, 1996; Amezketa, 1999*). Резкое изменение содержания гумуса на фоне полностью подобного гранулометрического состава во фракциях ВПА $>0,5$ мм заставляет сразу же исходить из доминирующей роли органических остатков в формировании макроагрегатов, способных противостоять размывающему действию воды.

Наличие разного рода растительных остатков, не утративших анатомического строения, в ВПА из слоя 4-10 см подтверждается микроскопически после их разрушения путем пропитывания 1 моль/л NaCl с последующей водной обработкой на крупнопористых стеклянных фильтрах (рис. 3.8). В крупных фракциях ВПА из слоя 20-30 см растительные остатки под бинокуляром не наблюдались.

Фракционирование проводили при использовании ступенчатого градиента концентраций. Для элюентной системы LiCl-LiOH программа анализа включала последовательное элюирование образца почвы в колонке 0,1 моль/л HCl (40 мин), нейтральным раствором 8 моль/л LiCl (5 мин), и затем щелочными растворами 4, 2, 1 и 0,2 моль/л LiCl в 0,2 моль/л LiOH (по 40 мин). Выход фракций оценивали по оптической плотности. Для элюентной системы Li₂SO₄-LiOH протонирование образца в колонке проводили 0,05 моль/л H₂SO₄ (40 мин), затем элюировали нейтральный раствор 3 моль/л Li₂SO₄ (5 мин) и щелочные растворы 3 и 0,2 моль/л Li₂SO₄ в 0,2 моль/л LiOH (по 40 мин) и, наконец, 0,2 моль/л LiOH (40 мин). Выход фракций оценивали и по оптической плотности элюатов, и по содержанию в них углерода. Сразу следует оговориться, что сравнение данных по выходу фракций, выраженных в % от общего выхода, является полностью корректным для всех размеров ВПА, то есть, включая агрегаты $<0,5$ мм.

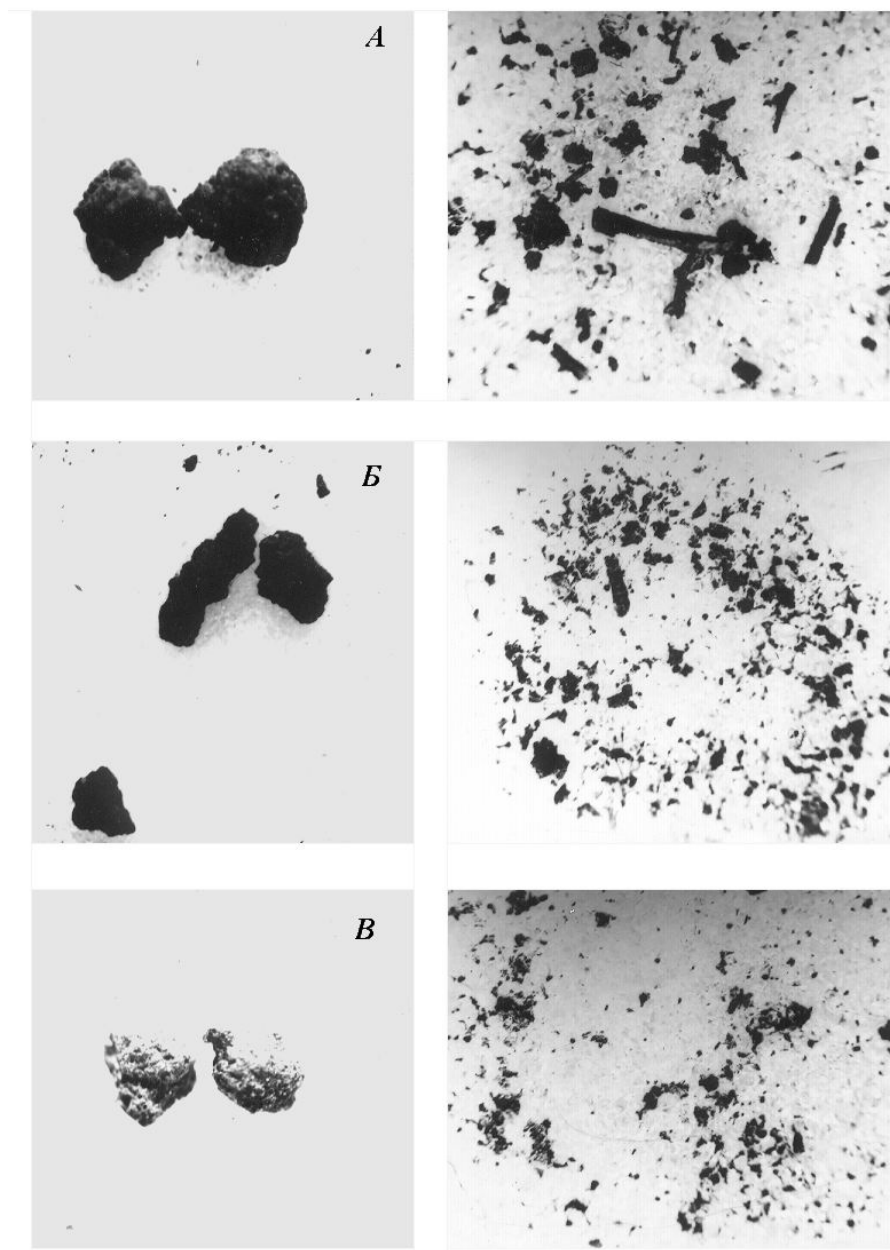


Рис. 3.8. Водопрочные агрегаты размером >3 мм (*A*), 3-2 мм (*B*) и 2-1 мм (*B*), выделенные из сухих отдельностей размером 7-5 мм слоя 4-10 см горизонта А1 темно-серой лесной почвы: слева - исходные агрегаты (бинокуляр, увеличение $\times 2$); справа - остатки агрегатов разрушенных водой на подложке из крупнопористого стекла после их предварительного насыщения 1 моль/л NaCl (увеличение $\times 4$)

Уменьшение размера ВПА в слое 4-10 см сопровождается закономерным изменением фракционного состава (по относительному выходу фракций), выражающимся в понижении доли наиболее гидрофильных и низкомолекулярных и увеличении доли менее гидрофильных и более высокомолекулярных компонентов. Тенденция четко прослеживается как в каждой серии (рис. 3.9), так и во всех сериях водопрочных агрегатов в среднем (рис.3.10).

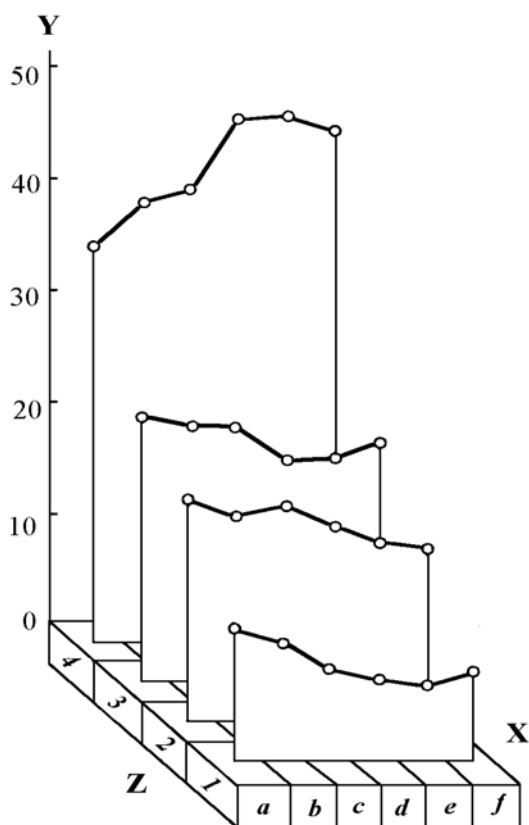


Рис. 3.9. Фракционный состав органических компонентов водопрочных агрегатов, выделенных из сухих отдельных частей размером 7-5 мм слоя 4-10 см гор. А1 целинной темно-серой лесной почвы:

OX – размер водопрочных агрегатов (a - > 3 мм, b – 3-2 мм, c – 2-1 мм, d – 1-0,5 мм, e – 0,5-0,25 мм, f - < 0,25 мм);
 OZ – концентрация LiCl в 0,2 моль/л LiOH (1 – 4 моль/л, 2 – 2 моль/л, 3 – 1 моль/л, 4 – 0,2 моль/л);
 OY – выход фракций, % от общего

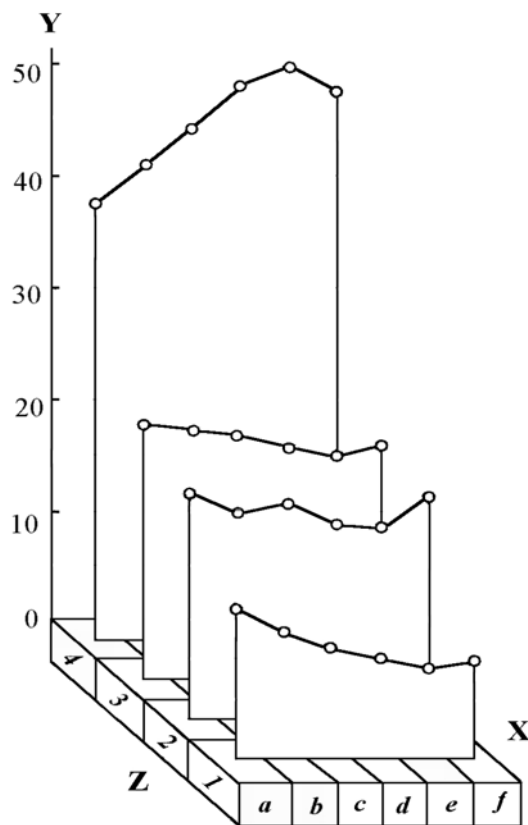


Рис. 3.10. Фракционный состав органических компонентов водопрочных агрегатов, выделенных из сухих отдельных частей размером > 3 мм слоя 4-10 см гор. А1 целинной темно-серой лесной почвы (средние данные):

OX – размер водопрочных агрегатов (a - > 3 мм, b – 3-2 мм, c – 2-1 мм, d – 1-0,5 мм, e – 0,5-0,25 мм, f - < 0,25 мм);
 OZ – концентрация LiCl в 0,2 моль/л LiOH (1 – 4 моль/л, 2 – 2 моль/л, 3 – 1 моль/л, 4 – 0,2 моль/л);
 OY – выход фракций, % от общего

Объяснить обнаруженное явление можно было бы наличием в ВПА органических остатков разной степени разложения. Увеличение выхода наиболее гидрофильных и низкомолекулярных компонентов с увеличением размеров водопрочных отдельных частей в этом случае будет связано с экстракцией слабогумифицированных компонентов непосредственно из органических остатков. С другой стороны совершенно очевидно, что если бы они присутствовали в значительных количествах, то полнота экстракции органических компонентов из агрегатов слоя 4-10 см была бы заметно ниже, чем из слоя 20-30 см. Точнее говоря, внося заметный вклад в общее содержание гумуса, они в то же время делали бы существенно меньший

вклад в общее количество экстрагированных ГВ. Этого, однако, не наблюдается при сравнении кривых по содержанию гумуса и общему выходу органических компонентов из агрегатов (рис. 3.11).

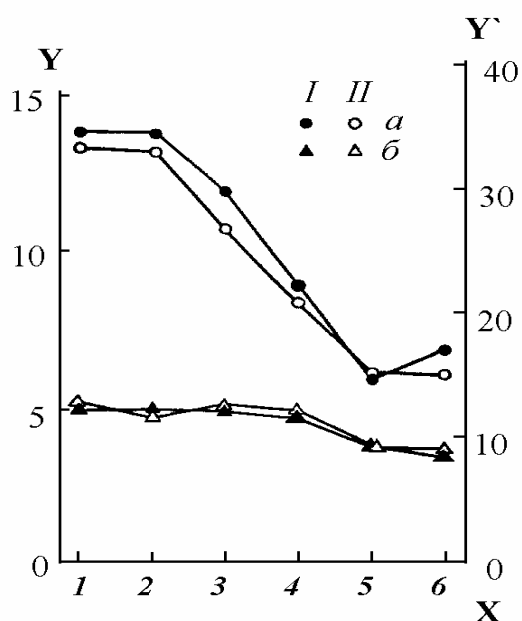


Рис. 3.11. Содержание гумуса (I) и суммарный выход экстрагируемых органических компонентов (в системе $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-LiOH}$) (II) в водопрочных агрегатах, выделенных из сухих отдельностей размером 7-5 мм слоев 4-10 см (а) и 20-30 см (б) гор. А1 темно-серой лесной почвы:

ОХ – размер водопрочных агрегатов (1 > 3 мм, 2 – 3-2 мм, 3 – 2-1 мм, 4 – 1-0,5 мм, 5 – 0,5-0,25 мм, 6 - < 0,25 мм);

ОУ – содержание гумуса, %;

ОУ' – содержание углерода во фракциях органических компонентов водопрочных агрегатов, мг С/г почвы

денсиметрических фракциях вполне могут рассматриваться в качестве прямых экспериментальных свидетельств присутствия в ВПА органических остатков и «новообразованных ГВ». В свою очередь, применение разработанной методики к препаратам твердых фаз ВПА, различающимся по удельной плотности, позволяет провести параллели между результатами анализа фракционного состава ГВ и результатами денсиметрического фракционирования органо-минеральных компонентов.

Эксперименты были проведены с агрегатами, выделенными по методу Саввинова. Денсиметрическое фракционирование образцов ВПА проводили в бромформ-этанольных смесях различной плотности (Шаймухаметов с соавт. 1984). Контроль по плотности проводился с помощью стандартного набора ареометров. Очистку и абсолютирование органиче-

Похоже, что в водопрочных отдельностях, помимо грубых растительных остатков, присутствуют и ближайшие продукты их разложения и трансформации – слабогумифицированные компоненты, определяемые в литературе как новообразованные ГВ. Однако для уверенной интерпретации результатов фракционного растворения органических компонентов ВПА верхней части гумусо-аккумулятивного горизонта необходимы более строгие подтверждения этого предположения.

Органо-минеральные компоненты почв могут быть разделены физическими методами, это направление хорошо разработано и интенсивно развивается (Тимова, Козум, 1991; Тимова с соавт., 1995; Ванюшина, Травникова, 2003; Christensen, 1992). В настоящее время результаты распределения твердых фаз ВПА по удельной плотности вместе с данными по распределению $\text{C}_{\text{орг}}$ в

ских жидкостей проводили общепринятыми способами (*Вайсбергер с соавт., 1958*).

Разделение твердых фаз ВПА проводили следующей последовательностью операций. Навеску почвы (4 г) помещали в полиэтиленовую центрифужную пробирку и заливали 5 см³ тяжелой жидкости наименьшей плотности (1,8 г/см³). После предварительного перемешивания, диспергировали ультразвуком на установке УЗДН-2Т при частоте 22 КГц в течение 1 мин, пользуясь трубчатым излучателем, и затем центрифугировали в течение 10 мин (2000 г). Компоненты, имеющие плотность <1,8 г/см³ образовывали на поверхности супернатанта плотный темноокрашенный слой, который переносили в приемную колбу. По завершении выделения фракции с плотностью <1,8 г/см³ остаток почвы в пробирке заливали жидкостью со следующим значением плотности (2,0 г/см³) и дальнейшую обработку проводили аналогично. Для исчерпывающего выделения фракций обработку повторяли неоднократно (в некоторых случаях до 8-10 раз); взмучивание осадка в каждой последующей порции рабочей смеси проводили с помощью ультразвука (1 мин). После дополнительной очистки в делительных воронках фракции выпаривали на роторном испарителе под вакуумом, досушивали, количественно переносили в полиэтиленовые центрифужные пробирки (10 см³) и трижды промывали этиловым спиртом с последующим центрифугированием. Затем фракции переносили на часовые стекла, выпаривали, отделяли, взвешивали и гомогенизировали растиранием.

Таблица 3.3

Распределение твердых фаз ВПА из горизонта А1 темно-серой лесной почвы по удельной плотности, % от массы

Размер ВПА, мм	Удельная плотность фракций, г/см ³		
	<1,8	1,8-2,0	>2,0
<i>В слое 4-10 см .</i>			
3-2	20,6	23,3	56,1
2-1	18,3	20,7	61,0
1-0,5	13,6	17,0	69,4
0,5-0,25	7,2	11,0	81,8
<i>В слое 10-20 см</i>			
3-2	7,9	15,2	76,9
2-1	6,8	15,2	78,1
1-0,5	5,3	13,9	80,8
0,5-0,25	2,9	12,0	85,1

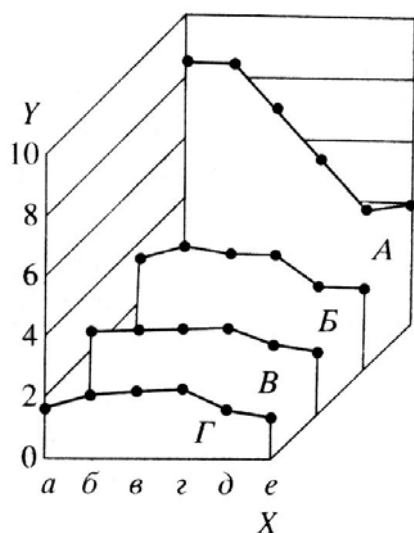


Рис. 3.12. Содержание $C_{\text{орг}}$ в водопрочных агрегатах, выделенных по Саввинову, из слоев 4-10 см (А), 10-20 см (Б), 20-30 см (В) гор. А1 и слоя 35-45 см (Г) гор. АВ темно-серой лесной почвы:

ОХ - размер агрегатов, мм (а - > 3; б - 3-2; в - 2-1; г - 1-0,5; д - 0,5-0,25; е - < 0,25);

ОУ - $C_{\text{орг}}$, %

Анализ общих картин распределения твердых фаз в составе ВПА по удельной плотности (табл. 3.3) показывает, что доля наиболее легкой фракции (<1,8 г/см³) к слою 10-20 см уменьшается примерно в 2 раза. Содержание твердых фаз с удельной плотностью 1,8-2,0 г/см³ и особенно <1,8 г/см³ закономерно уменьшается с уменьшением размера ВПА как в слое 4-10 см, так и в слое 10-20 см, причем особенно резко в первом случае, что, в общем, соответствует тенденции в изменении содержания $C_{\text{орг}}$ (рис. 3.12).

Таблица 3.4.

Распределение органического углерода в денсиметрических фракциях водопрочных агрегатов из гор. А1 темно-серой лесной почвы

.Размер ВПА, мм	Удельная плотность фракций, г/см ³		
	<1,8	1,8-2,0	>2,0
<i>в слое 4-10 см</i>			
3-2	19,5 ^{*)} (45 ^{**)}	13,6 (35)	4,0 (20)
2-1	20,9 (40)	13,9 (33)	3,6 (27)
1-0,5	23,3 (38)	12,8 (31)	3,5 (29)
0,5-0,25	25,4 (36)	14,7 (31)	3,2 (33)
<i>в слое 10-20 см</i>			
3-2	23,0 (29)	13,6 (37)	4,6 (34)
2-1	25,0 (25)	13,4 (37)	4,8 (40)
1-0,5	25,8 (20)	15,1 (37)	3,2 (43)
0,5-0,25	28,1 (16)	14,7 (37)	3,1 (47)

Примечания: *) % от массы препарата;

***) % от общего $C_{\text{орг}}$ в ВПА

По абсолютному содержанию $C_{\text{орг}}$ твердые фазы агрегатов с одинаковой удельной плотностью в слоях 4-10 см и 10-20 см достаточно однородны. Однако величина показателя для наиболее легкой фракции практически на порядок выше, чем для тяжелой (табл. 3.4). На долю компонентов с удельной плотностью $<1,8 \text{ г/см}^3$ в агрегатах размером 3-2 мм из слоев 4-10 см и 10-20 см может приходиться вплоть до 45 % и 29 % $C_{\text{орг}}$, соответственно. При расчете весового содержания гумуса принимается, что содержание в нем углерода равно 57,9%. Органические компоненты «легкой» фракции представлены по большей части относительно слабо-разложившимися органическими остатками (Шаймухаметов с соавт., 1984) и, следовательно, обуглерожены в значительно меньшей степени, чем ГВ. Если исходить из содержания углерода в целлюлозе (44,4%), то реальный вклад лёгкой фракции в общее содержание гумуса в ВПА может быть ещё выше, во всяком случае, более 50% для крупных ВПА из слоя 4-10 см.

Сравнение фракционного состава органических компонентов исходных водопрочных отдельностей с результатами анализов денсиметрических препаратов четко показывает, что содержание компонентов, переходящих в раствор при максимальной концентрации LiCl (4 моль/л) в щелочном элюенте, в последних почти вдвое выше (рис. 3.13).

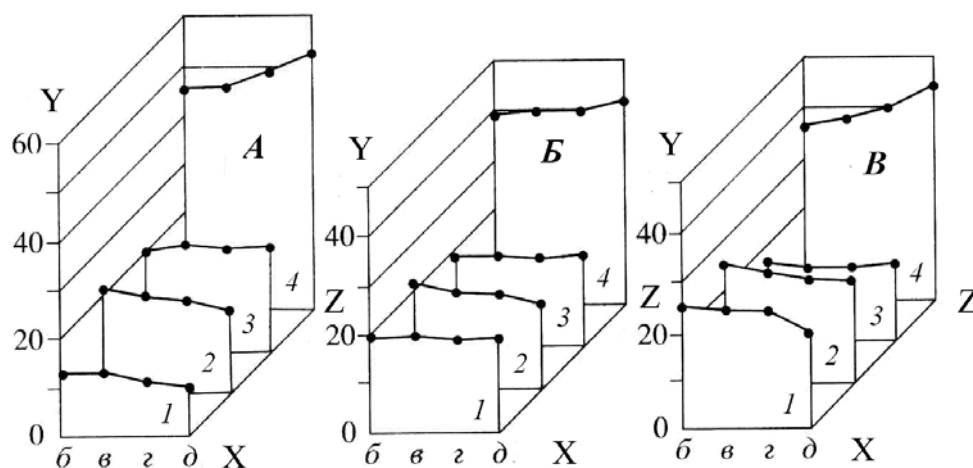


Рис. 3.13. Фракционный состав органических компонентов исходных ВПА из слоя 4-10 см горизонта А1 темно-серой лесной почвы (А) и денсиметрических препаратов плотностью $<1,8 \text{ г/см}^3$ (Б) и $2,0-1,8 \text{ г/см}^3$ (В), выделенных из них:

ОХ - размер агрегатов, мм (б - 3-2; в - 2-1; г - 1-0,5; д - 0,5-0,25);

ОZ - концентрация LiCl в щелочных элюентах, моль/л (1 - 4; 2 - 2; 3 - 1; 4 - 0,2);

ОY - выход фракций, % от общего

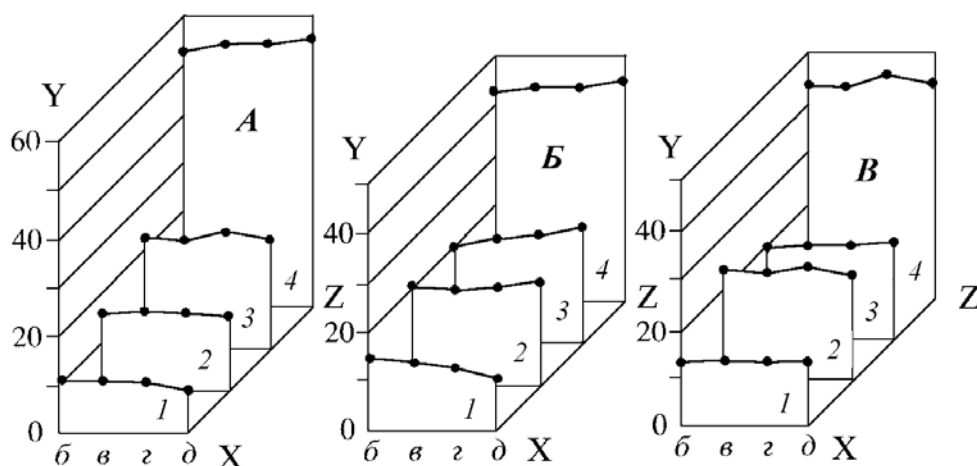


Рис. 3.14. Фракционный состав органических компонентов исходных ВПА из слоя 10-20 см горизонта А1 темно-серой лесной почвы (А) и денсиметрических препаратов плотностью $<1,8 \text{ г/см}^3$ (Б) и $2,0-1,8 \text{ г/см}^3$ (В), выделенных из них:
 ОХ - размер агрегатов, мм (б - 3-2; в - 2-1; г - 1-0,5; д - 0,5-0,25);
 ОZ - концентрация LiCl в щелочных элюентах, моль/л (1 - 4; 2 - 2; 3 - 1; 4 - 0,2);
 ОY - выход фракций, % от общего

Таким образом, повышенное содержание более гидрофильных и низкомолекулярных компонентов в составе ВПА из слоя 4-10 см, равно как и повышенное содержание в них $S_{\text{орг}}$, обусловлено наличием органо-минеральных компонентов с удельной плотностью $<1,8 \text{ г/см}^3$. С увеличением размеров агрегатов их доля возрастает. При этом возрастает содержание $S_{\text{орг}}$ в ВПА и доля наиболее гидрофильных компонентов во фракционном составе органических компонентов водопрочных отдельностей. Подобная закономерность наблюдается и в слое 10-20 см (рис. 3.14), однако из-за пониженного содержания «легкой» фракции и меньшей гидрофильности органических компонентов в ее составе эта тенденция выражена в меньшей степени.

3.2.3 Фракционный состав органических компонентов водопрочных агрегатов в нижней части гумусового профиля

Наличие артефактов во фракциях размером $<0,5 \text{ мм}$, обусловленных процедурой мокрого просеивания, допускает сравнение аналитических признаков, рассчитанных на навеску ВПА, только между первыми четырьмя фракциями (разд. 3.2.1). Тенденция к увеличению содержания гумуса с уменьшением размера агрегатов в гор. АВ если и выражена, то слабо (рис. 3.12.Г). Следовательно, если между водопрочностью размерных фракций агрегатов существуют различия и между этими различиями в во-

допрочности и органическими компонентами существуют связи, то речь может идти главным образом о характеристиках качественного состава.

В слое 20-30 см гор. А1 и в слое 35-45 см гор. АВ водопрочные отдельности размером >3 мм не представляют собой абсолютно преобладающую фракцию (рис. 3.5). Поэтому, использованная в качестве исходной основы для интерпретации результатов исследования ВПА из верхней части гумусового профиля модель сепарации агрегатов (Брешковский, Брешковская, 1973), уже не будет продуктивной.

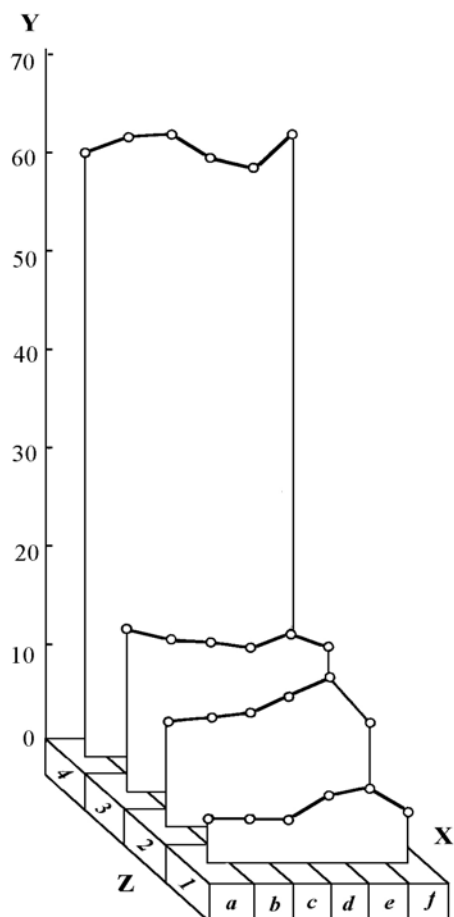


Рис. 3.15. Фракционный состав органических компонентов водопрочных агрегатов, выделенных из сухих отдельностей размером 7-5 мм слоя 20-30 см гор. А1 целинной темно-серой лесной почвы:

ОХ – размер водопрочных агрегатов (а - >3 мм, b – 3-2 мм, с – 2-1 мм, d – 1-0,5 мм, е – 0,5-0,25 мм, f - $<0,25$ мм);
 ОZ – концентрация LiCl в 0,2 моль/л LiOH (1 – 4 моль/л, 2 – 2 моль/л, 3 – 1 моль/л, 4 – 0,2 моль/л);

ОУ - выход фракций, % от общего;

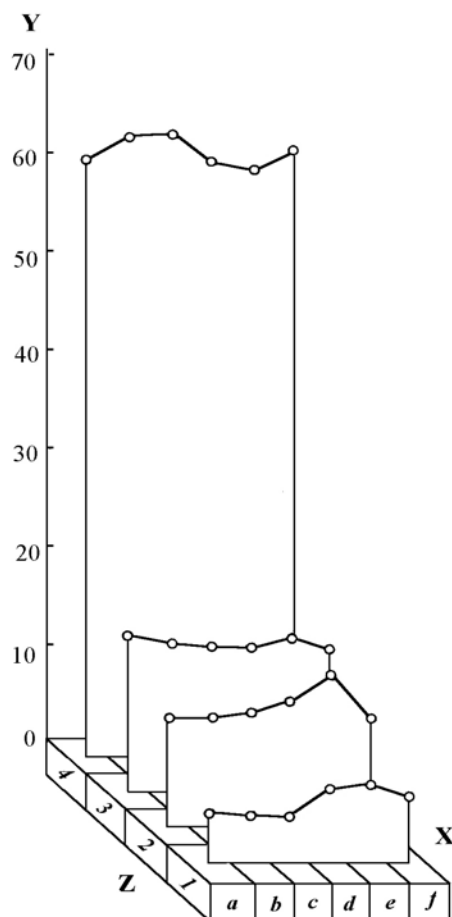


Рис. 3.16. Фракционный состав органических компонентов водопрочных агрегатов, выделенных из сухих отдельностей размером >3 мм слоя 20-30 см гор. А1 целинной темно-серой лесной почвы (средние данные):

ОХ – размер водопрочных агрегатов (а - >3 мм, b – 3-2 мм, с – 2-1 мм, d – 1-0,5 мм, е – 0,5-0,25 мм, f - $<0,25$ мм);
 ОZ – концентрация LiCl в 0,2 моль/л LiOH (1 – 4 моль/л, 2 – 2 моль/л, 3 – 1 моль/л, 4 – 0,2 моль/л);

ОУ - выход фракций, % от общего;

Фракционный состав органических компонентов ВПА, выделенных из нижней части гумусового профиля, показывает достаточно четкую зависимость от размера агрегатов, противоположную той, которая наблюдается в его верхней части. Относительное содержание компонентов, переходящих в элюирующий раствор при максимальных концентрациях в нем высаливающего агента (4 моль/л и 2 моль/л), устойчиво и закономерно увеличивается с уменьшением размеров ВПА. «Экстремальные» значения аналитического сигнала фиксируются в размерной области 0,5-0,25 мм (рис. 3.15, 3.16, 3.17).

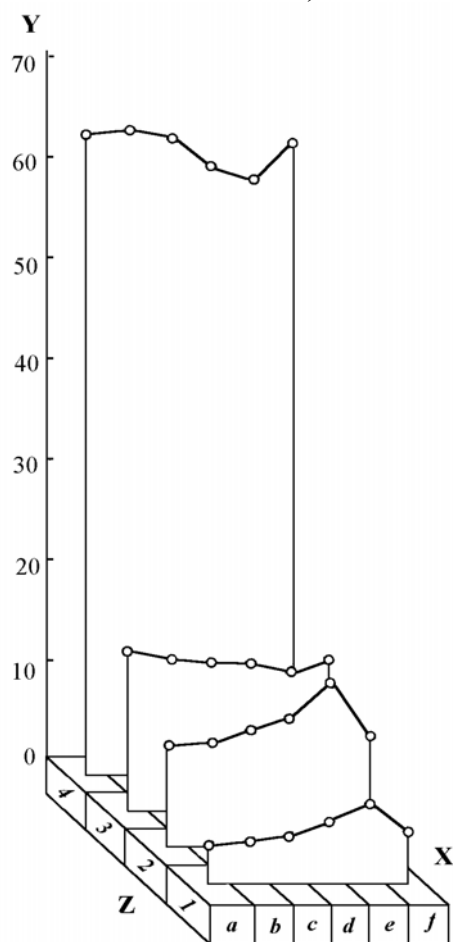


Рис. 3.17. Фракционный состав органических компонентов водопрочных агрегатов, выделенных из сухих отдельностей размером > 3 мм слоя 35-45 см гор. АВ целинной темно-серой лесной почвы (средние данные):

OX – размер водопрочных агрегатов (а - >3 мм, b – 3-2 мм, с – 2-1 мм, d – 1-0,5 мм, е – 0,5-0,25 мм, f - $<0,25$ мм);

OZ – концентрация LiCl в 0,2 моль/л LiOH (1 – 4 моль/л, 2 – 2 моль/л, 3 – 1 моль/л, 4 – 0,2 моль/л);

OY - выход фракций, % от общего;

Следовательно, стандартные условия структурно-агрегатного анализа в приложении к образцам из слоя 20-30 см гор. А1 и слоя 35-45 см гор. АВ как будто позволяют прийти к результатам, феноменологически соответствующим таким граничным условиям разделения на ситах, когда во фракции ВПА размером 0,5-0,25 мм накапливались бы водопрочные «ядра» (Шаймухаметов, 1974; Милановский, Шеин, 2002). Однако, здесь необходимо сделать несколько важных замечаний, существенно ограничивающих возможности интерпретации результатов на основе второй модели сепарации агрегатов. При исследовании ВПА из верхней части гумусового профиля была вполне реализована возможность определения статуса почвенного макроагрегата (через категорию водопрочности) путем определения содержания и состава органических компонентов в водопрочных отдельностях (Шинкарев с соавт., 1995; Шинкарев, Перепелкина, 1997; Шинкарев с соавт., 1999б). Это в значительной степени облегчалось тем обстоятельством, что прямая зависимость между наличием в почве органических остатков растительного, животного и микробного происхождения различной степени минерали-

зации и стабилизацией водопрочной макроструктуры воспринималась как достаточно очевидная, поскольку уже была показана экспериментально для других почв (*Tisdall, Oades, 1982; Oades, 1984; Elliott, 1986; Gupta, Germida, 1988; Waters, Oades, 1991; Cambardella, Elliott, 1993*). Поэтому, причинно-следственная связь органические остатки → водопрочная макроструктура определена корректно, так же как и связь, органические остатки → особенности фракционного состава органических компонентов, даже, несмотря на то, что характер этих отношений может быть чрезвычайно сложным.

Совсем не обязательно, однако, чтобы отсюда вытекали строгие отношения необходимости между особенностями фракционного состава и образованием ВПА, даже если дело касается одного и того же слоя горизонта. Весьма произвольными будут и выводы, «вытекающие» из формального сравнения между собой характеристик фракционного состава органических компонентов размерных фракций ВПА из верхней и нижней частей гумусового профиля.

Например, анализ результатов фракционирования органических компонентов в ВПА из слоя 20-30 см с позиций второй модели сепарации агрегатов привел бы к заключению, что наиболее оптимален такой фракционный состав, в котором максимальна доля более гидрофильных и менее высокомолекулярных и минимальна доля более гидрофобных и более высокомолекулярных компонентов. Этот вывод был бы сделан на том основании, что именно такими параметрами характеризуются растворимые компоненты наиболее водопрочных «ядер» - фракции ВПА размером 0,5-0,25 мм (рис. 3.15, 3.16).

Однако, анализируя с тех же позиций результаты фракционного растворения для агрегатов из слоя 4-10 см (рис. 3.9, 3.10), мы вынуждены будем прийти к прямо противоположному заключению о ведущей роли в образовании ВПА наиболее гидрофобных компонентов, что формально может рассматриваться как экспериментальное подтверждение концепции, которую в ряде новейших работ (*Милановский, 2000; Милановский, Шейн, 2002; Шейн, Милановский, 2003*) предлагают как универсальную.

Чтобы не впасть в противоречие, придется допустить, что в верхней и нижней частях гумусового профиля реализуются различные механизмы образования водопрочных макроагрегатов. В любом случае, вниз по профилю на фоне уменьшения содержания гумуса должна возрастать роль в агрегации тонкодисперсных минеральных компонентов, тем более, что в том же направлении увеличивается и содержание ила в ВПА размером от >3 мм до 0,5 мм (рис. 3.6).

Последнее определенно связано с периодическим сквозным промачиванием профиля, характерным для почв под лесом, поскольку гравитационное перемещение почвенных растворов часто дополняется транспор-

том органо-минеральных дисперсий^{*}. Известно, что поровое пространство почвы неравноценно по инфильтрационным характеристикам. В хорошо оструктуренных почвах гравитационное передвижение воды осуществляется, главным образом, через межагрегатные промежутки (*Най, Тинкер, 1980*). Области аккумуляции тонкодисперсных органо-минеральных частиц в иллювиальной толще ограничены преимущественно поверхностью структурных отдельностей и, отчасти, достаточно крупными внутриагрегатными порами, о чем свидетельствуют уже простые морфологические наблюдения (*Розов, 1964*). В этом случае можно ожидать, что вклад признака связанного с аккумуляцией транзитного органо-минерального дисперсного материала будет расти с уменьшением размера ВПА. С учетом примеси песка во фракциях агрегатов <0,5 мм максимум должен приходиться на размерную фракцию 1- 0,5 мм. Особенности фракционного состава органических компонентов ВПА нижней части гумусового профиля, следовательно, могут быть связаны с особенностями аккумуляции органо-минеральных дисперсий.

Однако для уверенной интерпретации результатов фракционного растворения с этой точки зрения необходима информация о минералогическом составе тонкодисперсных компонентов почвенных образцов и ВПА (*Шинкарев с соавт., 1995; Кринари с соавт., 2003а; 2003б*). Сразу заметим, что сравнение качественных и количественных характеристик минералогического состава илистой фракции ВПА является вполне корректным для всех размеров агрегатов.

3.2.4 Минералогический состав илистой фракции водопрочных агрегатов

Минералогический состав определяли рентгеновской дифрактометрией (*Франк-Каменецкий с соавт., 1983*) на ориентированных препаратах (см. разд. 1.2.3). Для более детальной структурной типизации присутствующих фаз, использовался метод сканирования обратного пространства текстур (*Звягин, Кринари, 1989*). Он основан на способности глинистых частиц, имеющих форму пластин, ориентироваться вдоль плоскости подложки, образуя аксиальную текстуру. Узлы обратной решетки в ней представляют собой дуги, локализованные вдоль прямых, параллельных оси текстуры - кристаллографической оси c^* , в нашем случае. Совокупность

^{*} Полной определенности с использованием термина «лессиваж» в настоящее время нет (*Фундаментальные физические ...*, 2003). Поэтому мы избегаем его использования.

узлов-дуг, различающихся только индексом L , лежит на одной прямой и относится к одной определенной кристаллографической зоне. Расстояние в обратном пространстве от оси текстуры до этой прямой есть координата зоны V_{hk} с размерностью Å^{-1} . Так как симметрия слоёв псевдогексагональна, значение V_{11} близко V_{02} и т.д. Поэтому в обратном пространстве зоны группируются попарно. Наибольший практический интерес представляют зоны 11L-02L, 13L-20L и зона \mathbf{b}^* в области рефлекса 060. При регистрации спектра обратное пространство объекта сканируется вдоль определенного направления «X», проходящего через область локализации узлов выбранной зоны. При этом ее рефлексы усиливаются, а все другие отражения в значительной мере гасятся, что обеспечивает высокую информативность картин небазальной дифракции.

Использовался двухприводный автоматический дифрактометр с квазипараллельной геометрией пучка, обеспечивающий съёмку ориентированных препаратов «на просвет». Оптимальные значения V_{hk} составляли: $0,2225 \text{ Å}^{-1}$ для зоны 11L-02L и $0,3720 \text{ Å}^{-1}$ для зоны 13L-20L. Шаг сканирования задавался равным $0,001 \text{ Å}^{-1}$. Величина межплоскостного расстояния d_{hkl} в Å , для дифракционного максимума с абсциссой «X» в зоне с координатой «B» определяется в данном случае соотношением:

$$d_{hkl} = 1/(B^2 + X^2)^{1/2} \quad (3.1)$$

Материнским для изученной почвы был алевроит казанского яруса пермской системы ($P_2kz_2^1$), сформировавшийся при аридном литогенезе в условиях слабо опреснённого морского бассейна, что подтверждается преобладанием в его достаточно простой по составу глинистой компоненте смешанослойных фаз иллит-сметтит при полном отсутствии собственно смектита (*Стратотипы и...*, 1998). Так как породы казанского яруса образовались в условиях аридного литогенеза, минеральный облик глинистой компоненты формировался из метастабильного материала в самом бассейне седиментации. Полное отсутствие катагенеза априорно обеспечивало его высокую мобильность и в любых процессах педогенеза.

Гомогенный минеральный состав исходной породы, ввиду отсутствия в регионе мезозойских кор выветривания, сохранился без каких-либо существенных изменений. Поэтому минеральный состав ила образцов гор. ВС и материнской породы со следами седиментационной слоистости почти идентичен (рис. 3.18, 3.19.). Присутствие четвертичного материала, который мог бы создавать различия минерального состава почвенных горизонтов кроме процессов педогенеза, уверенно диагностируется в условиях Татарстана по малым примесям амфиболов и слабо деградированных триоктаэдрических слюдов, которых в данном случае нет. Полное отсутствие иных источников минералов, кроме пермского алевролита, так же под-

тверждается данными валового рентген-флуоресцентного анализа (*Приложение б*). Вариации содержания инертного в процессах педогенеза титана практически не зависят от глубины, в то время как концентрации Al и Fe изменяются вполне закономерно.

Исходный материал никогда не подвергался размыву или переотложению водными потоками и никаких видимых литологических границ между пермской породой и гор. С современной почвы нет*. Процессы выветривания, более интенсивные в четвертичное время, не привели к серьёзным изменениям минерального состава верхнепермской толщи в пределах всего Западного Татарстана, за исключением собственно делювиально-пролювиальных образований. В данном случае имели место лишь небольшие склоновые смещения первичного материала, снивелировавшие плохо выраженную слоистость пород и их слабое ожелезнение.

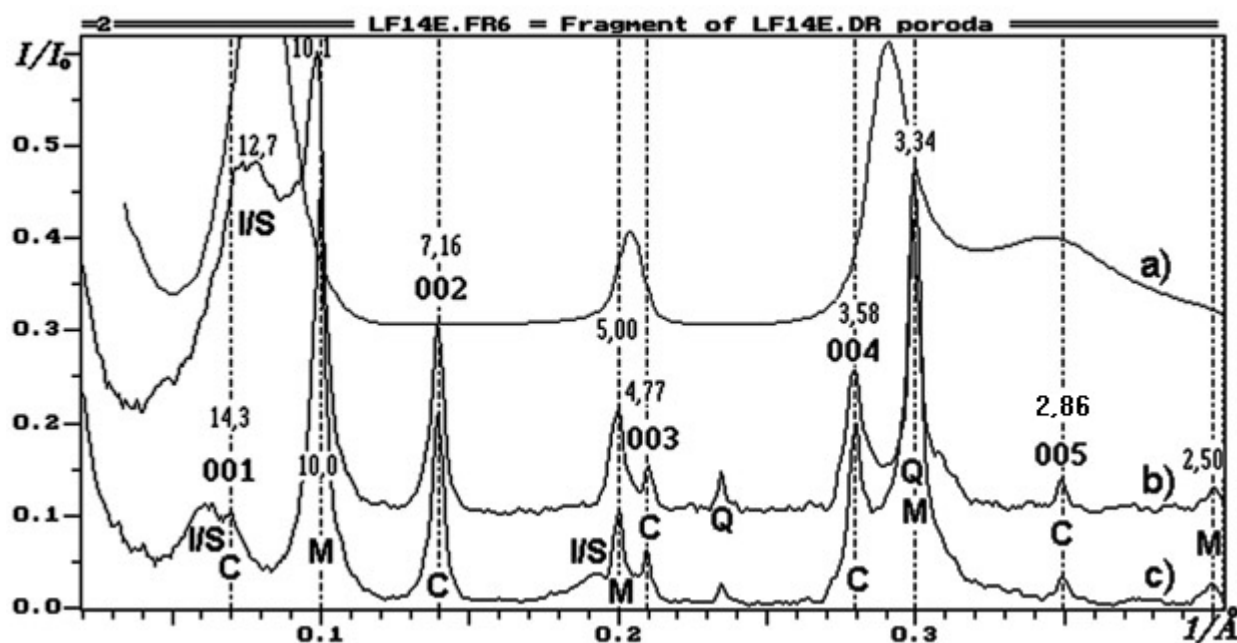


Рис. 3.18. Дифракционные спектры базальных отражений илистой фракции образца почвообразующей породы: б) – воздушно-сухой, в) – этиленгликоль. Обозначения: М – слюда, С – хлорит, I/S – смешанослойные фазы иллит-сметтит, Q - кварц. Теоретический дифракционный спектр неупорядочено смешанослойной фазы иллит-ди-вермикулит (а) рассчитан для параметров: 60% иллитовых пакетов, фактор упорядоченности $R = 0$, формульных единиц Fe^{3+} в слюде – 1, в вермикулите – 0,5; K^{1+} в слюде – 1. Пунктиром даны положения целочисленной серии 00L рефлексов хлорита и слюды.

* В почвоведении часто все покровные суглинки именуется как делювий, независимо от наличия чёткой нижней границы. В литологически строгом смысле, как обозначение породы, не претерпевшей перемыва и переотложения водными потоками и, как следствие, осадочной дифференциации вещества, правильнее было бы использовать термин «элювий». Во избежание разночтений мы не используем в тексте оба эти термина.

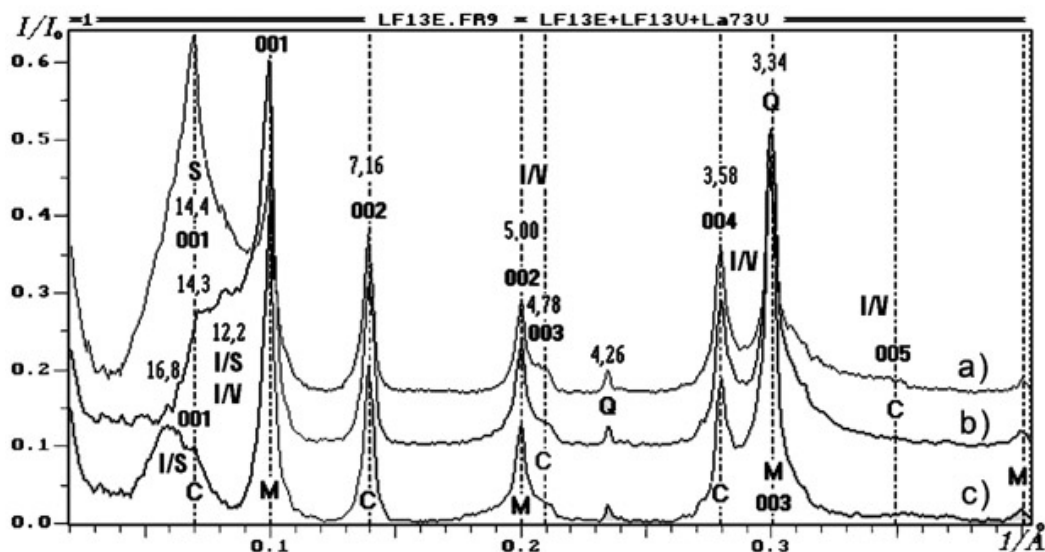


Рис. 3.19. Дифракционные спектры базальных отражений илистой фракции образцов: а) – ВПА 1 – 0,5 мм слоя 20 – 30 см гор. А1, воздушно-сухой; гор. ВС: б) – воздушно-сухой, в) – этиленгликоль. Обозначения: М – слюда, С – хлорит, S – смектит, Q – кварц, I/S – смешанослойные фазы иллит-смектит, I/V – фазы, содержащие пакеты не разбухающего в этиленгликоле вермикулита; пунктиром даны положения целочисленной серии 00L рефлексов хлорита и слюды.

Глинистая компонента материнской породы представлена слюдами, Fe-Mg хлоритом и неупорядоченно смешанослойными фазами иллит-смектит (рис. 3.18). На рис. 3.19 приведены спектры отражений 00L илистой фракции гор. ВС, - два нижних спектра в природном состоянии и при насыщении этиленгликолем. Оба объекта очень близки по минеральному составу. Различия сводятся к появлению в гор. ВС среди смешанослойных фаз и плохо разбухающей в этиленгликоле составляющей типа иллит-вермикулит диоктаэдрический. Это привело к перекрытию рефлексов 003 и 005 хлорита, что подтверждается теоретическим спектром полностью разупорядоченной ($R = 0$) двухкомпонентной фазы иллит-вермикулит-ди (0,4/0,6), приведённой на рис. 3.18.

На рис. 3.19 для сравнения приведён спектр ила ВПА размером 1-0,5 мм из нижней части гор. А1. В слое 20-30 см именно для агрегатов этой размерной области на разностном спектре наблюдается рефлекс собственно смектита, то есть появляется смектит как отдельная минеральная фаза, фактически отсутствующая в гор. ВС и материнской породе. Отличается и форма дифракционной кривой от смешанослойных фаз, что диктует необходимость более детального изучения структурного облика всех минералов из ряда слюда-смектит. На рис. 3.20 приведены спектры ска-

нирования чувствительной к любой трёхмерной неупорядоченности слоёв зоны 11L-02L для валовых образцов из гор. В1 (48-58 см) и А1 (4–10 см). На них видны отражения двух генетически различных политипов слюд: высокотемпературного, явно аллотигенного мусковита $2M_1$ и примеси аутигенного политипа $1M$. Содержание иллита $1M$ существенно только в гор. В1, в гор. А1 он практически отсутствует.

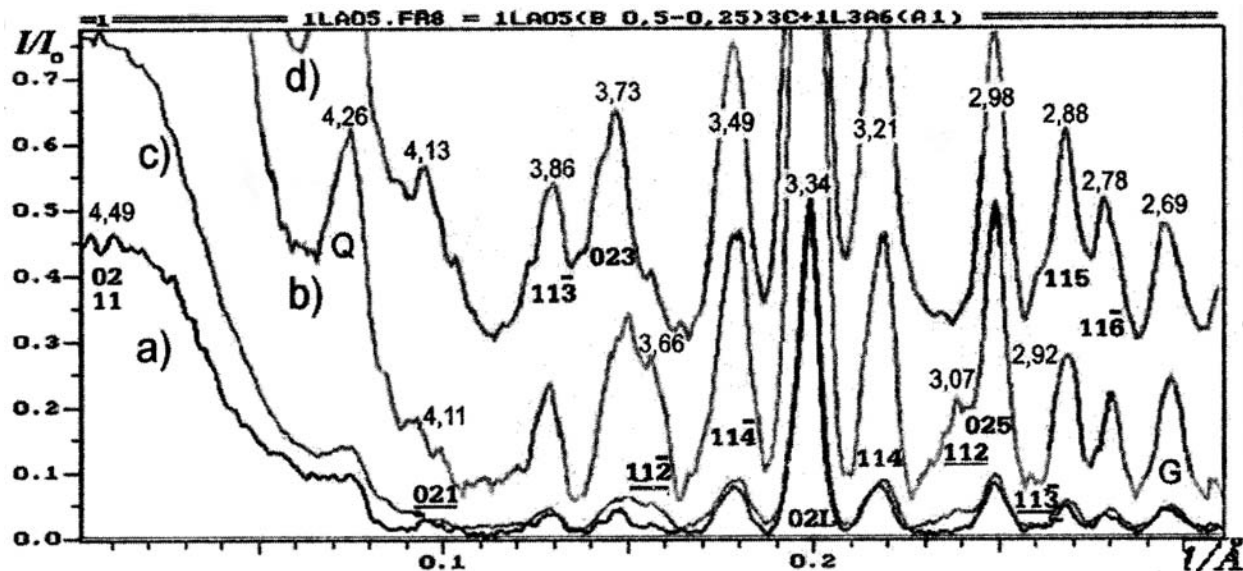


Рис. 3.20. Дифракционная картина сканирования зоны 11L-02L образцов ВПА 0,5-0,25 мм из гор. В1 (а, б), и гор. А1 – слой 4-10 см (с, д). Символы отражений слюд политипа $1M$ подчеркнуты, символы остальных отражений принадлежат мусковиту политипа $2M_1$; Q – кварц, G – гётит.

Рис. 3.21 демонстрирует спектр сканирования инвариантной к регулярным дефектам зоны 13L-20L (*Drits, Tchoubar, 1990*) образца из гор. В1. Интенсивности рефлексов Fe-иллита, отвечающего политипу $1M_d$ и, очевидно, образовавшегося ранее по смектиту (*Дриц, Коссовская, 1990*) с заселением, как у смектитов, не только цис-, но и транс-октаэдров (*Drits, Tchoubar, 1990*), соизмеримы в этой зоне с рефлексами мусковита. Следовательно, в верхней части гор. А1 действительно идёт отрицательная трансформация слюд $1M-1M_d$ политипов, преимущественно образовавшихся по смектиту, что предопределяет их высокую реакционную способность. Рис. 3.21 фиксирует небольшую примесь каолинита, которого нет и не может быть во всей верхнепермской осадочной толще, сформированной при аридном литогенезе. Очевидно, он образован в результате почвенной каолинитизации полевых шпатов

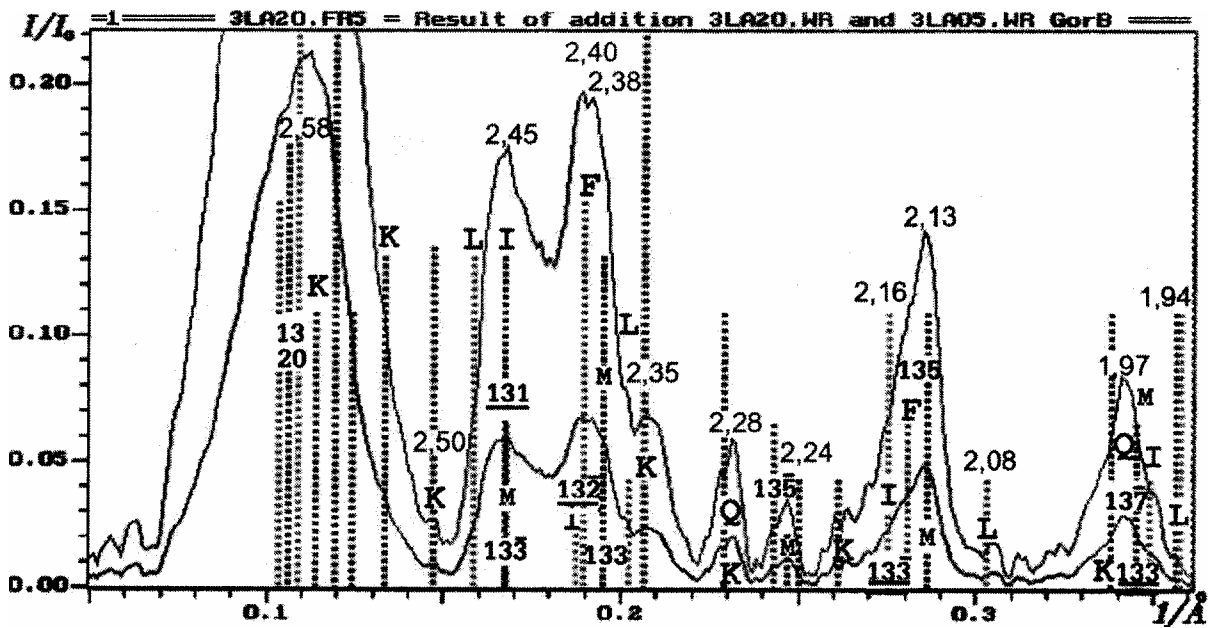


Рис. 3.21. Дифракционный спектр сканирования зоны 13L-20L образца ВПА гор. В1. Символы отражений слюд поли типа 1M-1M_d подчеркнуты. Отражения: М - мусковит поли типа 2M₁; F - феррииллит, I – иллит, К – каолинит. Штрих - диаграммы отвечают интенсивностям и положениям рефлексов эталонов

Итак, наибольшей интенсивностью отрицательной трансформации вторичных слюд и смешанослойных фаз с высоким содержанием слюдяных пакетов обладает слой 4–10 см, в котором диспергация частиц смешанослойных фаз превалирует над другими процессами. При этом, образующийся смектит, похоже, не фиксируется ВПА, а удаляется по мере образования. Таким образом, верхняя часть гумусового профиля в основном обеспечивает нижележащую часть профиля реакционно-способным дисперсным материалом. Напротив, в нижней части гумусового профиля преобладает абиогенная коагуляция смектита по поверхностям отдельностей или каналам фильтрации, которая превращает почву в систему блоков со смектитовыми оторочками. Появление реакционно-способных новых адсорбционных поверхностей в той части профиля, где высока биологическая активность, где находится основная масса корней и максимальна их экскреторная деятельность, неизбежно сопряжено с образованием высокодисперсных органо-минеральных адсорбционных комплексов. На этом редко акцентируют внимание, но органические компоненты почв, в том числе и ГВ, способны стимулировать не только флокуляцию глин, но и их диспергацию в зависимости от свойств органических полианионов, соотношения между такими параметрами как рН и точка нулевого заряда глины и др. (Shanmuganathan, Oades, 1983; Oades, 1984). Представляется наиболее вероятным, что образовавшийся в верхней части гумусового профиля реакционно-способный дисперсный материал в периоды форми-

рования преимущественных потоков влаги транспортировался вниз уже в органо-минеральной форме. Результаты анализа фракционного состава в ВПА нижней части гумусового профиля поэтому, могут свидетельствовать о том, что этот материал определенно обогащен гидрофильными органическими компонентами.

Методы специальной рентгенографии позволяют существенно детализовать интерпретацию результатов фракционного растворения органических компонентов в ВПА нижней части гумусового профиля, однако не делают ее полностью однозначной. Необходима еще и подробная количественная диагностика неупорядоченных смешанослойных фаз в иллитной фракции ВПА, но она не может быть сделана по объективным причинам. Проблема является весьма сложной, поэтому полезно вкратце изложить ее суть. Только заметим, кстати, что физически строгое обоснование неприменимости процедуры стандартного метода расчёта модельной дифракционной картины смешанослойных образований для объектов, где слоистые силикаты участвуют в отрицательной трансформации, пока дано лишь в монографии Храмченкова (2003), которая по целям, объектам и языку очень далека от почвоведения.

Неупорядоченно смешанослойные фазы типа слюда-сметтит или (и) вермикулит широко распространены в почвах как продукты трансформационных преобразований и желание поставить их характеристику на количественную основу хорошо заметно (Алексеев, 1999). При изучении их структуры обычно используют процедуру фитинга (Дриц, Сахаров, 1976; Driks, Tchoubar, 1990). Она представляет собой подбор теоретических моделей, для которых (при любых предварительных обработках препарата) рассчитанные дифракционные спектры полностью совпадают с экспериментальными (Krinari, Halitov, 1991).

Программы фитинга дифракционных спектров глин сейчас стали вполне доступны и входят в стандартный пакет математического обеспечения импортных приборов. Такой подход полностью корректен для объектов, являющихся промежуточным продуктом трансформации сметтита в иллит при катагенезе (Дриц, Коссовская, 1990), когда параметры внешней среды постоянны, а любая фаза физически индивидуализирована и термодинамически относительно стабильна (Дриц, Сахаров, 1976). При этом статистические структурные параметры имеют строгий физический смысл.

Иная ситуация возникает при обратной трансформации слюд $1M-1M_d$ в сметтит через смешанослойные фазы иллит-сметтит, которая наблюдается в верхней части гумусового профиля темно-серой лесной почвы. Процедура фитинга для изучения подобных объектов не может являться корректной, поскольку система полностью или частично открыта, а параметры внешней среды не остаются постоянными даже на микроуров-

не. Идёт интенсивная диспергация глинистых частиц и их агрегатов при частичном выносе продуктов из зоны реакции (*Кринари с соавт., 2003*). Присутствующие в почве глинистые минералы нельзя рассматривать как совокупность нескольких кристаллических фаз с постоянными, в смысле сохранения средних статистических характеристик, структурными параметрами, так как мы имеем дело не столько с результатом, сколько с кинетикой процесса деградации. Конечный итог структурных преобразований в открытых системах зависит как от скорости деградации минералов, так и от скорости выноса новообразованных фаз. Показано, что коэффициент гидродинамической дисперсии и, следовательно, статистической дисперсии всех параметров структуры смешанослойных фаз, связан с этими факторами функционально (*Храмченков, 2001*). Поэтому численные результаты фитинга, который формально можно провести всегда, становятся несопоставимыми даже для близко расположенных объектов.

3.2.5 Пространственная организация твердых фаз в водопрочных агрегатах

Методы специальной рентгенографии позволяют существенно детализовать интерпретацию результатов фракционного растворения органических компонентов в ВПА нижней части гумусового профиля, однако не делают ее полностью однозначной. Для лучшего понимания характера связей между фракционным составом и особенностями агрегации в гумусовом профиле исследуемой почвы необходимо знание особенностей пространственной организации ЭПЧ и микроагрегатов в объеме водопрочных отдельностей. Если различия пространственной организации твердых фаз* в агрегатах существенны, то они должны оказывать значимое влияние на скорость процессов массопереноса в их объеме. Поэтому изучение кинетических характеристик ВПА можно рассматривать как альтернативный методический подход к изучению структурной анизотропии водопрочных отдельностей (*Мельников, Шинкарев, 1995; Мельников с соавт., 1996;*

* Выражение «пространственная организация твердых фаз» не ново (*Воронин с соавт., 1986, с. 13*) и применительно к такому высокогетерогенному объекту как ВПА используется в контексте данного раздела нестрого. Имеется в виду не пространственная организация совокупностей «всех частей системы, обладающих одинаковым химическим составом и находящихся в одинаковом состоянии», согласно корректному определению фаз (*Яворский, Детлаф, 1985, с. 135*), а просто некоторые варианты взаимного расположения ЭПЧ и микроагрегатов (включая органические остатки) в объеме ВПА, согласующиеся с их составом, свойствами и результатами кинетических экспериментов.

1997; Шинкарев с соавт., 1996; Шинкарев с соавт., 1998, Шинкарев с соавт., 1999б), тем более, что близкий подход к изучению свойств, структуры и подвижности элементов структуры сетчатых полиэлектролитов основательно разработан и успешно применялся в физической химии (Самсонов, Меленевский, 1986). Применительно к ВПА, мы просто будем иметь дело с обычной для почвоведов методической трудностью – модифицировать подход (прием) с учетом специфики объекта.

Для получения более полной картины пространственной организации твердых фаз в агрегатах желательнее, конечно, наряду с изучением кинетических характеристик, использовать ранее разработанные методы изучения их пористости. Для характеристики текстурной пористости воздушно-сухих ВПА использовали вариант метода с насыщением отдельных неполярной жидкостью (керосином) (Методическое руководство..., 1969). Результаты определения пористости ВПА (табл. 3.5) показали, что значения показателей уменьшаются с глубиной и зависят от размера отдельных пор, хотя в нижней части гумусового профиля эта зависимость, в общем-то, выражена слабо.

Таблица 3.5

Пористость ВПА из гумусовых горизонтов темно-серой лесной почвы,
 $p \times 10^{-4} \text{ м}^3/\text{кг}$ ($M \pm m$; $n = 10$)

Горизонт	Глубина, см	Размер ВПА, мм		
		3-2	2-1	1-0,5
A1	4-10	2,21±0,29	1,81±0,27	1,64±0,26
A1	10-20	2,07±0,26	1,62±0,25	0,96±0,26
A1	20-30	1,72±0,17	1,51±0,15	0,83±0,13
AB	35-45	1,10±0,14	0,82±0,13	0,79±0,12

Собственно внутриагрегатная (текстурная) пористость определяется как объем порового пространства, заключенный между гранулометрическими элементами (Березин с соавт., 1985). Практически все почвы подвержены процессам набухания, поэтому текстурная пористость является величиной динамичной в диапазоне влажности (Березин, 1987). При наличии смектитов и ГВ (алюмосилоксановых и органических полимеров)

пространство, доступное для молекул воды, не ограничено промежутками между гранулометрическими элементами. Подобная ситуация в физико-химии рассматривается таким образом, что понятие пористости обычно относится к характеристике пустот между уплотненными образованиями полимерной сетки (*Самсонов, Меленевский, 1986*). Пористость сухих сетчатых полимеров определяется для случая, когда стенки пор четко определены. В набухших сополимерах ситуация с характеристикой порового пространства существенно сложнее. Поскольку пористость гелевых и гетеросетчатых полимеров не сохраняется или полностью исчезает при дегидратации, то для их характеристики используют понятие проницаемости. Очевидно, что понятия пористости и проницаемости (в отличие от ненабухающих твердых тел) в этом случае не тождественны (*Самсонов, Меленевский, 1986*). Последняя, похоже, может определяться только в сорбционных экспериментах при набухшем (рабочем) состоянии ВПА.

При сравнительном исследовании кинетической проницаемости ВПА в качестве подвижной фазы использовали раствор $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ в 0,005 моль/л CH_3COOH (pH 3,0). Использование ацетата имеет определенные преимущества по сравнению с системой CuCl_2 - CaCl_2 , в частности потому, что константы устойчивости комплекса $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ ниже, чем у комплексов $\text{Cu}(\text{II})$ с ацетат-ионом (*Лидин с соавт., 1987*), что позволяет с большей уверенностью говорить о связывании по специфическому механизму (*Elliott, Denneny, 1982, Evans, 1989*). Что же касается pH насыщающего раствора, то специфическое связывание меди с ГВ преимущественно по типу образования внутрисферных комплексов наблюдается при невысоких значениях pH (во всяком случае ниже 5,0) (*Boyd et al., 1981a,б; Lamy et al., 1987*).

Медленная стадия кинетики специфической адсорбции (от начала выхода кинетической кривой на плато вплоть до участка, приближающегося к величине равновесной проницаемости), характеризуя, по сути, проницаемость микроагрегатов и гранулометрических частиц, практически не несет информации о водопрочной макроструктуре. Поэтому как кинетическую проницаемость ВПА рассматривали только ту часть кинетической кривой, которая характеризует процесс до установления регулярного режима кинетики, при этом значения F_t (степени завершенности процесса) для времени $t \sim 4$ ч принимались за 1.

Кинетические эксперименты проводились в ограниченном объеме раствора на установке по изучению кинетики ионного обмена, аналогичной описанной Белыховым и Момотом (*1984*), состоящей из сосуда с раствором, насоса и специальной термостатированной ячейки, обеспечивающей стандартизацию условий протекания сорбционного процесса (рис. 3.22). Нанесение ВПА тонким слоем на пористый стеклянный фильтр, закрепленный в ячейке, предохраняло их от разрушения в ходе анализа.

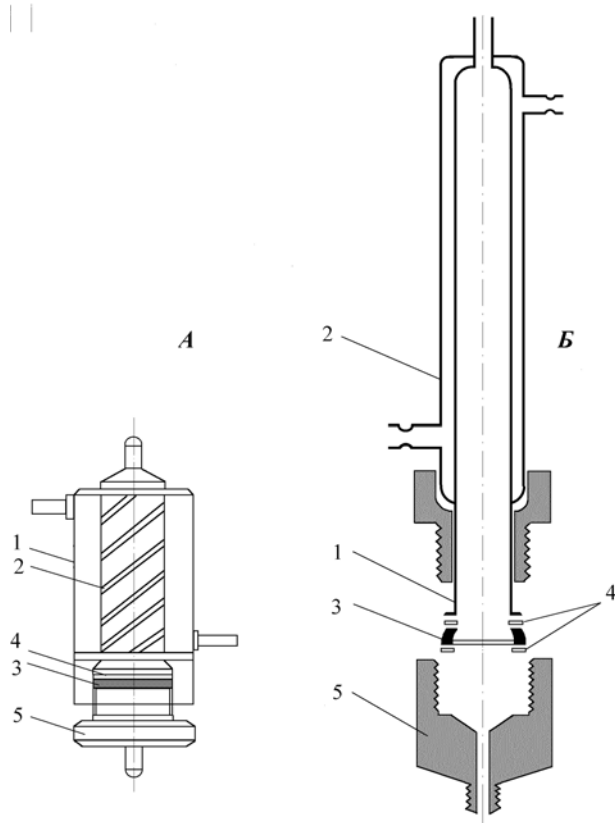


Рис. 3.22. Схемы термостатированной ячейки (А) (Белахов, Момот, 1984) и установки, примененной в кинетических экспериментах (Б):

1 – корпус; 2 – рубашка; 3 – фильтр;
4 – прокладка; 5 – крышка

величины навески сорбента примерно равнялась или несколько превышала концентрацию равновесного раствора, соответствующего полной адсорбционной емкости (исходя из изотерм, полученных для образцов в статических экспериментах). В конце эксперимента (спустя 4 ч) концентрация снижалась до 30-35 мкг Cu/мл.

Кинетические параметры процесса специфической адсорбции Cu(II) оценивались, исходя из анализа интегральных кинетических кривых. Зависимости $Ft = f(t)$ получали для каждой фракции ВПА путем анализа аликвотных порций насыщающего раствора. Объем одной порции составлял $0,15 \text{ см}^2$, аликвоты отбирались в начальный период опыта от 0-30 мин с интервалом 2 мин, затем от 30-120 мин с интервалом 10 мин и от 120-240 мин с интервалом 20 мин. Концентрацию Cu(II) определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре ААС-3 (Karl Zeiss) с пламенным атомизатором

Навески (около 2 г) уравнивались по величине полной адсорбции. Перед началом эксперимента, во избежание наложения кинетики сольватации на кинетику специфической адсорбции (Полянский с соавт., 1976), агрегаты доводили до состояния предельного набухания раствором CH_3COOH (0,005 моль/л; pH 3,0) в течение суток. Затем, раствор удаляли из ячейки, заливали в сосуд насыщающий раствор объемом 300 мл и с момента начала принудительной циркуляции раствора со скоростью 60 мл/мин фиксировали время. Раствор подавался через верхний штуцер, проходил через ячейку и отводился через нижний штуцер в тот же сосуд, где концентрация раствора быстро выравнивалась магнитной мешалкой. Температура раствора в системе оставалась постоянной в ходе всего эксперимента (25°C). Начальная концентрация внешнего раствора составляла 50 мкг Cu/мл и с учетом

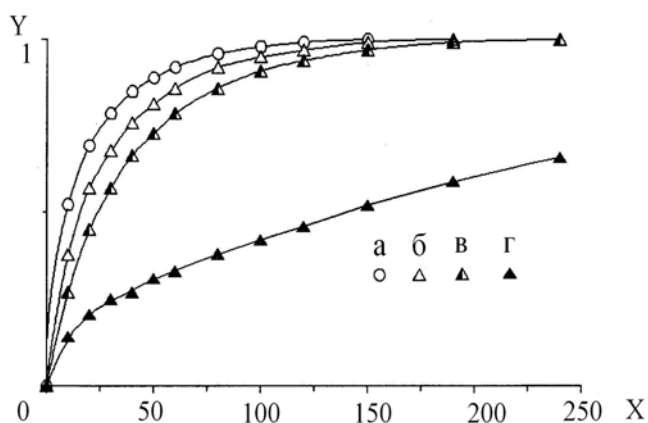


Рис. 3.23. Кинетические кривые специфической адсорбции Cu(II) в эксперименте с водопрочными агрегатами размером 0,25-0,5 мм (а), 0,5-1 мм (б), 1-2 мм (в) и 2-3 мм (г) из слоя 10-20 см гор. А1 темно-серой лесной почвы:

ОХ - t , мин; ОУ - степень завершенности процесса (F) ($F = Q_t/Q_\infty$, где Q_t и Q_∞ - количество Cu(II) , адсорбированное за время t и в равновесном состоянии);

(начальная концентрация насыщающего раствора $\text{Cu(CH}_3\text{COO)}_2$ (рН 3,0) - 50 мкг/мл Cu(II) в 0,005 моль/л CH_3COOH , навеска - 2,0 г, скорость подачи раствора - 60 мл/мин, температура на колонке - 25 °С)

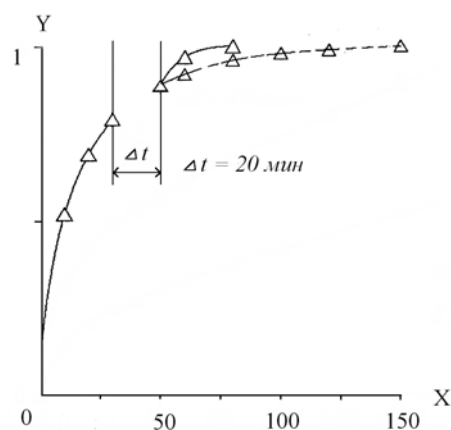


Рис. 3.24. Кинетические кривые специфической адсорбции Cu(II) в эксперименте с водопрочными агрегатами размером 0,25-0,5 мм из слоя 10-20 см гор. А1 темно-серой лесной почвы при прерывании контакта между фазами:

ОХ - t , мин; ОУ - степень завершенности процесса (F) ($F = Q_t/Q_\infty$, где Q_t и Q_∞ - количество Cu(II) , адсорбированное за время t и в равновесном состоянии);

(условия те же, что и на рис. 3.23).

Рассмотрим результаты экспериментов с ВПА из слоя 10-20 см гор. А1 (4-30 см) размером 0,5-0,25, 0,5-1, 1-2 и 2-3 мм, по изучению влияния размера агрегатов на кинетику процесса специфической адсорбции Cu(II) , представленные в виде кинетических кривых зависимости F (степени завершенности процесса) от времени t ($F = Q_t/Q_\infty$, где Q_t и Q_∞ - количество Cu(II) , адсорбированное за время t и в равновесном состоянии) (рис. 3.23). Четко заметно, что кинетика специфической адсорбции Cu(II) зависит от размера ВПА. С уменьшением среднего радиуса агрегатов скорость реакции возрастает. Для агрегатов 2-3 мм на кинетической кривой выявляется плато, свидетельствующее о диффузном механизме адсорбции (регулярный режим кинетики).

Экспериментальные условия практически исключали нарушение целостности ВПА. Поэтому, априори можно было утверждать, что в крупных агрегатах, имеющих большее диффузное сопротивление, сорбционный процесс осложняется процессами диффузии Cu(II) во внутрисорбционном объеме. В то же время по форме кинетической кривой, нельзя совершенно однозначно утверждать, что скорость процесса специфической адсорбции в мелких агрегатах зависит преимущественно от параметров, характери-

зующих адсорбционное равновесие, поэтому для установления механизма кинетики в агрегатах размером 0,25-0,5 мм были проведены эксперименты с прерыванием контакта фаз. В этом случае при сохранении начальных условий эксперимента, через 30 мин из ячейки был удален внешний раствор, спустя 20 мин подача раствора была возобновлена. При внешнедиффузной кинетике скорость процесса должна оставаться неизменной (Гельферих, 1962), поэтому ее увеличение (рис.3.24) после восстановления контакта между ВПА и насыщающим раствором указывало на внутридиффузионный механизм кинетики. На практике при уточнении вида лимитирования, часто используют эксперименты с изменением концентрации внешнего раствора. При преобладании внутренней диффузии с увеличением концентрации насыщающего раствора кинетическая кривая и ее характер остаются неизменными или подобными (Кокотов, Пасечник, 1983; Самсонов, Меленевский, 1986). Результаты дополнительных экспериментов, с начальной концентрацией Cu^{2+} 100 мкг/мл приводятся на рис. 3.25.

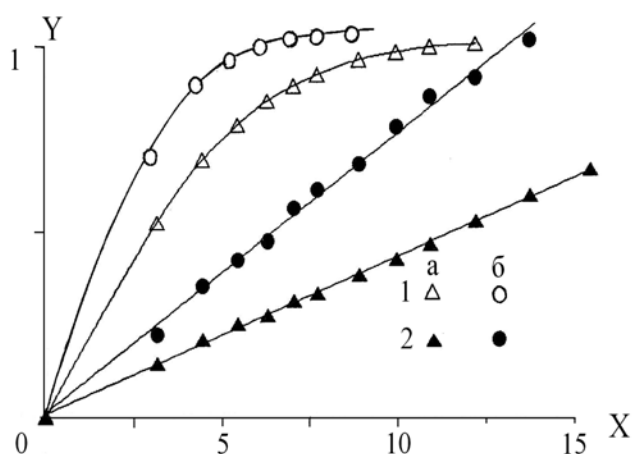


Рис. 3.25. Кинетические кривые специфической адсорбции Cu(II) в эксперименте с водопрочными агрегатами размером 0,25-0,5 мм (1) и размером 2-3 мм (2) из слоя 10-20 см гор. А1 темно-серой лесной почвы при начальной концентрации Cu(II) в насыщающем растворе 50 мкг/мл (а) и 100 мкг/мл (б):

OX - \sqrt{t} , мин;

OY - степень завершенности процесса (F) ($F = Q_t/Q_\infty$, где Q_t и Q_∞ - количество Cu(II) , адсорбированное за время t и в равновесном состоянии); (условия те же, что и на рис. 3.22.

Помимо зависимости $F = f(t)$, результаты кинетических экспериментов рассматриваются в виде $F = f(\sqrt{t})$, поскольку наличие начальных линейных участков на кинетических кривых, выраженных в этих координатах, является надежным признаком внутридиффузионного механизма кинетики процесса (Кокотов, Пасечник, 1983; Самсонов, Меленевский, 1986). Наличие линейной зависимости $F = f(\sqrt{t})$ (рис. 3.25) в начальные моменты сорбции, результаты опыта с прерыванием контакта фаз для агрегатов 0,25-0,5 мм (рис. 3.23), а также прямолинейный характер зависимости $F = f(\sqrt{t})$ для агрегатов 2-3 мм, при различных концентрациях внешнего раствора (рис. 3.25) указывали на существенный вклад внутридиффузионной составляющей в кинетику сорбционного процесса.

В случае диффузионной кинетики сорбционный процесс подчиняется экспоненциальной кинетической закономерности (Кокотов, Пасечник, 1970)

$$F = Q_t / Q_\infty = 1 - 6 / \pi^2 \cdot \sum_{n=1}^{n=\infty} 1/n^2 \exp(-B_t \cdot n^2), \quad (3.2)$$

$$\text{где } B_t = (D_i \cdot \pi^2 \cdot t) / r^2 \quad (3.3)$$

D_i - коэффициент диффузии иона в сорбенте ($\text{см}^2/\text{с}$);

r - радиус зерна сорбента (см).

Поэтому кривые кинетики адсорбции Cu(II) , можно представить, как сумму экспоненциальных составляющих

$$F_t = \sum_{i=1}^n F_{t,i} = \sum_{i=1}^n F_{\infty,i} (1 - e^{-k_i t}) \quad (3.4)$$

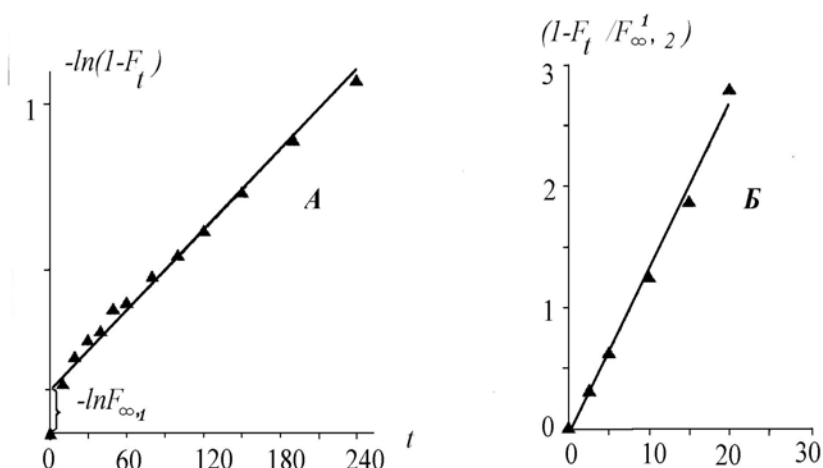


Рис. 3.26. Пример графического разложения кривых кинетики процесса специфической адсорбции в водопрочных агрегатах размером 2-3 мм из слоя 10-20 см гор. А1 на экспоненциальные составляющие:

A – первая компонента (медленная стадия кинетики);

B – вторая компонента (быстрая стадия кинетики)

Экспериментальные кинетические кривые были разложены на две экспоненциальные составляющие: быстрая стадия (вторая компонента) и медленная стадия кинетики адсорбции (первая компонента). На рис. 3.26 приведен пример графического разложения кинетической кривой для аг-

регатов 2-3 мм. Параметры первой и второй экспоненциальных составляющих определяли, по графическим зависимостям (Гельферих, 1962)

$$-\ln(1 - F_t) = -\ln F_{\infty,1} + k_1 t \quad (3.5)$$

$$-\ln(1 - F_t^1 / F_{\infty,2}) = k_2 t, \text{ где} \quad (3.6)$$

$$F_{\infty,2} = 1 - F_{\infty,1} \quad (3.7)$$

Вычисленные средние значения быстрой компоненты кинетики адсорбции Cu(II) для агрегатов 2-3 мм составили: $F_{\infty,2} = 0,11$, $k_2 = 10,5 \text{ мин}^{-1}$; для медленной компоненты: $F_{\infty,1} = 0,89$; $k_1 = 0,15 \text{ мин}^{-1}$; для агрегатов 0,5-0,25 мм $F_{\infty,2} = 0,26$, $k_2 = 3,77 \text{ мин}^{-1}$ и $F_{\infty,1} = 0,74$, $k_1 = 1,39 \text{ мин}^{-1}$ соответственно.

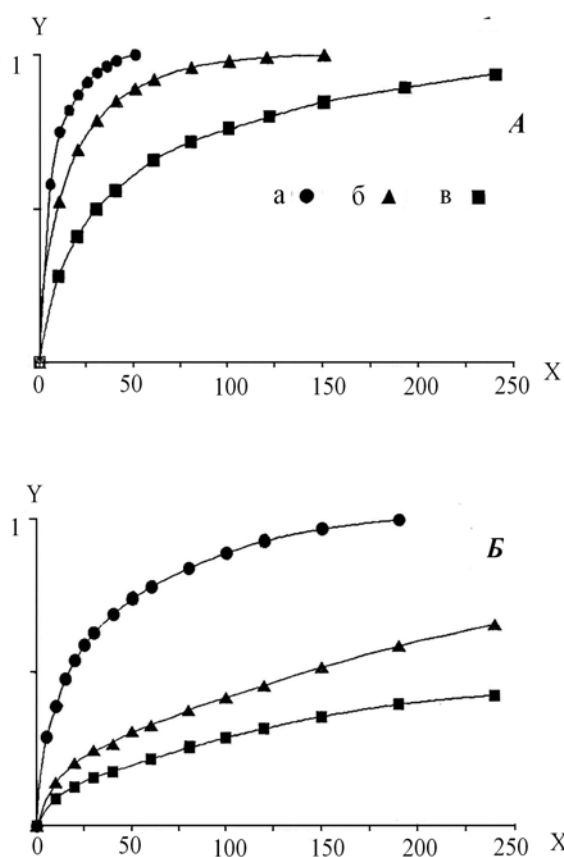


Рис. 3.27. Кинетические кривые специфической адсорбции Cu(II) в эксперименте с водопрочными агрегатами размером 0,25-0,5 мм (А) и размером 2-3 мм (Б) выделенными из слоев 4-10 см (а) и 10-20 см (б) гор. А1 и слоя 35-45 см гор. АВ (в) темно-серой лесной почвы:

ОХ – время, мин; ОУ - степень завершенности процесса (F) $F = Q_t/Q_{\infty}$, где Q_t и Q_{∞} - количество Cu(II), адсорбированное за время t и в равновесном состоянии);

(условия те же, что и на рис. 3.23).

Итак, в экспериментах было показано, что кинетика специфической адсорбции Cu(II) существенно зависит от размера водопрочных отделностей. С увеличением размера ВПА скорость процесса адсорбции замедляется. Хотя в целом процесс специфической адсорбции действительно имеет смешаннодиффузный характер, однако, как свидетельствовали дополнительные эксперименты, при явном преобладании внутридиффузного механизма кинетики, особенно в крупных агрегатах.

При сравнении кинетических кривых, объединенных для ВПА одинакового размера, но из различных слоев гумусового профиля (рис. 3.27), сразу же обращает на себя внимание то, что процесс специфической адсорбции Cu(II) в агрегатах из верхней части гор. А1 протекает гораздо быстрее, чем в агрегатах из гор. АВ. Ре-

зультаты кинетических экспериментов удобно представить в виде зависимостей среднего времени адсорбции ($F = 0,5$) от размеров ВПА (рис. 3.28А). При этом обнаруживается, что относительная скорость специфической адсорбции Cu(II) даже в крупных ВПА (2-3 мм) из гор. А1 выше, чем в мелких (0,5-0,25 мм) ВПА из переходного горизонта.

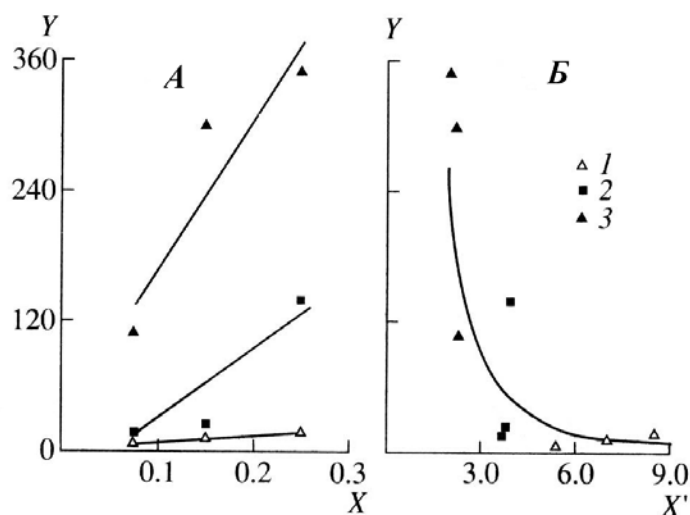


Рис. 3.28. Зависимость среднего времени адсорбции Cu(II) ВПА из слоев 4-10 см (1), 10-20 см (2) гор. А1 и слоя 35-45 см (3) гор. АВ темно-серой лесной почвы от размера агрегатов (А) и содержания в них $C_{\text{орг}}$ (В):

ОХ - размер агрегатов, см;

ОХ' - $C_{\text{орг}}$, %;

ОУ - промежуток времени, прошедший от начала опыта до того момента, когда количество адсорбированного вещества достигает 50% от равновесной величины адсорбции, с

циент диффузии $D_{\text{эфф}}$, являющийся размерной ($\text{см}^2/\text{сек}$), но по сути формальной величиной (Кельцев, 1984; Самсонов, Меленевский, 1986). Заметим, кстати, что во многом аналогичный подход применили Най и Тинкер (1980), при описании процессов массопереноса, для оценки влияния агрегированности почвенной массы на скорость диффузии некоторых питательных элементов, когда использовали параметр, определенный ими как фактор сопротивления диффузии.

$D_{\text{эфф}}$ вычисляли по формуле (Кельцев, 1984)

$$D_{\text{эфф}} = K \cdot r^2 / \pi^2 \tau_{0,5}, \quad (3.8)$$

При внутридиффузионной кинетике стадия анализа кинетических кривых рассматривается в физико-химии как предварительная (Цабек, 1974) (когда определяется наличие лимитирующих стадий, влияние различий в химической природе поверхностей, влияние характера пористости на вид лимитирования и т.п.). Обычно она дополняется расчетом параметров пористой структуры адсорбента, коэффициентов диффузии и другими размерными характеристиками массопереноса (Кельцев, 1984). Кинетическую проницаемость часто характеризуют через коэффициент диффузии, усредненный по всей кинетической кривой - так называемый эффективный коэффициент

где K – коэффициент, зависящий от размера гранул (для шара = 0,308); r – радиус гранулы, см; $\tau_{0,5}$ – промежуток времени от начала опыта до момента, когда количество адсорбированного вещества достигнет 50 % от равновесной величины сорбции, с.

Величина $D_{\text{эфф}}$ для агрегатов размером 2-3 мм составляет $1,81 \cdot 10^{-6}$ в слое 4-10 см гор. А1 и уменьшается с глубиной до $2,32 \cdot 10^{-7}$ и $9,28 \cdot 10^{-8}$ в слоях 10-20 см гор. А1 и 35-45 см гор. АВ соответственно. Характер изменения кинетической проницаемости ВПА с глубиной в принципе согласуется с результатами определения пористости ВПА керосиновым методом, который относится к методам капиллярной конденсации и характеризует в основном наличие мезопор (транспортных пор) в сорбенте (Кельцев, 1984). Сопоставление результатов определения пористости ВПА с данными по кинетической проницаемости позволяет говорить о различиях в соотношении мезо- и микропор при явной тенденции к сужению этого показателя с глубиной по гумусовому профилю. Результаты свидетельствуют о большей плотности упаковки микроагрегатов и ЭПЧ в объеме ВПА гор. АВ, по сравнению с ВПА из верхней части гор. А1.

Графический анализ показывает, что относительная скорость адсорбции четко зависит от содержания $C_{\text{орг}}$ в ВПА (рис. 3.28Б). С увеличением содержания гумуса (вверх по профилю) кинетическая проницаемость ВПА возрастает и достигает максимума в агрегатах размером 2-3 мм из слоя 4-10 см гор. А1.

Суммируем накопленную эмпирическую информацию таким образом, чтобы из теоретически возможных комбинаций пространственной организации ЭПЧ и микроагрегатов (включая органические остатки) в ВПА выбрать варианты, согласующиеся с их составом, свойствами и результатами кинетических экспериментов.

Денсиметрическая фракция плотностью $< 1,8 \text{ г/см}^3$, образованная предположительно органическими остатками и «новообразованными ГВ», составляет относительно небольшую массовую долю водопрочных отделимых. При этом в ней содержится 44,5-36,3% общего органического углерода ВПА из слоя 4-10 см и 30,0-17,2% - ВПА из слоя 10-20 см в отделимых размерами 3-2 мм и 0,5-0,25 мм соответственно. ВПА из слоя 4-10 см характеризуются максимальной пористостью; в гор. АВ пористость агрегатов минимальна. В то время как в слое 4-10 см пористость ВПА отчетливо зависит от размера агрегатов, в нижней части гумусового профиля эта зависимость выражена слабее.

Кинетика специфической адсорбции Cu(II) в ВПА существенно зависит от размера агрегатов. С увеличением размера ВПА скорость процесса замедляется. В целом, специфическая адсорбция имеет смешанно-диффузный характер при явном преобладании внутридиффузного механизма кинетики в крупных агрегатах.

Показатели кинетической проницаемости и пористости указывают на большую плотность упаковки микроагрегатов и ЭПЧ в объеме ВПА гор. АВ, по сравнению с ВПА верхней части горизонта А1.

Скорость специфической адсорбции Cu(II) определенно зависит от соотношения в составе агрегатов органических и минеральных компонентов. С увеличением содержания гумуса вверх по гумусовому профилю она растет и достигает максимума в агрегатах из слоя 4-10 см.

С полученными данными согласуются два контрастных варианта пространственной организации твердых фаз в ВПА из верхней части гор. А1 и в ВПА из гор. АВ, опосредованных различными механизмами агрегации и допускающими все многообразие промежуточных форм.

Преобладание в верхней части гор. А1 гумусообразования предполагает возникновение сильных адгезионных эффектов за счет адсорбции органических компонентов на поверхности тонкодисперсных минеральных фаз при посредстве поливалентных катионов. Агрегат устойчив, если внутриагрегатные силы связывания превышают силы приложенные извне. Адгезионные силы в агрегатах различного размера одинаковы (*Воронин, 1984*) и с увеличением размера агрегаты становятся менее стабильными, поскольку с ростом агрегата масса растет быстрее, чем площадь поверхности, а сила тяжести растет пропорционально массе. Давно отмечено, что агрегация только за счет адгезионных сил, как правило, не приводит к образованию водопрочных отдельностей размером более 0,25 мм (*Антипов-Каратаев с соавт., 1948*). Исходя из хорошо известного явления расклинивающего действия корней растений на почвенную массу и принимая во внимание высокую степень освоения ими внутрпочвенного пространства в слое 4-10 см, логично предположить, что характер межагрегатной пористости отражает здесь, по сути, архитектонику корневых систем. В этом случае наличие в слое постоянных образований (адгезивов) из минеральных и органических компонентов, превышающих размеры микроагрегатов также маловероятно.

Таким образом, водопрочные отдельности из слоя 4-10 см, скорее всего, представляют собой совокупности микроагрегатов и ЭПЧ, скрепленных вместе достаточно просторно посредством находящихся на ранних стадиях разложения органических остатков, выполняющих армирующую функцию. Органические остатки способны, возможно, выступать в роли макропористого, высокопроницаемого «наполнителя» ВПА, выполняющего также и функцию транспортных пор. Такая организация микроагрегатов и ЭПЧ обеспечивает легкий доступ ацетата меди из внешнего раствора к поверхности зерен сорбента, когда внутриагрегатные поры не являются «застойными» зонами, и в значительной степени нивелирует геометрические ограничения (размер ВПА) для скорости адсорбции.

В переходном горизонте, вероятно, реализуется совершенно иной механизм образования ВПА. Принимая во внимание особенности минералогического состава и фракционного состава органических компонентов, можно вполне уверенно говорить об анизотропности ВПА в нижней части гумусового профиля, проявляющейся в концентрации органо-минеральных компонентов с высоким содержанием смектита на поверхности агрегатов. Этот вариант предполагает фиксацию твердых фаз, потенциально менее способных к образованию агрегатов более высокого порядка, органо-минеральными оторочками, придающими всей совокупности микроагрегатов и ЭПЧ водопрочность при существенно более плотной и достаточно однородной их упаковке в отдельностях различных размерных фракций. Совершенно очевидно, что оба варианта являются грубыми приближениями и скорее позволяют говорить о преобладании той или иной тенденции в агрегации, чем отражают всю сложность реальных почвенных условий. Вместе с тем, они работают достаточно удовлетворительно, иллюстрацией чего могут служить результаты двух несложных экспериментов.

Если формирование ВПА в слое 4-10 см осуществляется путем скрепления микроагрегатов и ЭПЧ через посредство органических остатков, а в слое 35-45 см путем предохранения менее агрегированных твердых фаз поверхностными органо-минеральными пленками, то механическое нарушение целостности ВПА (приводящее к уменьшению их размера на одну градацию) и повторное мокрое просеивание обломков на ситах в экспериментах с водопрочными отдельностями из переходного горизонта должно приводить к их разрушению (до частиц $<0,25$ мм) и практически не сопровождаться дезагрегацией в экспериментах с ВПА из верхней части гумусо-аккумулятивного горизонта. Напротив, селективное удаление негумифицированных органических остатков, должно приводить к прямо противоположному результату.

В первой серии экспериментов ВПА размером >3 мм слегка раздавливали пестиком с резиновым наконечником и сухим просеиванием отделяли фракцию 2-3 мм, которую затем подвергали купанию на ситах. Во второй серии экспериментов для избирательного удаления негумифицированных органических компонентов использовали реактив Шпрингера* (*Springer, 1938*). ВПА размером >3 мм подвергали обработке сульфоаце-

* Смесь концентрированной серной кислоты, уксусной кислоты и уксусного ангидрида в соотношении 1:5:5, растворяющая некоторые органические вещества через ацетилирование полисахаридных составляющих. Реагент применялся для целей фракционирования органических компонентов почв на ГВ и вещества неспецифической природы (*Тюрин, Гуткина, 1940; Юрко, 1972; Юрко, Кривосова, 1972*).

татной смесью по обычной методике ацетилирования при температуре раствора 40 °С в течение 24 ч.

Поскольку обработка сульфоацетатной смесью отдельностей из слоя 4-10 см сопровождалась дезагрегацией уже в процессе экстракции, на сита переносили агрегаты, подвергнутые экстракции, вместе с экстрагентом (включая и ВПА из слоя 35-45 см). Результаты мокрого просеивания ВПА с механически нарушенной целостностью и подвергнутых обработке сульфоацетатной смесью, приведенные на рис. 3.29, полностью согласовались с ожидаемыми.

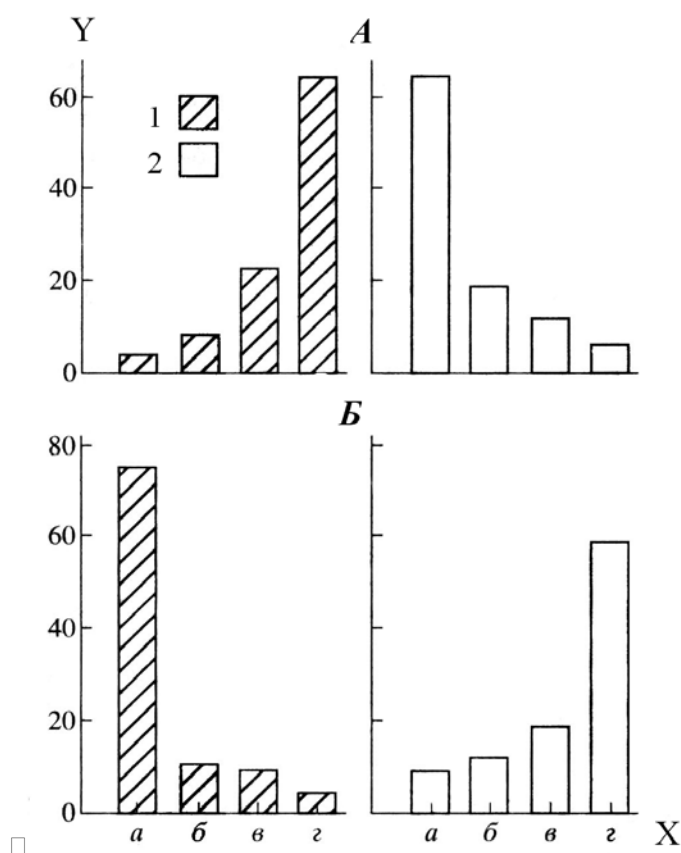


Рис. 3.29. Гистограммы мокрого просеивания ВПА размером > 3 мм из слоя 4-10 см (1) гор. А1 и слоя 35-45 см (2) гор. АВ после механического нарушения целостности (А) и после обработки сульфоацетатной смесью (Б): ОХ - размер фракций ВПА, мм (а - <0,25 мм; б - 0,5-0,25; в - 1-0,5; г - >1); ОУ - выход фракций, %

Полученная информация об особенностях пространственной организации твердых фаз в объеме ВПА использована Храмченковым (Храмченков с соавт., 1998; Шинкарев с соавт., 1998) для корректировки моделей массопереноса в гумусовых профилях серых лесных почв. В физически неравновесных моделях транспорт растворенных веществ в почвах рассматривается как конвективный перенос растворенных веществ с диффузионным обменом между транзитной и застойной зонами. При этом массоперенос в структурных почвах моделируется как движение по макропоре цилиндрического или прямоугольного сечения, осложненное радиальной диффузией внутри сферических одинаковых агрегатов. Предпринимались попытки связать коэффициент массообмена с застойными зонами и такими параметрами, как размер агрегата, скорость течения, коэффициент

диффузии (*van Genuchten, 1987; Shulin et al., 1991*).

Используемый в моделях коэффициент $D_{эфф}$ физически характеризует реальную неоднородность пористого коллектора по проницаемости. Кроме того, свой вклад в размазывание фронтов концентраций вносят не-

равновесные гетерогенные процессы (адсорбция, ионный обмен и т. д.). Чтобы отделить действие двух этих факторов, исходим из следующих предположений:

1) если скорости транспорта растворенных веществ во внутри межагрегатном пространстве существенно отличны, будем моделировать процесс массопереноса в рамках стандартной модели бипористой среды (*Shulin et al., 1991*);

2) вклад в уравнения баланса массы растворенных веществ процессов сорбции и ионного обмена будем осуществлять на основе предположения о локальном химическом равновесии (*Olauder, 1960*).

Тогда для первого варианта агрегации (А1 - высокопроницаемые агрегаты) мы можем записать, считая, что скорость фильтрации подчиняется обобщенному закону Дарси:

$$\theta \frac{\partial c}{\partial t} + f\rho \frac{\partial q}{\partial t} + v \frac{\partial c}{\partial x} = 0 \quad (3.9)$$

$$f\rho \frac{\partial q}{\partial t} = \beta_1 \left(c - \frac{q}{k} \right) \quad (3.10)$$

$$\text{где } \beta_1 = \frac{\sigma_1 D}{\varepsilon_1},$$

c - концентрация растворенного компонента, θ - (постоянное) объемное влагосодержание, q - концентрация адсорбированного компонента, ρ - плотность грунта, f - доля адсорбционных центров в составе твердой фазы, v - (постоянная) скорость фильтрации, k - константа адсорбционного равновесия, β_1 - коэффициент массообмена объема раствора с поверхностью ЭПЧ, σ_1 - удельная поверхность ЭПЧ в составе ВПА, ε_1 - толщина погранслоя (можно считать ее совпадающей с размером ЭПЧ, D - коэффициент молекулярной диффузии).

Для второго варианта агрегации (АВ – плохопроницаемые агрегаты) в тех же условиях запишем:

$$\Phi\theta \frac{\partial c}{\partial t} + v \frac{\partial c}{\partial x} + \beta_2 (c - \bar{c}) = 0 \quad (3.11)$$

$$(1 - \Phi)\theta \frac{\partial c}{\partial t} = \beta_2 (c - \bar{c}) + f\rho \left(\frac{\partial q}{\partial t} \right) = 0 \quad (3.12)$$

$$q = k\bar{c} \quad (3.13)$$

где $\beta_2 = \frac{\sigma_2 D}{\varepsilon_2}$, Φ - объемная доля подвижной влаги, \bar{c} - концентрация

примеси в неподвижной влаге, σ_2 - удельная поверхность ВПА, толщину пограничного слоя ε_2 можно считать совпадающей с размером ВПА.

Выбор такой схемы описания процессов массопереноса в гор. А1 и гор. АВ удобен тем, что решение систем (3.9) - (3.10) и (3.11) - (3.13) хорошо известно (Голубев, 1981).

Существенный вклад в динамику процесса сорбции может внести учет влияния электрического поля дифундирующих ионов. При этом системы (3.9) - (3.10) и (3.11) - (3.13) должны быть соответствующим образом модифицированы (Храмченков, 1997).

Системы (3.9) - (3.10) и (3.11) - (3.13) позволяют наглядно продемонстрировать различие в протекании процессов массопереноса в разных генетических горизонтах. Так, вполне можно считать, что $\varepsilon_1 \ll \varepsilon_2$ и $\sigma_1 \gg \sigma_2$ в этом случае система (3.9) - (3.10) перейдет в

$$(\theta + f\rho k) \frac{\partial c}{\partial t} + v \frac{\partial c}{\partial x} = 0 \quad (3.14)$$

Такое «огрубление» процесса в гор. А1 позволяет решать общую задачу для случая чередования слоев.

3.2.6 Фракционный состав органических компонентов водопрочных агрегатов пахотного аналога

Фракционный состав органических компонентов в ВПА пахотного горизонта обрабатываемого аналога темно-серой лесной почвы отличается существенно меньшим выходом наиболее гидрофильных и (или) менее высокомолекулярных компонентов. В агрегатах, выделенных из пахотного горизонта, относительное содержание компонентов, переходящих в щелочной раствор при концентрации высаливающего агента 4 моль/л, может быть даже ниже по сравнению с агрегатами из слоя 20-30 см гор. А1 целинного аналога (рис. 3.30). Поэтому интерпретацию различий не удастся «упростить» сведя ее только (или главным образом) к усреднению аналитических характеристик пахотного аналога за счет перемешивания почвенной массы обрабатывающими орудиями. В этой ситуации целесообразно обратиться к той части обширного литературного материала, которая имеет отношение к вопросу трансформации органического вещества почв при их освоении и последующем длительном использовании в земледелии. Ограничимся, разумеется, только той информацией, которая до-

пускает прямые параллели с результатами фракционного растворения и неоднократно подтверждена в экспериментах.

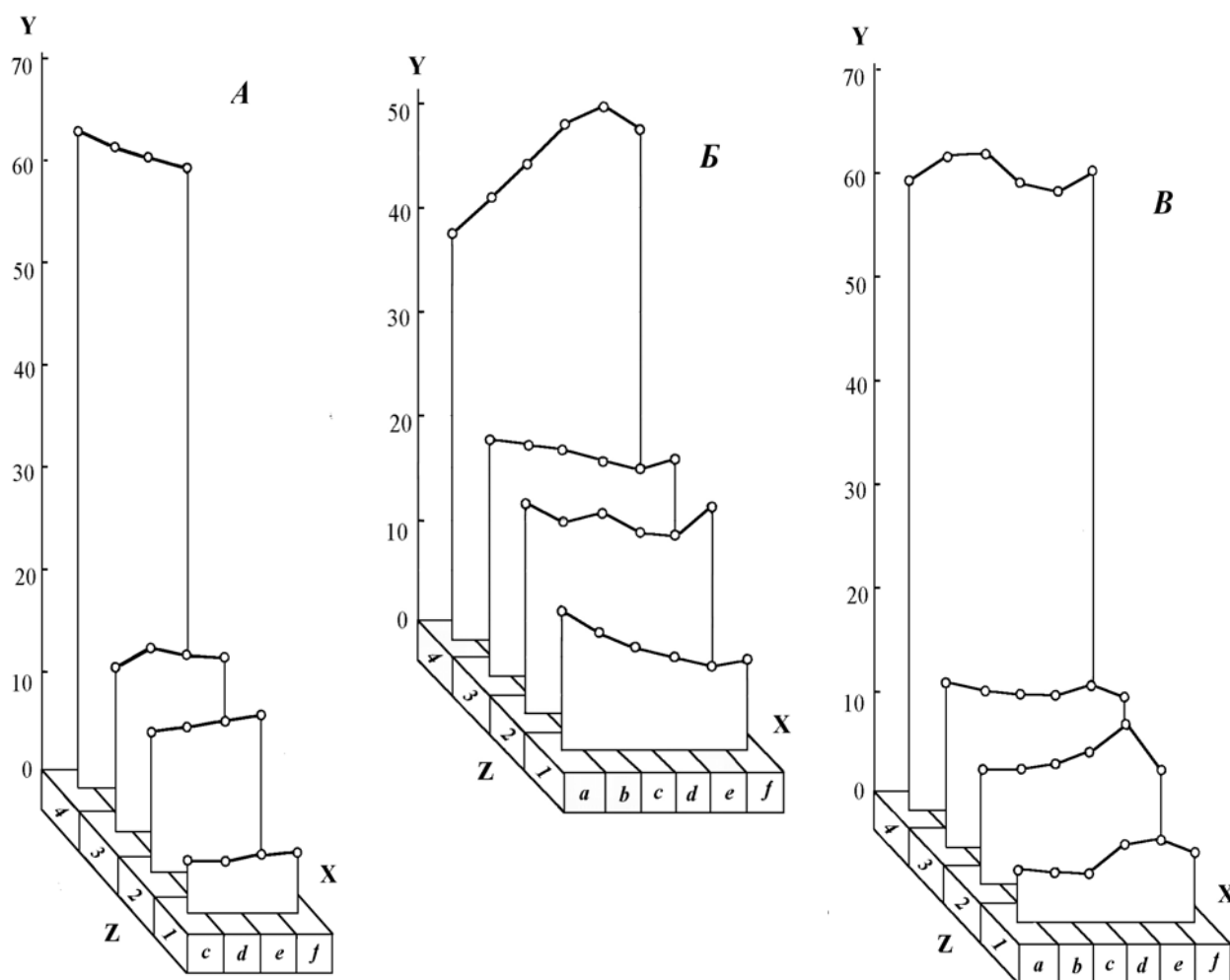


Рис. 3.30. Фракционный состав органических компонентов водопрочных агрегатов, выделенных из сухих отдельных размером > 3 мм гор. Апах (0-30 см) (А) темно-серой лесной почвы и из слоев 4-10 см (Б) и 20-30 см (В) гор. А1 ее целинного аналога (средние данные):

OX – размер водопрочных агрегатов (a - > 3 мм, b – 3-2 мм, c – 2-1 мм, d – 1-0,5 мм, e – 0,5-0,25 мм, f - $< 0,25$ мм);

OZ – концентрация LiCl в 0,2 моль/л LiOH (1 – 4 моль/л, 2 – 2 моль/л, 3 – 1 моль/л, 4 – 0,2 моль/л);

OY - выход фракций, % от общего;

При выявлении последствий сельскохозяйственного использования почв, в частности, для оценки потерь гумуса используют различные подходы (Гринченко с соавт., 1979; Припутина, 1983; Шербаков, Васенев, 1994; Кленов, 1998; Безуглова, 2001), однако чаще всего проводят сопоставление состава и свойств парных (целина-пашня) объектов. Обычно при этом постулируют существование динамического равновесия между процессами минерализации и гумификации в исходном состоянии (целина) и

возможность его достижения после сдвига равновесия в сторону преобладания деструкционных процессов при изменении биологического круговорота (*Орлов, 1990; 1992; Орлов с соавт., 1996*).

Время, необходимое для выхода почв на новый квазиравновесный режим функционирования не конкретизируется, хотя установлено, что максимальные потери гумуса в лесостепных почвах, достигающие по разным данным более 25% общих исходных запасов, происходят преимущественно в первые 30 лет после введения их в сельскохозяйственный круговорот.

Феномен дегумификации лесостепных почв при введении их в культуру освещен в классических монографиях (*Тюрин, 1937; Кононова, 1963*), достаточно интенсивно изучается в настоящее время и связывается с развитием ускоренной биогенной минерализации ГВ на фоне систематического отчуждения наземной фитомассы с урожаем. Несмотря на расхождения в трактовке молекулярных механизмов трансформации гумуса при распашке существует известное единство взглядов на общую направленность процесса - уменьшение доли менее устойчивых «активных» форм при относительном увеличении доли «инертной» его части, притом, что изменения затрагивают преимущественно верхнюю часть гумусового профиля (*Терешенкова, 1986; Шапошникова, Новиков, 1986; Назарова, 1987; Носко, 1987; Козут, Яковченко, 1987; Шарков, 1987; Шеларь, 1988; Титова, Козут, 1991*).

Обычный подход к изучению влияния сельскохозяйственного использования на качественный состав органических компонентов – определение фракционно-группового состава гумуса по методу Тюринна в тех или иных модификациях. Чаще всего встречаются заключения о снижении содержания ФК при увеличении относительной доли ГК за счет компонентов, прочно связанных с минеральной частью почвы. Отмечено также повышение оптической плотности, что интерпретируется как свидетельство формирования в пахотных почвах более гумифицированных, «инертных» ГВ.

При исследовании трансформации органического вещества обрабатываемых почв традиционными методами анализа фракционно-группового состава гумуса результаты обычно интерпретируются излишне произвольно. Поэтому предложение ограничиться только изучением «активной» части гумуса (вытяжка 0,1 моль/л NaOH без предварительной обработки почвы 0,05 моль/л H₂SO₄) (*Титова, Козут, 1991*) в определенной степени резонно. Содержание этой фракции в пахотных почвах лесостепи стабильно ниже, чем в целинных аналогах, в том числе и по результатам наших наблюдений (*Шинкарев, Перепелкина, 1991*).

Для оподзоленных, выщелоченных и типичных черноземов лесостепной зоны Среднего Поволжья было четко показано, что сельскохозяй-

ственное использование приводит к уменьшению содержания азота в гумусовых кислотах пахотных горизонтов за счет потери азотсодержащих компонентов гидролизуемой части (6 моль/л HCl, 110 °C, 24 ч). Этот процесс, который для ГК связан с преимущественной потерей аминокислот, а для ФК - с потерей всех азотсодержащих компонентов гидролизуемой части, приводит к тому, что содержание азота в ГК пахотных горизонтов становится меньше, чем в горизонтах A1 (*Шинкарев, 1986*).

В экспериментах с использованием методов денсиметрического фракционирования установлено, что степень и темпы потерь $C_{\text{орг}}$ из легких фракций с плотностью $<1,8 \text{ г/см}^3$ и $1,8-2,0 \text{ г/см}^3$ при сельскохозяйственном использовании почв существенно выше, чем из фракций с плотностью $>2,0 \text{ г/см}^3$ (*Тимова, Шаймухаметов, 1989; Травникова с соавт., 1992; Jansen et al., 1994*). Важно, что аналитические характеристики органических компонентов тяжелых фракций претерпевают при этом наименьшие изменения (*Dalal, Mayer, 1986; Skjemstad, Dalal, 1987*). Методами спектроскопии ЭПР и ЯМР- ^{13}C получены экспериментальные свидетельства накопления конденсированных ароматических структур «угольного» типа в пахотных лесостепных почвах (*Чуков, 1998; Чуков, 2001*).

Итак, отличительной особенностью процессов трансформации гумуса в пахотных почвах, по сравнению с целинными аналогами, является существенно более жесткий отбор органических компонентов по их устойчивости к биохимической деструкции. С позиций исследования фракционного состава это свойство должно рассматриваться как устойчивость неопределенно многообразных макромолекулярных химических индивидуальностей, не взаимодействующих друг с другом, к воздействию каталитически активных глобулярных белков, обусловленная особенностями их химического строения.

Из того, что аналитически регистрируемые особенности изменения состава объекта заключаются в уменьшении доли компонентов, экстрагируемых при максимальной концентрации осадителя в растворителе, следует, что наиболее растворимые компоненты представляют собой одновременно и наименее устойчивую («активную», «лабильную» и др.) часть макромолекулярной совокупности. Именно легкие денсиметрические фракции, большая часть которых может рассматриваться как субстрат, легко разлагаемый микроорганизмами (*Травникова, Шаймухаметов, 2000*) и потеря которых так характерна для почв, вовлеченных в обработку, ответственны за повышенное содержание наиболее растворимых органических компонентов в ВПА из верхней части гумусового профиля (рис. 3.13, 3.14). Поскольку для пахотных почв характерно селективное накопление наиболее устойчивых органических структур, то с той же степенью уверенности можно заключить, что компоненты, экстрагируемые при минимальной концентрации высаливающего агента в растворителе, напротив,

представляют собой наиболее устойчивые («инертные», «пассивные», «консервативные» и др.) макромолекулярные индивидуальности.

Таким образом, интерпретация результатов фракционного растворения с точки зрения устойчивости органических компонентов к биохимической деструкции становится вполне однозначной, во всяком случае, для крайних ступеней градиента концентраций высаливающего агента в растворителе. Нетрудно прийти к заключению, что фракционное растворение можно рассматривать как перспективный подход к оценке устойчивости органических компонентов лесостепных почв.

В экспериментальных работах, касающихся вопроса ухудшения физических свойств лесостепных почв под влиянием сельскохозяйственного использования, обычно либо просто соотносят структурно-агрегатные характеристики с выраженностью дегумификации (*Королев, 2003*), либо аргументированно констатируют, что снижение содержания и запасов гумуса вызывает ухудшение структурного состояния почв (*Ахтырцев, 1970; Шурикова, Федосенков, 1986; Six et al., 2000a; 2000b*). Однако наши результаты свидетельствуют о неоднозначном характере этой связи. Она может быть не только прямой (дегумификация → деградация водопрочной макроструктуры), но и обратной (деградация водопрочной макроструктуры → дегумификация).

Прямая связь между агрегацией и новообразованными ГВ отмечалась давно (*Хан, 1969*). В верхней части гумусово-аккумулятивного горизонта мы также обнаруживаем повышенное содержание гидрофильных компонентов в наиболее агрегированных почвенных образованиях, уменьшение содержания по мере уменьшения размеров агрегатов (рис. 3.9, 3.10) и, наконец, еще более низкое их содержание в пахотном горизонте (рис. 3.30), который к тому же вообще плохо агрегирован (рис. 3.5). Из этого логически следует, что формирование водопрочной макроструктуры в данном случае предполагает селективное накопление компонентов наиболее гидрофильных фракций органических компонентов во внутреннем объеме агрегатов.

Явление накопления лабильных форм $C_{орг}$ и заметного замедления темпов их минерализации в макроагрегатах привлекает пристальное внимание с разных точек зрения (*Tisdall, 1996; Jastrow, Miller, 1998; Aoyama et al., 1999*). Действительно, за счет ухудшения газообмена, условия внутри ВПА могут быть существенно менее благоприятными для микробной деструкции органических остатков, чем на поверхности агрегатов. Расчеты значений пористости аэрации (воздухосодержания) в агрегатах размером 2-3 мм показывают, что «...вплоть до значений влажности завядания внутри агрегата имеется недостаток воздуха, способствующий развитию анаэробных процессов» (*Шеин, Милановский, 2003, с. 56*). Недавними исследованиями показано, что ГК, выступая одновременно в качестве ак-

цепторов и доноров электронов, способны активировать микробное дыхание в строго анаэробных условиях (*Lovley et al., 1996; Scott et al., 1998; Coates et al., 2002*). Однако хорошо известно, что анаэробное дыхание, в сравнении с аэробным, является существенно менее эффективным путем утилизации органического субстрата (*Грин с соавт., 1990*).

Показано, что органическая часть микроагрегатов всегда старше, чем в водопрочных макроагрегатах в целом (*Elliott, 1986; Gupta and Germida, 1988; Puget et al., 1995*). Например, для глеевой почвы радиоуглеродным методом было показано, что время оборота для $C_{орг}$ в макроагрегатах $>0,25$ мм – 11 лет, в микроагрегатах $<0,05$ мм – 275 лет, причем полимеры растительного и микробного происхождения в микроагрегатах отсутствовали (*Monreal et al., 1997*). Для черноземной почвы стабильность макроагрегатов коррелировала с содержанием липидов, стеролов, лигниновых димеров и алкилароматических структур, а для микроагрегатов связь между содержанием этих структурных единиц и стабильностью была почти не выражена (*Monreal et al., 1995*).

В последних работах, с использованием меченных ^{14}C корней овса, приводятся веские экспериментальные доводы в пользу того, что для относительно ненарушенных систем (условия модельной нулевой обработки) внутриагрегатное органическое вещество является более важным с точки зрения стабилизации водопрочной макроструктуры (*Gale et al., 2000a; 2000б*). Характерно, что к таким выводам можно было прийти уже через 1 год инкубации.

Уровень накопления относительно лабильных органических компонентов, таким образом, должен быть положительно связан с внутренним объемом ВПА и отрицательно – с площадью поверхности агрегатов. Объем сферы увеличивается пропорционально кубу радиуса ($V = 4/3 \pi R^3$), тогда как площадь поверхности – пропорционально квадрату радиуса ($S = 4 \pi R^2$). Следовательно, повышенное содержание $C_{орг}$ в ВПА большего размера может быть обусловлено простыми физическими причинами – с ростом линейных размеров объем агрегата (область замедленной минерализации) увеличивается быстрее, чем площадь поверхности (область ускоренной минерализации). Последствия обратного процесса (деградация водопрочной макроструктуры) вполне очевидны.

Акцентируя внимание на неоднозначном характере связи между ухудшением структурного состояния обрабатываемых почв и снижением содержания и запасов гумуса, следует, кроме того, заметить, что перемешивание почвенной массы при механической обработке может сопровождаться не только механическим разрушением агрегатов, при котором увеличивается их свободная поверхность, но и переносом агрегатов в условия, существенно отличающиеся от тех, в которых они изначально сформировались.

Обязательной предпосылкой для механизма агрегации доминирующего в верхней части гумусово-аккумулятивных горизонтов лесостепных почв является постоянный приток свежего органического вещества. Наглядной иллюстрацией влияния смены условий на состояние водопрочной макроструктуры являются результаты структурно-агрегатного анализа образцов из верхней части гор. [А1] тяжелосуглинистых черноземных почв, погребенных на разной глубине под средней частью основания насыпи внешнего вала насыпного фортификационного сооружения Волжской Булгарии (Ганина с соавт., 2003).

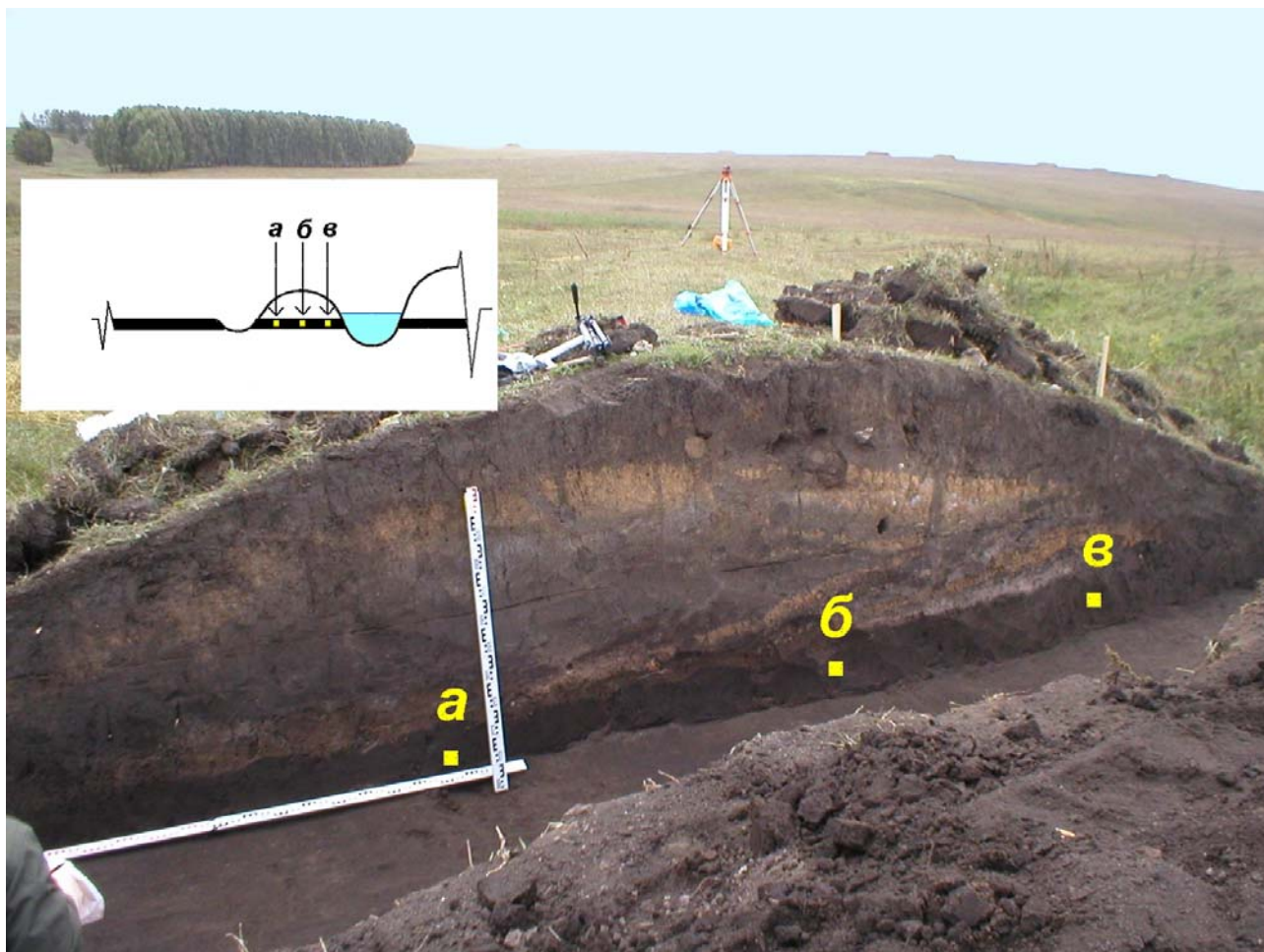


Рис.3.31. Периферийный вал Больше-Кляринского городища, вскрытый археологическим раскопом и точки отбора проб для структурно-агрегатного анализа: под внешней (а), средней (б) и внутренней (в) частями основания насыпи.

Больше-Кляринское городище было сооружено между XII-XIV веками (Фахрутдинов, 1975). Приемы, которые использовались при сооружении внешнего вала, сводились просто к укладке грунта на поверхность почвы (Губайдуллин, 2002), что отчетливо видно на стенке археологического раскопа (рис. 3.31). Следовательно, возможность нарушения исход-

ного взаимного расположения агрегатов в почвенном профиле была сведена к минимуму.

Контрольные образцы отбирались из гор. А1 залежного чернозема, прилегающего к городищу с напольной стороны, и черноземной почвы, образовавшейся на поверхности периферийной искусственной насыпи. Результаты мокрого просеивания (табл. 3.6) четко показали, что и щадящий перенос ВПА в условия биохимически менее жесткие, но сильно затруднявшие или практически исключавшие в течение нескольких столетий поступление органических остатков и контакт твердых фаз с корневыми системами растений, привел к сильно выраженному или практически к полному разрушению водопрочной макроструктуры.

Таблица 3.6

Структурно-агрегатный состав гумусово-аккумулятивных горизонтов черноземов Больше-Кляринского городища, %

Место отбора образцов	Горизонт, глубина взятия образца, см	Гумус, %	Размер фракций, мм *								
			> 10	10-7	7-5	5-3	3-2	2-1	1-0,5	0,5-0,25	<0,25
Вершина вала	А1 (4-10)	8,1	8	7	6	$\frac{16}{19}$	$\frac{12}{7}$	$\frac{26}{13}$	$\frac{4}{19}$	$\frac{7}{16}$	$\frac{14}{26}$
Целина (залежь)	А1 (4-14)	8,1	11	2	3	$\frac{16}{11}$	$\frac{20}{9}$	$\frac{33}{22}$	$\frac{3}{21}$	$\frac{4}{13}$	$\frac{7}{24}$
Под валом	[А1] (54-74)	6,7	3	6	11	$\frac{25}{1}$	$\frac{16}{4}$	$\frac{23}{10}$	$\frac{3}{17}$	$\frac{5}{21}$	$\frac{8}{48}$
Под валом	[А1] (134-144)	7,9	15	4	7	16	12	$\frac{26}{1}$	$\frac{4}{11}$	$\frac{6}{19}$	$\frac{10}{68}$

Примечание. В числителе результаты сухого, в знаменателе – мокрого просеивания

Еще более очевидные свидетельства вклада корневых систем в создание водопрочной макроструктуры дают результаты более детального исследования. В этом случае анализировали образцы из верхней части гор. [А1] погребенных почв, отобранных под разными частями основания насыпи, на участке с наибольшей ее мощностью (рис. 3.31). Структурно-агрегатный анализ выполняли по прописи Хана. Результаты, приведенные в табл. 3.7. показывают, что наибольшая распыленность характерна для почвенных образцов, отобранных под средней частью основания вала,

там, где погребенная почва была наименее доступна для корневых систем растений.

Таблица 3.7

Структурно-агрегатный состав образцов погребенной черноземной почвы, отобранных под различными участками насыпи периферийного вала

Структурные отдельности		Фракции ВПА, %					
Ø, мм	%	>3	3-2	2-1	1-0,5	0,5-0,25	<0,25
<i>Под внешней частью основания насыпи</i>							
>10	27	2	5	26	15	22	29
10-7	7	2	1	13	19	33	32
7-5	6	1	1	14	9	35	40
5-3	13	2	2	21	14	30	31
3-2	13		1	28	9	31	30
2-1	21			10	13	36	41
1-0,5	4				7	37	56
0,5-0,25	5					50	50
<0,25	4						
<i>Под средней частью основания насыпи</i>							
>10	35	-	-	6	10	34	50
10-7	6	-	-	1	3	26	70
7-5	7	-	-	1	3	25	70
5-3	15	-	-	1	5	35	59
3-2	12		-	2	4	27	68
2-1	15			2	5	35	58
1-0,5	3				1	16	82
0,5-0,25	5					9	91
<0,25	4						
<i>Под внутренней частью основания насыпи</i>							
>10	60	-	1	29	11	23	36
10-7	7	2	2	14	9	27	46
7-5	5	2	3	10	8	27	50
5-3	8	-	-	1	5	35	59
3-2	5		2	9	8	32	49
2-1	7			6	8	31	55
1-0,5	2				29	28	42
0,5-0,25	3					32	68
<0,25	3						

На примере темно-серой лесной почвы показано, что даже в одном генетическом горизонте процессы образования водопрочной макроструктуры имеют весьма специфические особенности в верхней и нижней его части. Допуская существование квазиравновесных агрегатных состояний по отношению к континууму внешних условий (сезонные циклы колебаний температуры, влажности, активности биоты, особенности процессов массопереноса и др.), придется признать и возможность негативных последствий самого факта нарушения естественного сложения гумусово-аккумулятивного горизонта при обработке почвы.

3.2.7 Причинно-следственные связи между механизмами образования водопрочной макроструктуры в гумусовом профиле и фракционным составом органических компонентов в агрегатах

Желание получить исчерпывающие ответы на все вопросы обычно приводит к тому, что конечным результатом усилий является вывод о необходимости проведения дополнительных исследований. Задачи обычно соотносятся с возможностями, однако нередко возникают и ситуации, когда истолкование результатов оказывается существенно более продвинутым за рамки, ограничивающие интерпретационный потенциал конкретного метода анализа. При попытке анализа того или иного аспекта такого в высшей степени сложного явления как агрегация твердых фаз почвы опасность непреднамеренных логических ошибок при выстраивании цепи причинно-следственных связей сильно возрастает. Поэтому целесообразно обозначить разумные пределы интерпретации результатов фракционного растворения.

Детерминированное описание ВПА как объекта исследования представляет собой проблему, адекватную по сложности количественному и качественному описанию ГВ или тонкодисперсных почвенных минералов, а может быть (что более вероятно), проблему более высокого уровня сложности. Поэтому ограничимся констатацией огромного разнообразия способов агрегатной стабилизации твердых фаз почвы, поскольку, несмотря на пристрастные позиции отдельных исследователей, это наиболее общее заключение, которое может быть сделано на основе анализа экспериментальных, обзорных и теоретических работ, касающихся образования в почвах водопрочной макро- и микроструктуры.

Способы стабилизации могут сложным образом накладываться друг на друга, вклад их может изменяться в пространстве и времени, поэтому лучше получить приближенное представление о вкладе в агрегацию наи-

более важных составляющих, чем стремиться окончательно выявить все, которые сами могут измениться, что в свою очередь повлечет за собой изменения других. Следовательно, решение задачи сводится к выявлению доминирующего механизма путем определения аналитического показателя, обеспечивающего сопоставление и выбор наиболее предпочтительных альтернатив. При этом наиболее простым, хотя и трудоемким подходом является исследование всего размерного ряда агрегатов.

Примем, что водопрочная отдельность - это упрощенный мыслимый объект, и рассмотрим цепи причинно-следственных связей между механизмами стабилизации ВПА в гумусовом профиле и результатами анализа фракционного состава органических компонентов в агрегатах.

В верхней части гумусово-аккумулятивного горизонта повторяющийся ряд прямых и косвенных воздействий биологических агентов (корневые системы растений, микроорганизмы, микро- и мезофауна) на твердые фазы почв обеспечивает их существование как совокупности микроагрегатов и ЭПЧ, скрепленных вместе в водопрочные макроагрегаты посредством находящихся на ранних стадиях разложения органических остатков.

Условия для биохимической деструкции органических субстратов во внутреннем объеме агрегатов менее благоприятны, чем на их поверхности, экспонированной в межагрегатные промежутки. Поэтому для динамического равновесия между процессами поступления органических (главным образом корневых) остатков в почву и процессами их минерализации при наличии водопрочной макроструктуры характерно повышенное содержание менее устойчивых к разложению органических субстанций, причем тем большее, чем больше размер ВПА.

Фракционный состав растворимой в разбавленных растворах щелочей части органических остатков растительного, животного и микробного происхождения различной степени минерализации характеризуется существенно повышенным относительным содержанием наиболее гидрофильных компонентов по сравнению с растворимыми органическими компонентами исходных ВПА. С увеличением размера ВПА доля наиболее гидрофильных органических компонентов в составе фракций возрастает.

Могут ли результаты исследования фракционного состава органических компонентов в ВПА верхней части гумусово-аккумулятивного горизонта темно-серой лесной почвы интерпретироваться как строгое свидетельство доминирующего вклада органических остатков в образование водопрочной макроструктуры? Безусловно, да, причем для почв лесостепи вообще, поскольку картина причинно-следственных связей имеет слишком универсальный характер, чтобы были серьезные причины, ограничивающие область ее применения только исследованным объектом.

Следует ли из полученных результатов, что щелочнорастворимая часть органических остатков, которая более гидрофильна по составу, сама по себе имеет универсальное значение для образования водопрочной макроструктуры? Логически, совсем не обязательно, поскольку это только одно из возможных следствий фактора (поступление органических остатков), который обозначен как исходное звено в цепи причинно-следственных построений. С точки же зрения научной практики трудность даже не в том, что мы пока не располагаем прямыми экспериментальными данными, подтверждающими это положение, а в том, что для однозначной его констатации мы должны знать особенности химического строения компонентов, составляющих растворимую часть органических остатков. Можно сколько угодно решать вопрос о роли в явлениях упрочения внутренних связей в агрегатах различных групп ГВ и даже однозначно связывать ухудшение структурного состояния обрабатываемых почв лесостепи с наиболее лабильной частью фракций ФК (*Сорочкин с соавт., 1990*). Однако, не зная химического строения ГВ (а таково положение дел в настоящее время), мы не можем прийти к корректному заключению о причинах, обуславливающих наличие тех или иных свойств, которые важны с точки зрения образования водопрочной структуры.

Отрицательная трансформации вторичных слюд и смешанослойных фаз с высоким содержанием слюдяных пакетов в верхней части гумусово-аккумулятивного горизонта приводит к образованию дисперсного смектитового материала, который, по мере образования, мигрирует вниз по профилю в периоды формирования преимущественных потоков влаги. Водопрочная макроструктура в нижней части гумусового профиля формируется в процессе коагуляции органо-минеральных смектитовых фаз по стенкам трещин и транспортных пор. Следствием этого процесса является превращение почвенной массы в систему блоков со смектитовыми оторочками.

Области аккумуляции материала, ответственного за образование водопрочной макроструктуры, связаны уже не с внутренним объемом агрегатов, как в верхней части гумусового профиля, а с их поверхностью, поэтому выраженность признака тем больше, чем меньше (до известных пределов) размер ВПА. Фактически наблюдаемые экстремумы находятся в области 0,25- 1 мм.

Фракционный состав щелочнорастворимой органической составляющей, ассоциированной со смектитовыми дисперсиями, характеризуется повышенным относительным содержанием наиболее гидрофильных компонентов. Их доля закономерно увеличивается с уменьшением размеров ВПА и достигает максимума в размерной области 0,5-0,25 мм.

Могут ли результаты исследования фракционного состава органических компонентов в ВПА нижней части гумусового профиля интерпрети-

роваться как строгое свидетельство того, что транспорт смектитовых дисперсий из верхней части профиля в нижнюю осуществляется в органоминеральной форме? Вполне уверенно, хотя для полной однозначности необходима количественная диагностика неупорядоченных смешанослойных фаз в илистой фракции ВПА, которая пока затруднена объективными причинами.

Можно ли утверждать, что органические компоненты, ассоциированные с привнесенным смектитовым материалом, играют ведущую роль (вместе с минеральными дисперсиями) в образовании водопрочной макроструктуры в нижней части гумусового профиля? Вне сомнений, поскольку вторичные алюмосиликаты сами по себе водопрочной макроструктуры создать не в состоянии.

Следует ли из результатов анализов фракционного состава ВПА, что особая роль органического вещества, ассоциированного с новообразованными алюмосиликатами, в образовании водопрочной макроструктуры в нижней части гумусового профиля обусловлена повышенным относительным содержанием более гидрофильных компонентов? Для однозначной констатации этого следствия опять не будет логической необходимости. Фракционный состав характеризуется специфическими или иными особенностями постольку, поскольку анализируемый объект имеет специфическую предисторию (отбор органических компонентов по средству к новообразованной алюмоосиликатной матрице, по миграционной способности и др.), но не наоборот. При обратном утверждении неоправданно возрастает опасность подмены причины следствием. Остается добавить, что без знания химического строения органических компонентов, связанных с дисперсиями, трудно представить себе и корректный экспериментальный эквивалент, позволяющий полностью утвердительно ответить на приведенный выше вопрос.

3.3 Перспективы использования метода фракционного растворения для строгого решения задачи фракционирования гумусовых веществ

Использование метода для характеристики «фракционного состава» органических компонентов предполагает акцентирование внимания на химической природе и молекулярных массах органических компонентов, проявляющихся через их растворимость, и абстрагирование от учета вклада факторов, лимитирующих достижение квазиравновесных состояний на границе раздела твердые фазы–раствор. Последнее делает такой подход физико-химически нестрогим, однако продуктивность его очевидна и вполне убедительно показана на примере исследования фракционного со-

става органических компонентов ВПА. Результаты фракционного растворения с использованием ступенчатого градиента концентраций высаливающего агента в щелочном растворителе могут использоваться в качестве своеобразного дескриптора, позволяющего сопоставлять почвенные объекты по составу и свойствам растворимых органических компонентов. Кроме того, они могут быть использованы в качестве критерия для сравнительной оценки растворимой в разбавленных растворах щелочей органической части почвенных объектов по устойчивости к биохимической деструкции, обусловленной особенностями химического строения органических компонентов.

Развернутая перспектива с перечислением задач, для решения которых метод фракционного растворения может оказаться полезным, видится вообще весьма широкой, однако, объективно, возможности интерпретации результатов с позиций специфики качественного состава серьезно ограничены тем, что химическое строение фракционируемых соединений неизвестно. С другой стороны, разработанный метод очень гибок и крайне заманчивой может показаться возможность строгого решения задачи фракционирования ГВ уже непосредственно на стадии выделения их из почвы. Этот вопрос необходимо рассмотреть специально.

Логическим завершением редукционистского подхода к исследованию ГВ является установление их химической структуры, что в конечном итоге сводится к решению задачи анализа компонентного (молекулярного) состава. В наиболее сложном для решения общем виде последняя может быть сформулирована как задача качественного и количественного органического анализа неаддитивной совокупности неопределенно большого множества высокомолекулярных веществ, различающихся по молекулярным массам и химической неоднородности, при условии, что их химическая структура неизвестна вообще. Непреходящая уверенность в том, что она, в конце концов, будет решена, является, по нашему мнению, очень характерной чертой всей истории изучения ГВ. С других позиций трудно объяснить феномен упорных и постоянных экспериментальных поисков в рамках классической схемы компонентного органического анализа, включающей пробоподготовку (перевод вещества в необходимое фазовое состояние, разделение, при необходимости концентрирование и выделение индивидуальных соединений) и собственно анализ.

Идентификация органических веществ почти во всех случаях возможна только после разделения смеси на индивидуальные соединения, поэтому предметным может быть лишь обсуждение трудностей достижения целей пробоподготовки компонентов. Однако из приведенной выше формулировки прямо вытекает очень важное следствие - при анализе объектов неизвестного состава пробоподготовка и собственно анализ не могут рассматриваться как независимые части аналитического цикла, поскольку в

условиях, когда химическая структура определяемых компонентов неизвестна, велика вероятность их модификации в процессе пробоподготовки (Кузьмин, Попов, 1990). Это хорошо известно специалистам, особенно когда речь идет о деструкционных явлениях, вместе с тем необходимо заметить, что изменения химической природы ГВ, теоретически, могут охватывать очень широкий круг процессов - от простой деструкции отдельных макромолекул до рекомбинации всей их совокупности через любые валентные и невалентные взаимодействия между собой.

Методы разделения основаны либо на применении межфазного массообмена для достижения равновесного или квазиравновесного состояния в гетерогенной системе, либо на процессах, в которых разделение веществ зависит от скорости их перемещения в силовом поле. Остановимся на первой группе методов и априорно примем, что различие в коэффициентах распределения ГВ между фазами, в принципе, допускает возможность их разделения. Тогда решить задачу в части пробоподготовки означает экспериментально подтвердить возможность достижения таких параметров фазовых равновесий при проведении операций, которые были бы достаточны для того, чтобы обеспечить сохранение компонентов в неизменном состоянии, исключить явления стохастической самоорганизации их в надмолекулярные структуры и, в конечном итоге, достичь необходимого разрешения при фракционировании. Попытаемся не просто в очередной раз «решить» задачу (а решить ее корректно пока еще никому не удавалось), но, на примере использования для разделения ГВ колоночного варианта метода фракционного растворения, критически оценить те экспериментальные ориентиры, продвижение в направлении которых могло бы обеспечить постоянный прогресс на пути к строгим решениям задачи пробоподготовки гумусовых компонентов.

Вполне очевидно, что свойства фракций, полученных при использовании для разделения ступенчатого градиента концентраций осадителя, являются, в сущности, результатом наложения свойств различных макромолекул. Свойства композиционно неоднородных макромолекулярных смесей, разумеется, не могут определяться однозначно средней молекулярной массой и средним составом образца. Таким образом, если задача фракционирования определена как пробоподготовка, предшествующая компонентному органическому анализу, то ее корректное решение сводится к получению гомогенных фракций. Количество ступеней градиента концентраций, следовательно, должно быть адекватно гетерогенности анализируемого множества компонентов.

Очевидно, что для дифференцирования градиента до необходимого разрешения уже неприемлем простой экстенсивный подход, и от ступенчатого придется перейти к непрерывно изменяющемуся градиенту концентраций электролита в щелочном растворителе. В предельном случае

элюирование следующего компонента макромолекулярной смеси должно начинаться после исчерпывающего выделения предыдущего. Вероятность достижения межфазных равновесий тем выше, чем медленнее уменьшается концентрация соли в щелочном элюенте. Напротив, чем быстрее разбавление элюента, тем вероятнее, что макромолекулы на кривой распределения по молекулярным массам и химической неоднородности окажутся не на своем месте.

В общих чертах проясняются и экспериментальные ориентиры, о которых шла речь, поскольку, как уже отмечалось в разделе 3.4.2, перспективы все большего разрешения при разделении множества гумусовых компонентов четко увязаны с увеличением времени развертки градиента концентраций высаливающего агента. За счет оптимизации параметров U и V_0 (2.1-2.2) проблема фракционирования ГВ в перспективе как будто «решается», однако, придя к такому заключению, необходимо более конкретно определиться с кинетическими параметрами фракционирования и ответить хотя бы на вопрос - в каких временных единицах должна измеряться длительность развертки градиента, позволяющая добиться необходимого разрешения?

Для решения относительно простых задач сравнения фракционного состава ГВ различных почв (*Шинкарев с соавт., 1990б; Шинкарев, Перепелкина, 1991*), размерных фракций водопрочных агрегатов (*Шинкарев, Перепелкина, 1997*) или денсиметрических фракций (*Шинкарев с соавт., 1999б*) удобно было работать в рамках быстрой кинетики растворения, когда элюирование каждой фракции занимало 40 мин. По понятным причинам, для фракционирования высокого разрешения такой подход уже неприемлем. В качестве иллюстрации приведем результаты исследования динамики достижения квазиравновесных состояний при межфазном распределении органических компонентов в системе щелочной раствор NaCl - почва по схеме суммирующего фракционирования (*Баттиста, 1971*) в вариантах растворения и осаждения.

Опыт был спланирован таким образом, чтобы сравниваемые между собой варианты имели постоянный состав. В первой серии экспериментов навески (0,375 г) протонированной темно-серой лесной почвы (гор. А1, 4-10 см) помещали в мерные колбы на 100 мл и приливали к ним щелочные (0,1 моль/л NaOH) растворы NaCl до метки. Использовали растворы, содержащие 0,5, 1,0, 2,0, и 4,0 моль/л NaCl. Во второй серии экспериментов к таким же навескам в мерных колбах приливали по 90 мл 0,1 моль/л NaOH и через 24 ч вносили в колбы точные навески соли таким образом, чтобы конечная концентрация NaCl (после доведения объема до 100 мл 0,1 моль/л NaOH) составила 0,5, 1,0, 2,0, и 4,0 моль/л. В течение всего времени опыта поддерживали постоянную температуру (25 °C). Все растворы барботировали N₂. Контроль за динамикой осуществляли путем из-

мерения через определенные промежутки времени оптической плотности ($\lambda = 450$ нм, $l = 1$ см) в порциях растворов после их центрифугирования (6000 g, 1 ч).

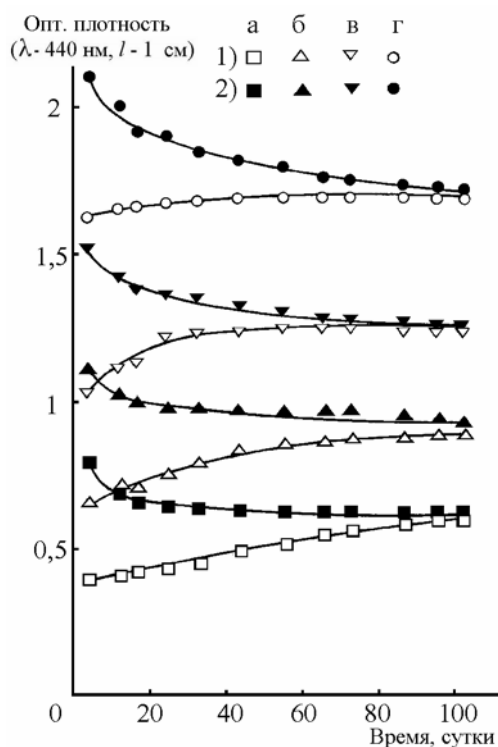


Рис. 3.32. Динамика изменения оптической плотности надосадочной жидкости в системе почва - щелочной раствор NaCl (а, б, в, г - 4 моль/л, 2 моль/л, 1 моль/л и 0,5 моль/л NaCl в 0,1 моль/л NaOH, соответственно) при суммирующем фракционировании органических компонентов темно-серой лесной почвы в вариантах растворения (1) и осаждения (2):

Результаты экспериментов (рис. 3.32) показывают, что для достижения квазиравновесных состояний как в случае с растворением, так и в случае с осаждением требуется не менее трех месяцев. Общее время, которое должно быть затрачено на развертку градиента концентраций, будет рассчитываться как сумма времен, затрачиваемых на выделение каждой гомогенной фракции. Допустим, что задача сводится к разделению исходной макромолекулярной совокупности только на $n \cdot 10^3$ фракций. Тогда, исходя из кинетических ограничений, придется признать, что продолжительность фракционирования (как при фракционном растворении, так и при фракционном осаждении) окажется вообще несовместимой с временными рамками лабораторного эксперимента и, что проверка адекватности выделенных компонентов исходным вырастет в самостоятельную проблему.

Необходимо, наконец, обсудить и гносеологический аспект проблемы, основываясь хотя бы на самых общих закономерностях функционирования

науки в информационно-кибернетическом плане (Яблонский, 2001).

Современные исследования в связи с развитием информационно-кибернетических представлений широко распространили взгляд на науку как на своеобразное кодирующее устройство. Наука рассматривается как моделирование среды, которое интерпретируется как уменьшение избыточности, «сжатие» первичной информации путем кодирования. Еще более адекватным функциям науки представляется подход к процессу познания не просто как к процессу кодирования, а как к процессу обнаружения избыточности (инвариантных характеристик) внешнего мира.

В наиболее общем виде под инвариантами системы обычно понимаются такие ее характеристики, свойства или параметры, которые остаются

ся постоянными по отношению к определенной группе преобразований самой системы. Попытки подойти с количественной точки зрения к такому качественному понятию, как избыточность чаще всего ведут к использованию (в интерпретации, выходящей за рамки чисто информационных представлений) известной формулы Шеннона (Шеннон, 1963):

$$R = 1 - H/H_{\max}, \quad (3.15)$$

где R - избыточность; H_{\max} - энтропийная мера максимальной неопределенности при данном пространстве возможностей; H – энтропия, характеризующая меру реальной неопределенности. Здесь важно подчеркнуть, что в классической теории информации Шеннона не рассматривается ни проблема порождения множества возможных сообщений, ни проблема полезности, ценности переданной информации. Но именно эти аспекты становятся особенно важными при обсуждении перспектив решения задачи компонентного органического анализа ГВ, причем первый аспект уже обсужден детально в главе 1.

Обязательным условием устойчивого функционирования гетеротрофного комплекса почвенной биоты является открытие инвариантных соотношений и организация поиска «решений», отвечающих структурной организации органического субстрата, то есть извлечение и использование биотой его избыточности на метаболическом уровне обмена веществом и энергией. Конечным результатом такого «познания» гетеротрофными микроорганизмами внешней среды путем отбора инвариантов будет метастабильная рандомизованная совокупность высокомолекулярных химических индивидуальностей (Шинкарев, Гневашев, 2001), которая в информационном плане представляет собой множество сообщений, относительная энтропийная функция (H/H_{\max}) которых имеет явную тенденцию стремиться к 1. Эффективное кодирование возможно только при условии избыточности сообщений. Это кодирование, исключая избыточность и «сжимая» тем самым соответствующую информацию, позволяет обрабатывать большие ее массивы. Коэффициент эффективности кодирования определяют коэффициентом «сжатия» соответствующей информации, то есть отношением средней длины сообщения при условии кодирования (при использовании избыточности) к длине сообщения при отсутствии данных об избыточности. Таким образом, коэффициент «сжатия» определяется отношением энтропий H/H_{\max} , поскольку первая длина пропорциональна H , а вторая - H_{\max} . Положим, что ценой огромных усилий исходное пространство возможностей уже детерминировано в рамках компонентного органического анализа (как информация о конституции, конформации и конфигурации каждой химической индивидуальности). Мы, конечно, не можем утверждать, что в этой информации вовсе нет инвариантов. Однако

то, что мы знаем сейчас о генезисе совокупности макромолекулярных химических индивидуальностей (проблема «на входе») похоже, не позволяет, сколько ни будь определиться с перспективами «прагматического» использования информации (проблема «на выходе»).

В заключении можно было бы ограничиться указанием на очевидную непродуктивность абсолютизации аналитического подхода в виду явной несообразности между целью и средствами, которыми эта цель может быть достигнута. Однако здесь может быть сделано еще одно несколько более неожиданное заключение. Дело в том, что все изложенное выше допускает перевод на язык термодинамики, поскольку, используемая формула (3.15), имеет не только информационный, но и термодинамический смысл (*Хакен, 1985*). В данном случае речь идет о пока не изученных термодинамических аспектах функционирования такой системы как глино-металло-органический комплекс почвы.

Понятно, что для адекватного описания этой системы необходимо было бы перейти от простейших физико-механических моделей к дополнительным переменным и моделям, описывающим так называемые сложные системы. Допустим, что задача развития термодинамики глино-металло-органического комплекса почв уже возникла. Тогда представляется вполне достоверным, что выбор адекватного инструментария для конструирования термодинамики будет обусловлен возможностью проявления такого эффекта сложности (не имеющего места в традиционных моделях с определенным компонентным составом), который, не вдаваясь в детальный анализ, можно охарактеризовать как бесконечную поливариантность состава системы.

Глава 4

Исследование сродства органических компонентов к глино-органической матрице почв лесостепи

Будем исходить из того, что изложенные в разделе 1.2 соображения относительно использования системного подхода для исследования ГВ в состоянии обеспечить качественное понимание сути дела, позволяющее обобщать экспериментальные данные, формулировать гипотезы и планировать новые эксперименты и, следовательно, стать методологической основой исследования глино-металло-органического комплекса почв. Тогда принимается, что высокогетерогенное и поливариантное содержимое «черного ящика» самоорганизовано, а изучение механизмов его функционирования в принципе сводится к отслеживанию изменений внутренних связей объекта как ответов на внешние воздействия функциональных систем живых организмов в континууме факторов внешней среды.

Для практического применения предлагаемого подхода полезен интегральный эмпирический критерий, который, имея вполне определенный физический смысл, позволял бы характеризовать кинетическую устойчивость взаимосвязанной совокупности компонентов глино-металло-органического комплекса по отношению к диспергирующему воздействию внешних физико-химических факторов. Применительно к органической составляющей в разделе 2.4.2 было показано, что особенности пространственной организации макромолекул в структурах глино-металло-органического комплекса оказывают влияние на результаты фракционирования тем большее, чем быстрее происходит разворачивание градиента концентраций. Поэтому фракционное растворение методом элюирования из колонки в варианте с непрерывно изменяющимся градиентом концентраций высаливающего агента может быть использовано для сравнения почв по общим картинам пространственных затруднений на пути органических компонентов глино-металло-органического комплекса в раствор.

4.1 Особенности интерпретации результатов фракционного растворения при быстро разворачивающемся градиенте концентраций

4.1.1 Понятийно-терминологический аппарат

Понятийно-терминологический аппарат занимает одно из важнейших мест в любой науке, поскольку понятия, фиксированные в терминах, выступают как инструмент научного исследования. В научной практике «термином» называется точное обозначение строго определенного понятия (*Кондаков, 1976*), однако когда дело касается множества органических компонентов неизвестной химической природы трудно снять полисемию даже на уровне базовых понятий. Понятийные объемы терминов, применяемых в химии гумуса, перманентно пересматриваются, предлагаются новые термины (*Тюрин, 1937; Орлов, 1975; 1990; Александрова, 1980; Дергачева, 1989*), причем разработка универсальной терминологии и номенклатуры иногда рассматривается даже как «...один из самых сложных вопросов науки о гумусе» (*Дергачева, 1989, с. 11*).

При использовании короткой развертки градиента концентраций, уже из соображений большей строгости интерпретации результатов, нецелесообразно употребление терминов, характеризующих молекулярную и химическую неоднородность ГВ. Действительно, при наличии сильных пространственных затруднений, обусловленных взаимодействиями макромолекул между собой и с минеральными поверхностями, и быстрой смене концентрации растворителя, будет происходить переход в раствор уже не только отдельных компонентов, но и их ассоциатов. При этом результирующие кривые будут отражать не столько состав этих компонентов в виде закономерного непрерывного ряда распределений по молекулярным массам и химической неоднородности, сколько просто характеризовать их сродство к исходной органо-минеральной матрице. Это будет уже не столько характеристика частей целого, сколько характеристика взаимоотношений между частями целого, отношения их взаимосвязанной совокупности к воздействию растворителя, растворяющая способность которого преднамеренно увеличивается слишком быстро, чтобы было уместно вообще упоминать о фазовых равновесиях.

Используемые выше словосочетания «более (менее) гидрофильные», «более (менее) гидрофобные», «более (менее) высокомолекулярные», «близкие к ФК (ГК)» и др. являются, конечно, весьма расплывчатыми. Однако, когда речь шла о собственно разделении (фракционировании) совокупности макромолекул, их использование было целесообразным, поскольку через характеристику особенностей свойств и состава они указы-

вали на особенности химической природы разделяемых компонентов. При интерпретации результатов фракционного растворения в сильно неравновесных условиях необходима уже другая терминология, характеризующая не химическую природу компонентов, а прочность связей макромолекул друг с другом в органо-минеральной матрице.

Выражения «лабильные» и «инертные» (лат. *labilis* - нестойкий, неустойчивый; лат. *inertis* - бездеятельный, безынициативный, пассивный, вялый (*Локшина, 1988*)) не отражают сути характеристики, а иногда используемая пара определений «рыхлосвязанные» и «прочносвязанные» (*Яковченко, 1982*) семантически не вполне точна («рыхлый» и «прочный» – не слишком удачные антонимы). К тому же по отношению к растворимой части органических компонентов имеет смысл использование только сравнительных степеней антонимов. К примеру, едва ли оправданно использовать выражение «прочносвязанные ГВ» если они все же растворяются, точно так же, как некорректно было бы использовать выражение «гидрофобные ГВ», характеризуя компоненты растворимые в разбавленном водном растворе щелочи. Вполне адекватно отражающими общий смысл характеристики будут сравнительные степени от «ассоциированности» (лат. *associare* – соединять) органических компонентов, в соответствии с широким смыслом, который вкладывается химиками в понятие «ассоциация» - объединение компонентов не вызывающее изменения их химической природы. Поэтому обозначим ту часть объединенной совокупности макромолекул, которая способна покинуть органо-минеральную матрицу при высоких концентрациях высаливающего агента в щелочном растворе как «менее ассоциированную», а ту ее часть, которая способна перейти в раствор ближе к концу анализа - как «более ассоциированную».

Выражение «фракционный состав» также не соотнобразуется со смыслом информации, которую собираются получить, проводя эксперименты при быстрой развертке градиента концентраций. Рассуждения с аналитических позиций предполагают абстрагирование от вклада кинетического фактора в результаты разделения. Поэтому выражение «фракционный состав» употребляется адекватно смыслу для обозначения результата разделения смеси на части, по свойствам, которые присущи им самим. Рассуждения с позиций целостного подхода, напротив, предполагают абстрагирование от факта влияния на результаты фракционного растворения химической неоднородности и полидисперсности органических компонентов и акцентирование внимания на сильной неравновесности процесса в целом. Экспериментальная кривая в этом случае «должна» отражать ход развития явления разрушения (разборки) целого на более простые объединения частей и отдельные части под влиянием усиливающегося воздействия внешнего диспергирующего фактора, разворачивание которого во времени происходит в строго фиксированных условиях.

Выражение «кинетика процесса» имеет в физико-химии слишком строгий смысл, чтобы применять его для столь сложного и неоднозначного явления. Процессы массопереноса в колонках обычно называются динамическими (Самсонов, Меленевский, 1986; Когановский с соавт., 1990) и адекватнее обозначит результат теста более общее выражение «динамика растворения».

4.1.2 Сравнительный графический анализ результатов

Рассмотрим некоторые варианты сравнения нормированных кривых динамики растворения для случая, когда параметры U (или $U_{вх}$ и $U_{вых}$), V_0 и C_0 (2.1, 2.2) фиксированы во всех анализах одинаково.

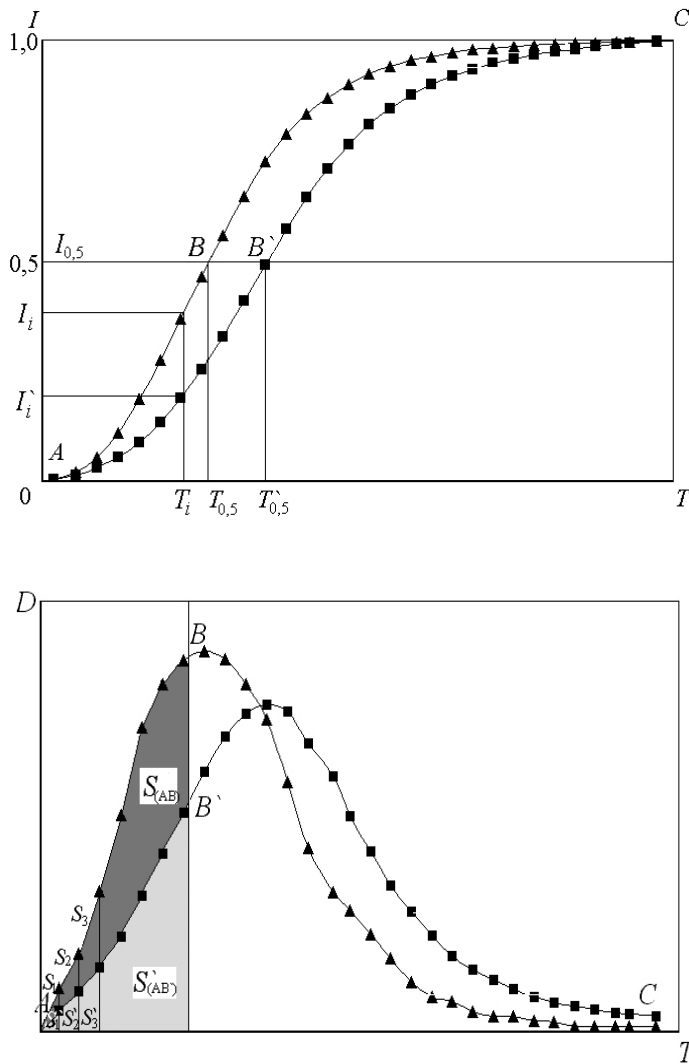


Рис. 4.1. Сравнение интегральных (сверху) и дифференциальных (снизу) кривых динамики фракционного растворения (объяснения в тексте)

Если результаты представлены в виде зависимости кумулятивной доли оптической плотности компонентов (I) от времени (T), то наиболее простым подходом будет сравнение интегральных кривых по промежутку времени от начала анализа до момента ($T_{0,5}$), когда доля экстрагированных органических компонентов в растворе достигает 0,5 от той, которая отмечается в конце анализа. Для этого из точек B и B' , соответствующих 50% растворению компонентов на сравниваемых кривых, опускают перпендикуляры к точкам $T_{0,5}$ и $T'_{0,5}$ на оси абсцисс (рис. 4.1, сверху). При необходимости графический анализ может быть дополнен сравнением кривых для точек, соответствующих промежуточным значениям полноты экстракции компонентов (например, $T_{0,25}$ и $T_{0,75}$). Различия в динамике протекания про-

цесса можно оценить в любой момент времени (T_i) путем сравнения кривых относительно одной из них через отношения кумулятивных долей (I_i/I'_i). Универсальной образцовой кривой, относительно которой можно было бы сравнивать любые экспериментальные кривые, в данной ситуации пока не существует, поэтому допустим, что, исходя из удобств интерпретации результатов, в качестве эталонной может приниматься любая из сравниваемых кривых. Это может быть как кривая, полученная в эксперименте с объектом, имеющим промежуточные характеристики динамики растворения органических компонентов, так и кривая с экстремальными параметрами.

При другом способе графического построения в качестве ординаты используется функция, определяемая как доля оптической плотности компонентов (D) приходящаяся на единицу времени (T). Вся площадь, ограниченная кривой и осью абсцисс, равна единице (или 100%) (рис. 4.1, снизу). Связь между интегральной и дифференциальной функциями описывается очевидными соотношениями:

$$dI(T)/dT = D(T), \quad (4.1)$$

$$I(T) = \int_0^T D(T)dT. \quad (4.2)$$

Обычно сравнение дифференциальных кривых проводится на основе расчета площадей фигур между осью абсцисс и заданным участком кривой. В самом простом варианте сравнения точка, выбранная в качестве характеристической, помечает на кривой такое состояние процесса, когда в раствор переходит половина от общего количества растворенных органических компонентов. Необходимо вычислить площади между осью абсцисс и выделенными участками AB и BC для двух равных интервалов (по 50% от общего выхода) кривой, взятой в качестве эталона сравнения, и относить к этим показателям площади той же ширины у сравниваемых кривых. Первый интервал условно отвечает области кривой с преобладанием менее ассоциированных с матрицей компонентов и может быть обозначен как «ГВ_{МА}». Аналогично второй интервал с преобладанием более ассоциированных компонентов можно обозначить как «ГВ_{БА}».

В зависимости от специфики задачи число интервалов интегрирования можно увеличить, например, до четырех (по 25% от общего выхода), обозначив их как «ГВ_{МА}», «ГВ_{МА}>ГВ_{БА}», «ГВ_{МА}<ГВ_{БА}» и «ГВ_{БА}», соответственно. Разумным пределом, ограничивающим число интервалов интегрирования, будет, очевидно, число измерений оптической плотности, которое будет определяться настройкой коллектора фракций. Тогда сравнение кривых может проводиться либо посредством расчета отношений

$S'_1/S_1, S'_2/S_2 \dots S'_i/S_i$ (фактически - $D'_1/D_1, D'_2/D_2 \dots D'_i/D_i$), либо путем вычитания разностей $S'_1 - S_1, S'_2 - S_2 \dots S'_i - S_i$ (или $D'_1 - D_1, D'_2 - D_2 \dots D'_i - D_i$).

4.2 Исследование динамики фракционного растворения органических компонентов в гумусовых горизонтах почв лесостепи

4.2.1 Изменение по гумусовому профилю

При проведении экспериментов навеску протонированной почвы (0,1-0,3 г) перемешивали с 1,5 см³ кварцевого стекла с размером зерен 0,3-0,5 мм и помещали в колонку $\varnothing 0,8 \times 12$ см, на 1/3 заполненную кварцевым стеклом. Колонку фиксировали в перевернутом состоянии. Элюирование проводили снизу-вверх при непрерывном увеличении растворяющей способности элюирующего раствора. Экспоненциальный градиент концентраций высаливающего агента создавали путем добавления растворителя (0,2 моль/л LiOH) в смеситель, заполненный дозированным количеством осадителя (8 моль/л LiCl в 0,2 моль/л LiOH), со скоростью (0,424 мл/мин), близкой к той, с какой жидкость подавалась из смесителя в колонку (0,426 мл/мин). Колонку термостатировали при 40°C, отбор элюатов проводили на коллекторе фракций с интервалом 5 мин, выход оценивали по оптической плотности элюатов (при $\lambda = 450$ нм и $l = 1$ см).

На рис. 4.2 и 4.3 приведены дифференциальные и интегральные кривые фракционного растворения органических компонентов обычно наблюдаемые в гумусовых профилях обрабатываемых черноземов. Различия между пахотным слоем и нижележащими гумусовыми горизонтами чаще всего надежно фиксируются, и процесс растворения в образцах из верхней части гумусового профиля протекает заметно быстрее. При этом сравнение кривых для средней и нижней частей гумусового профиля в каждом конкретном случае обычно не выявляет существенных различий. Для целинных или залежных почв обнаруживается та же закономерность, но различия в динамике процесса растворения органических компонентов между верхней частью гор. А1 и гор. АВ особенно контрастны (рис. 4.4).

Закономерность хорошо иллюстрируется сравнением совокупности нормированных дифференциальных кривых относительно такой кривой, которая характеризует экстремально быструю динамику фракционного растворения (рис. 4.5А).

На графиках, полученных путем вычитания значений экспериментальных точек на этой кривой из соответствующих точек на сравниваемых кривых, эталон соответствует нулевым значениям по оси ординат, а участки сравниваемых кривых в области отрицательных или положительных

значений характеризуют различия по выраженности (размаху отклонений) и, отчасти, по времени (пересечение с осью абсцисс). Различия между верхней (рис. 4.5А) и нижней (рис. 4.5Б) частями гумусовых профилей черноземных почв вполне отчетливы.

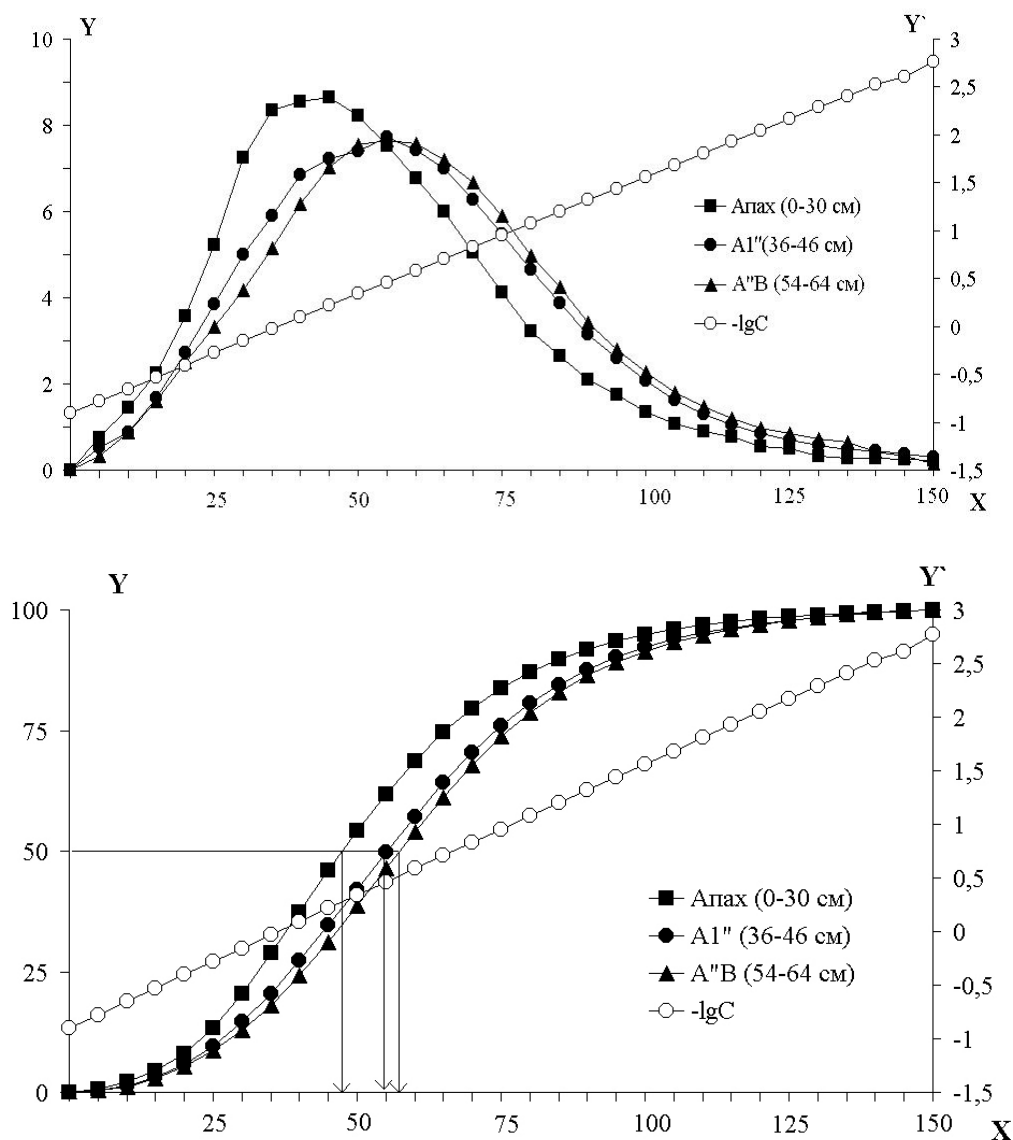


Рис. 4.2. Дифференциальные и интегральные кривые фракционного растворения органических компонентов в экспериментах с образцами из гумусового профиля оподзоленного среднемощного среднегумусового тяжелосуглинистого чернозема (РТ, Тетюшский р-н) при использовании непрерывного градиента с изменением концентрации LiCl в 0,2 моль/л LiOH от 8 до $1,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л за 150 мин:

OX – время, мин; OY – выход органических компонентов, %; OY' - $-\lg C$ (C - концентрация LiCl в элюирующем растворе, моль/л);

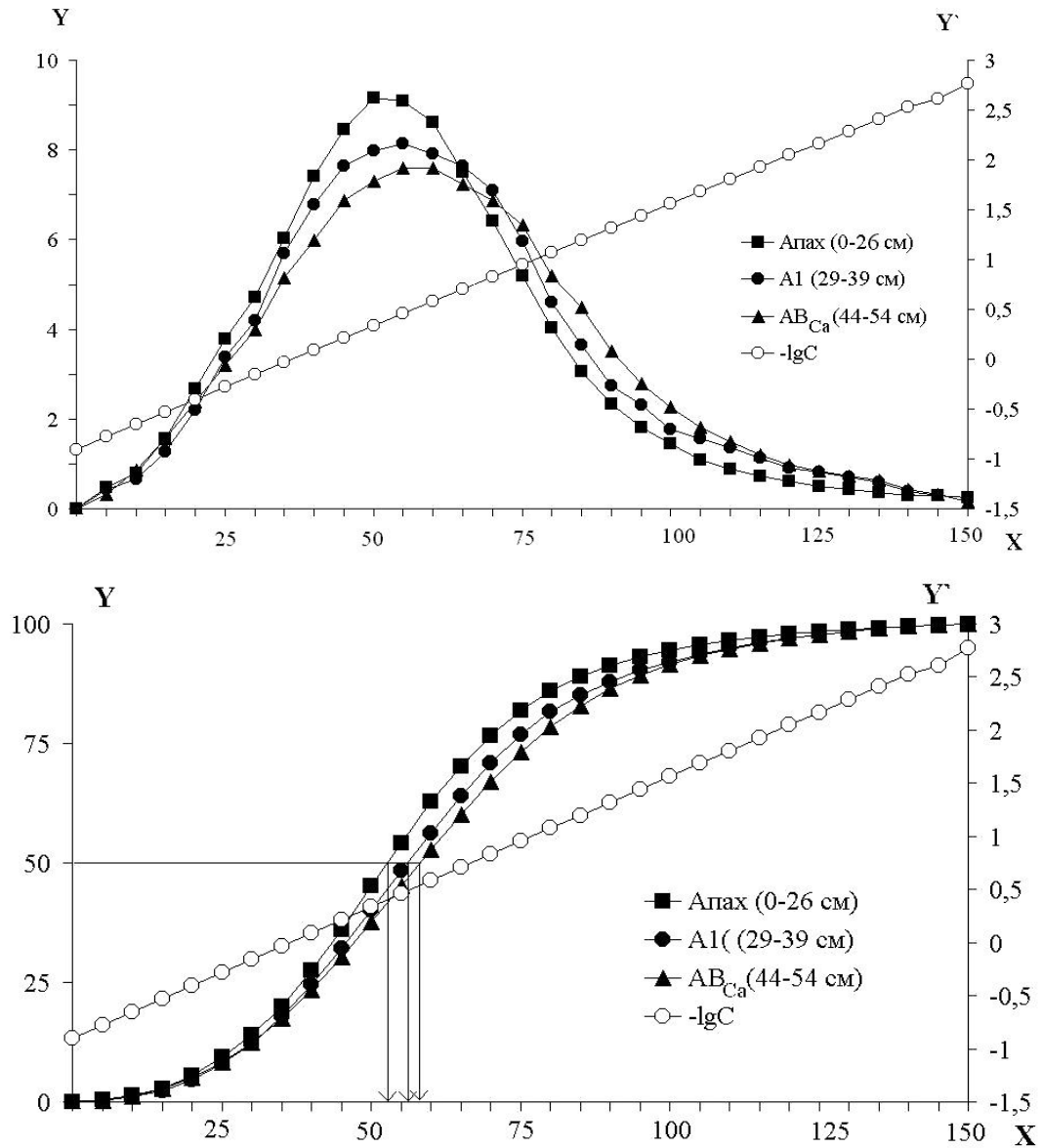


Рис. 4.3. Дифференциальные и интегральные кривые фракционного растворения органических компонентов в экспериментах с образцами из гумусового профиля типичного среднемощного среднегумусового тяжелосуглинистого чернозема (РТ, Октябрьский р-н) при использовании непрерывного градиента с изменением концентрации LiCl в 0,2 моль/л LiOH от 8 до $1,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л за 150 мин: OX – время, мин; OY – выход органических компонентов, %; OY' – $-\lg C$ (C – концентрация LiCl в элюирующем растворе, моль/л);

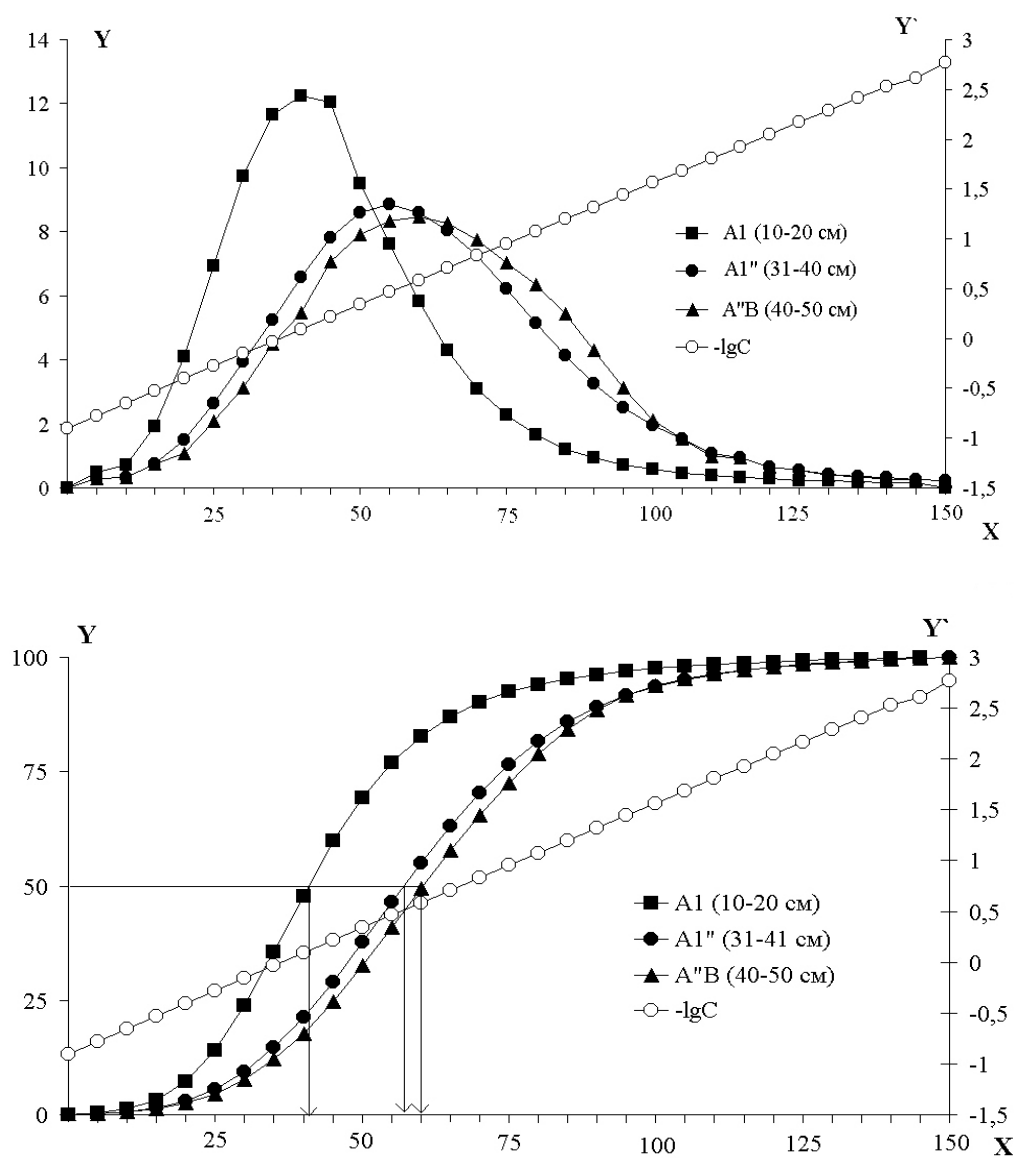


Рис. 4.4. Дифференциальные и интегральные кривые фракционного растворения органических компонентов в экспериментах с образцами из гумусового профиля целинного оподзоленного среднесуглинистого среднесуглинистого чернозема (РТ, Алькеевский р-н) при использовании непрерывного градиента с изменением концентрации LiCl в 0,2 моль/л LiOH от 8 до $1,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л за 150 мин: OX – время, мин; OY – выход органических компонентов, %; OY' – $-\lg C$ (C – концентрация LiCl в элюирующем растворе, моль/л);

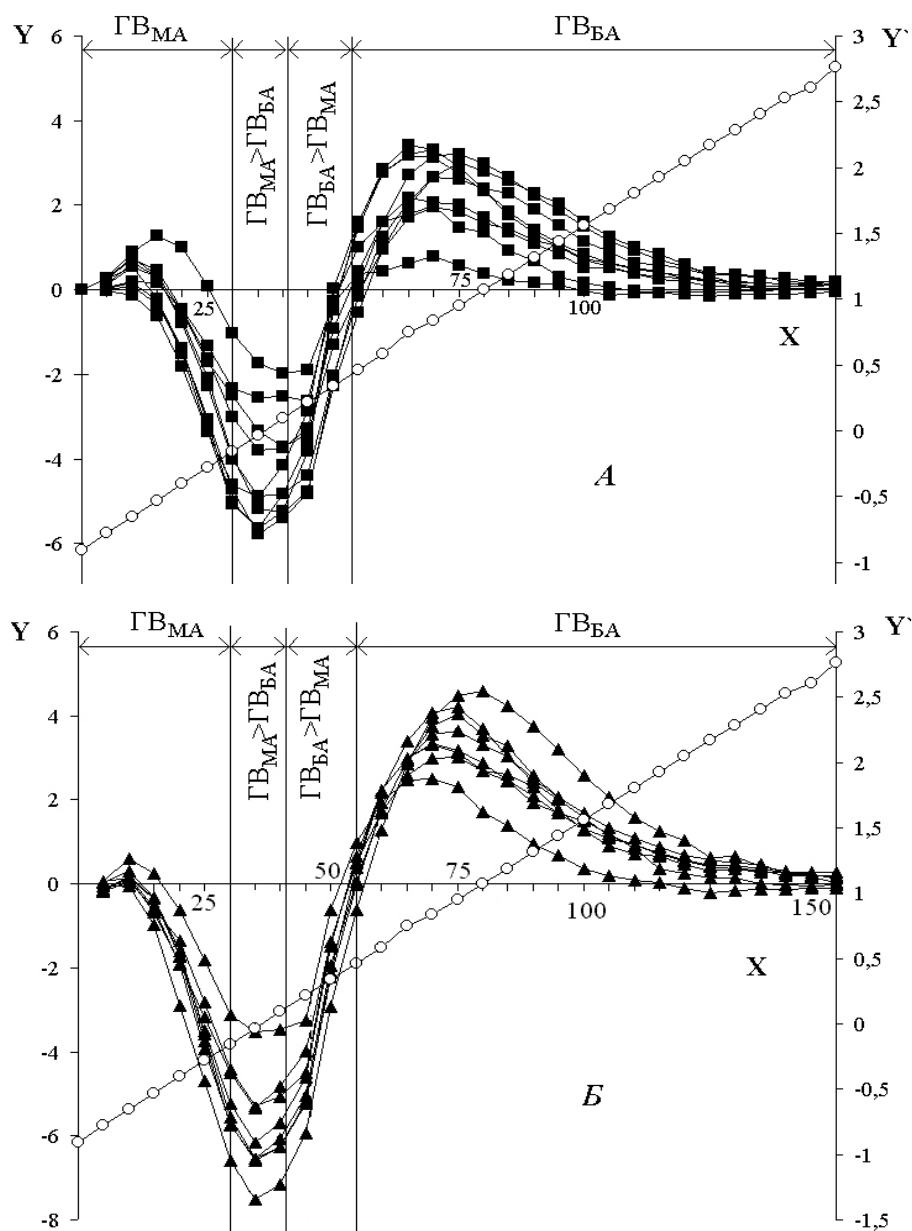


Рис. 4.5. Относительные различия динамики фракционного растворения в экспериментах с образцами из верхней (*A*) и нижней (*B*) частей гумусового профиля черноземов (из точек на сравниваемых кривых вычтены соответствующие значения на кривой, полученной для образца из гор. А1 целинного оподзоленного чернозема):

OX – время, мин; OY – различия в выходе органических компонентов, %;

OY' - $-\lg C$ (C - концентрация LiCl в элюирующем растворе, моль/л);

В исследованиях быстрой динамики фракционного растворения органических компонентов использованы объекты, сильно различающиеся по гранулометрическому составу, - от супесчаного (с содержанием ила 10%, физической глины – 19%) до легкоглинистых (с содержанием ила до 33%, физической глины до 56%). Между тем, значительной корреляции

между полупериодами растворения ($T_{0,5}$) и содержанием тонкодисперсных частиц для образцов из верхней части гумусового профиля не обнаруживается (рис. 4.6).

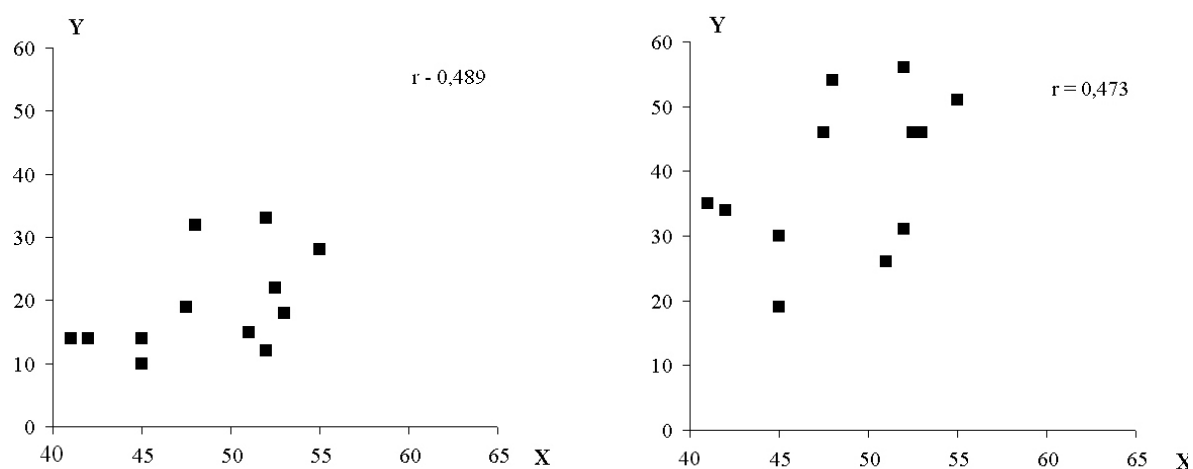


Рис. 4.6. Зависимость между полупериодами растворения органических компонентов ($T_{0,5}$) и содержанием гранулометрических фракций размером $<0,001$ мм (слева) и $<0,01$ мм (справа) для образцов из верхней части гумусового профиля черноземов:

OX – время, мин;

OY – содержание фракций гранулометрических элементов, %;

Если содержание гумуса в образцах, как обычно, тесно связано с содержанием физической глины (значения r находятся в пределах 0,919 и 0,832 для образцов из верхней и нижней частей гумусового профиля, соответственно), то корреляция между содержанием гумуса и значениями $T_{0,5}$ в верхней части гумусового профиля вообще не наблюдается (рис. 4.7). Это облегчает интерпретацию результатов – она становится однозначно основанной на тех же причинно-следственных связях, которые подробно обсуждены в разделах 3.2.2, 3.2.3 и 3.2.6. Взаимосвязь между динамикой растворения органических компонентов в гумусовых горизонтах целинных почв и характером профильного распределения в них органических остатков слишком очевидна. Столь же очевидно, что отсутствие резких различий в динамике растворения между верхней и нижней частями гумусового профиля обрабатываемых почв лесостепи является проявлением той же взаимосвязи. Аналитическая колонка заполняется смесью кварцевого песка (с размером зерен 0,25-0,5 мм) и почвы, предварительно растертой пестиком с резиновым наконечником. Теоретически, динамика растворения в работающем объеме колонки будет определяться сложным сочетанием разнообразных процессов массопереноса – от диффузии орга-

нических компонентов в макропорах до мобилизации макромолекул, связанных с минеральными поверхностями.

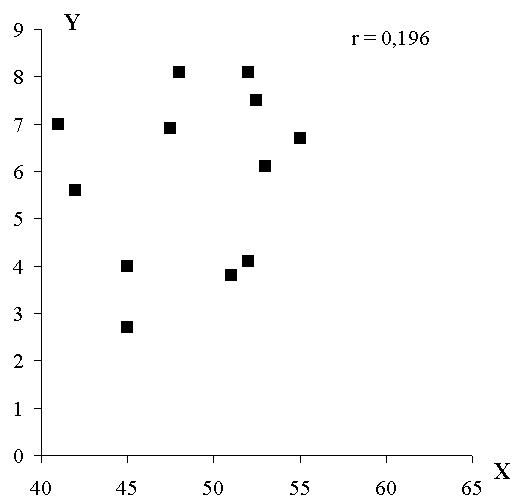


Рис. 4.7. Зависимость между полупериодами растворения органических компонентов ($T_{0,5}$), и содержанием гумуса для образцов из верхней части гумусового профиля черноземов:

OX – время, мин;

OY – содержание гумуса, %;

В упрощенном виде динамика диффузионного массопереноса уже рассматривалась в разделе 2.3.2 с точки зрения существования двух разграниченных в пространстве систем пор. С одной стороны можно выделить участки, состоящие из транспортных пор внутри почвенных частиц и макро- и мезопор, образованных зазорами между органо-минеральными микро-блоками и частицами наполнителя, с другой - участки с микро- и гелевыми порами в почвенных частицах. При наличии бимодального распределения пор по размерам в динамике массопереноса, в зависимости от конкретных условий, может доминировать как вклад диффузии в транспортных порах, так и вклад диффузии вещества в

микрочастицах, обладающих порами существенно меньшего диаметра (Самсонов, Меленевский, 1986; Когановский с соавт., 1990). На стадии разработки метода было показано, что при фракционном растворении с использованием ступенчатого градиента концентраций соотношение между массопереносом в микропористом и гелевом пространстве и массопереносом за счет диффузии растворенного вещества во флюиде, заполняющем транспортные поры, закономерно меняется по мере развития процесса в пределах каждой отдельной ступени. Тогда важно было подчеркнуть, что результаты экспериментов однозначно указывали на постоянное увеличение вклада внутренней диффузии. Сейчас необходимо переставить акценты, поскольку результаты гель-хроматографических исследований, приведенные на рис. 2.10 и 2.17, показывают, что существуют и условия, при которых массоперенос органических компонентов наиболее интенсивно протекает на внешних поверхностях почвенных частиц и на стенках транспортных пор в их объеме, причем эти условия соответствуют начальной стадии растворения. Чтобы эти условия выдерживались необходимо переходить на следующие ступени градиента концентраций (увеличивать растворяющую способность флюида) до выхода процесса растворения органических компонентов на внутридиффузионный режим.

Определенная часть растворимых органических компонентов ассоциирована с органическими остатками растительного, животного и микробного происхождения различной степени минерализации или, более точно, с органическим веществом легких денсиметрических фракций. Есть много косвенных свидетельств, на основании которых можно достаточно уверенно констатировать, что в этом случае они иммобилизованы в высокопроницаемой макропористой среде. На качественном уровне это весьма наглядно иллюстрируется, например, микрофотографиями частиц свободного и окклюдированного органического вещества плотностью $1,6 \text{ г/см}^3$, полученными с использованием растровой электронной микроскопии для ряда лесных и луговых почв Австралии (*Golchin et al., 1994*). Что же касается структуры пористости таких участков в рабочем (набухшем) состоянии, то представляется маловероятным преобладание в ней плотных макромолекулярных сеток, формирующих жесткие стенки транспортных каналов. Скорее всего, речь может идти о хорошо проницаемой пористой среде, в которой растворяющиеся макромолекулы могут эффективно перемещаться как в транспортных каналах, так и в массе макромолекулярных сеток, их окружающих.

4.2.2 Влияние гранулометрического состава

Динамика фракционного растворения в средней и нижней частях гумусового профиля четко зависит от гранулометрического состава образцов. Это обнаруживается уже при простом сравнении дифференциальных кривых у образцов, резко различающихся по соотношению физического песка и глины (рис. 4.8).

Для сравнения всей совокупности нормированных дифференциальных кривых удобно поместить в реперную позицию такую кривую, которая получена для образца с промежуточным содержанием физической глины (среднесуглинистого гранулометрического состава), чтобы опережение в динамике фракционного растворения фиксировалось в области положительных значений по оси ординат и наоборот. При этом обнаруживается резкая и закономерная тенденция инверсии кривых в сторону замедления динамики с утяжелением гранулометрического состава, которая в гор. АВ, выражена несколько сильнее, чем в средней части профиля (рис. 4.9.А).

В свою очередь, между величинами полупериода растворения органических компонентов и содержанием гранулометрических фракций размером $<0,001 \text{ мм}$ и $<0,01 \text{ мм}$ обнаруживается тесная связь, также как и с содержанием в образцах гумуса (рис. 4.10, 4.11).

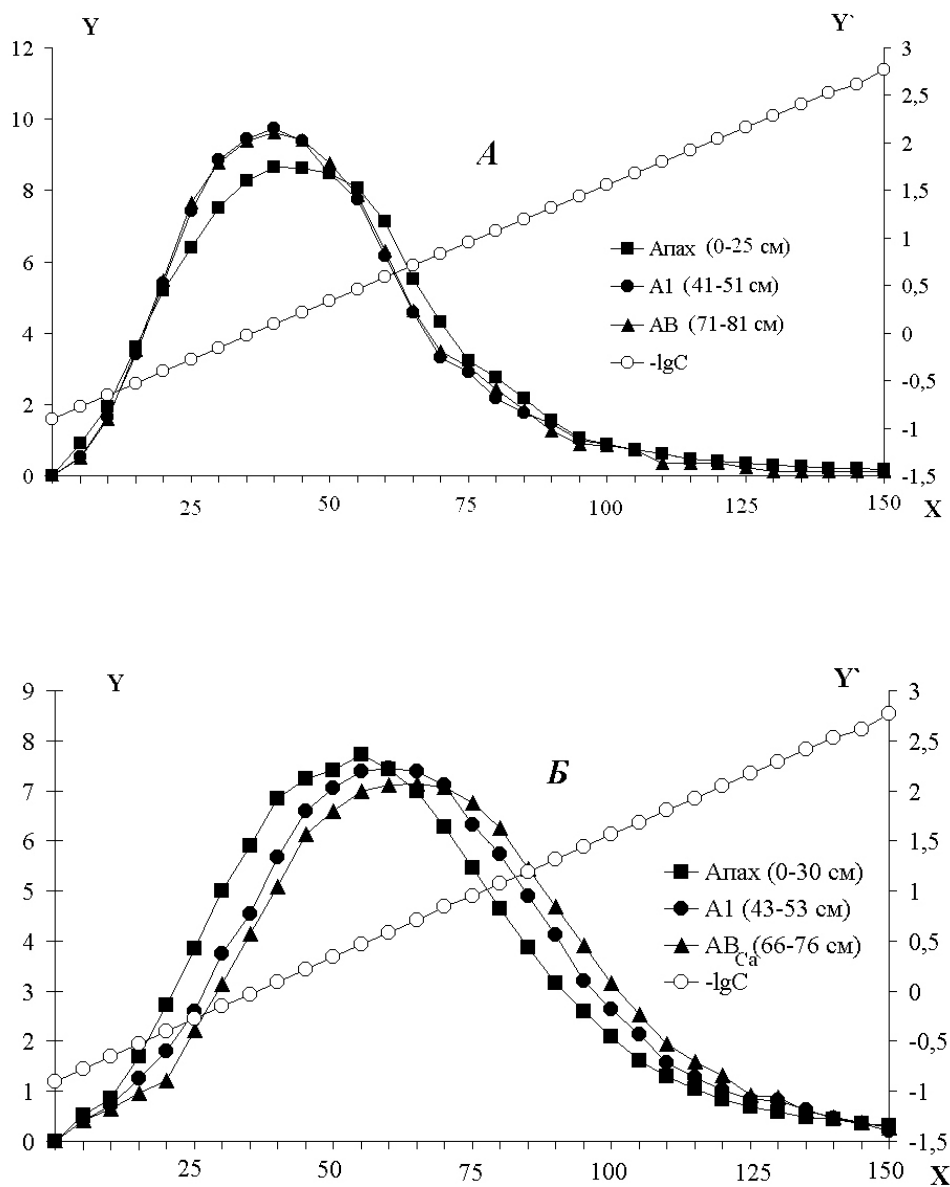


Рис. 4.8. Дифференциальные кривые фракционного растворения органических компонентов в экспериментах с образцами из гумусовых профилей выщелоченного мощного супесчаного (*A* – Ульяновская обл., Новоспасский р-н) и типичного среднемощного среднегумусного легкоглинистого (*B* – РТ, Октябрьский р-н) черноземов при использовании непрерывного градиента с изменением концентрации $LiCl$ в $0,2$ моль/л $LiOH$ от 8 до $1,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л за 150 мин:

OX - время, мин; OY - выход органических компонентов, %;

OY' - $-\lg C$ (C - концентрация $LiCl$ в элюирующем растворе, моль/л);

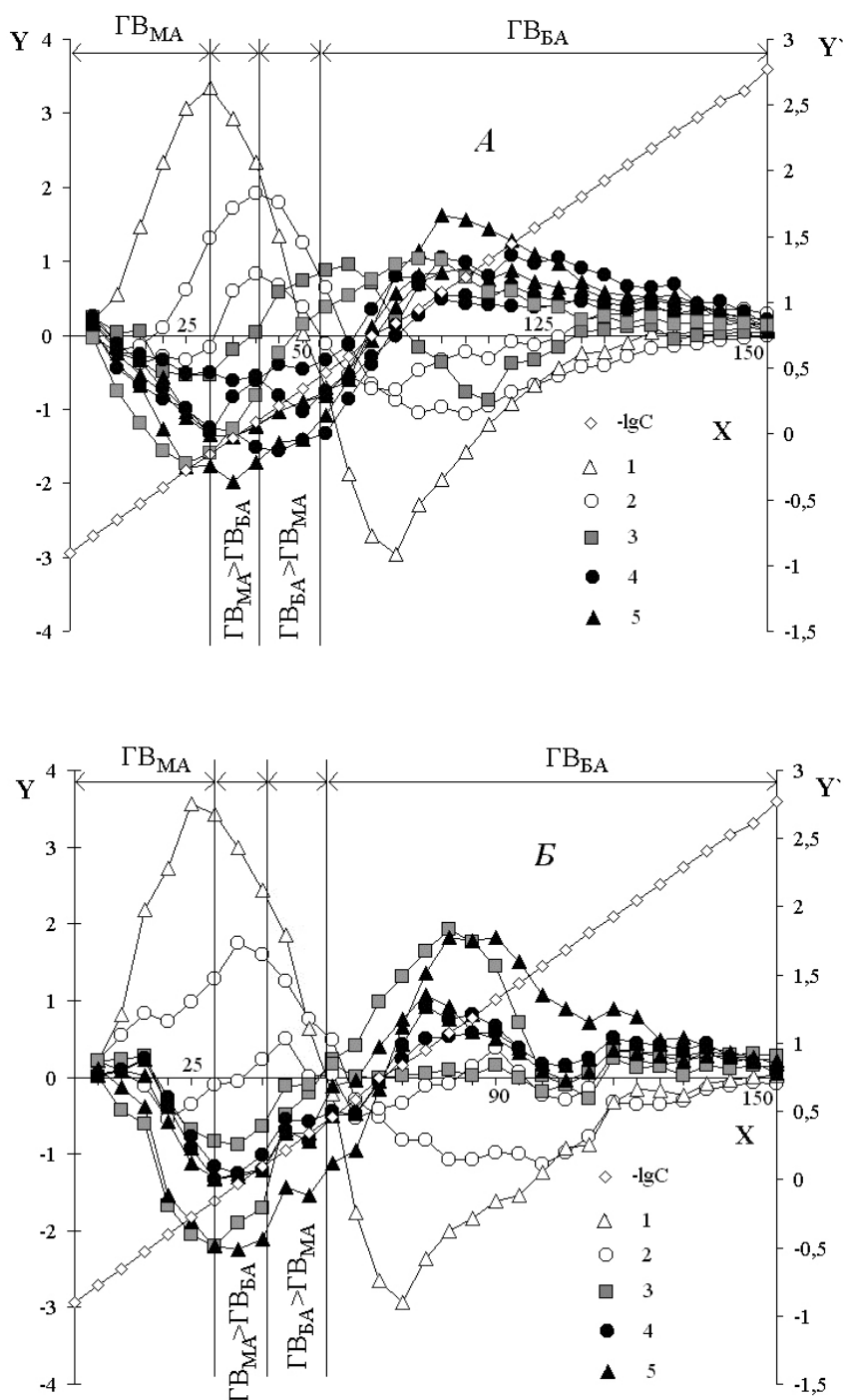


Рис. 4.9. Относительные различия динамики фракционного растворения в экспериментах с образцами из гор. А1 (А) и гор. АВ (Б) супесчаной (1), легко- (2), средне- (3), тяжелосуглинистых (4) и легкоглинистых (5) разновидностей лесостепных черноземов (из экспериментальных точек на сравниваемых дифференциальных кривых вычтены соответствующие значения на кривых, полученных для образцов из гор. А1 и АВ оподзоленного среднесуглинистого чернозема, взятых в качестве эталонных):

ОХ – время, мин; ОУ – различия в выходе органических компонентов, %;

ОУ' - $-\lg C$ (С - концентрация LiCl в элюирующем растворе, моль/л);

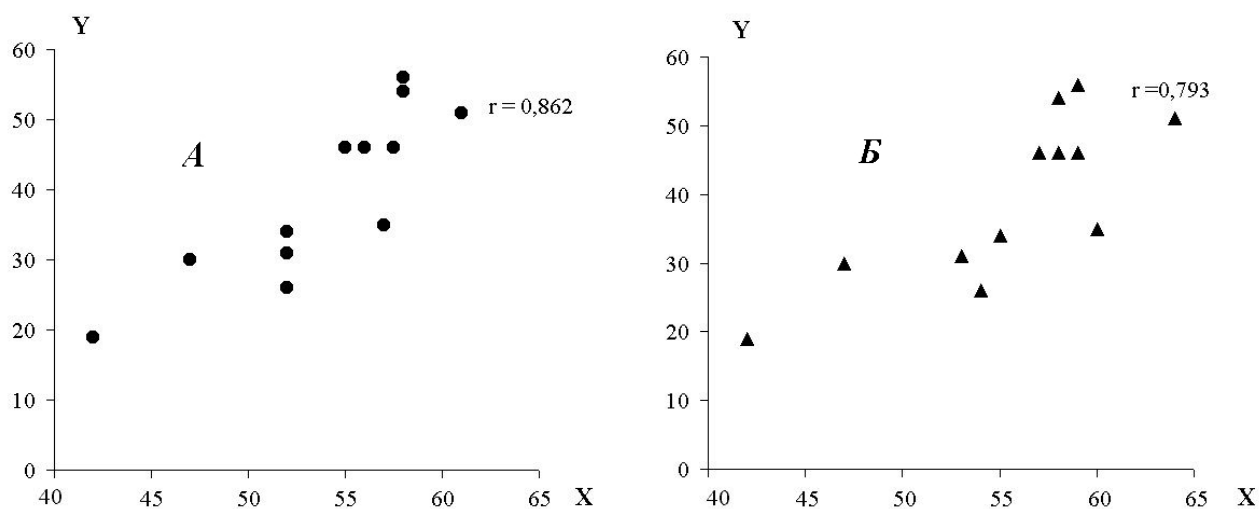


Рис. 4.10. Зависимость между полупериодами растворения органических компонентов ($T_{0,5}$) и содержанием гранулометрических фракций размером <0,01 мм для образцов из гор. А1 (А) и гор. АВ (Б) лесостепных черноземов:
ОХ – время, мин; ОУ – содержание фракций гранулометрических элементов, %

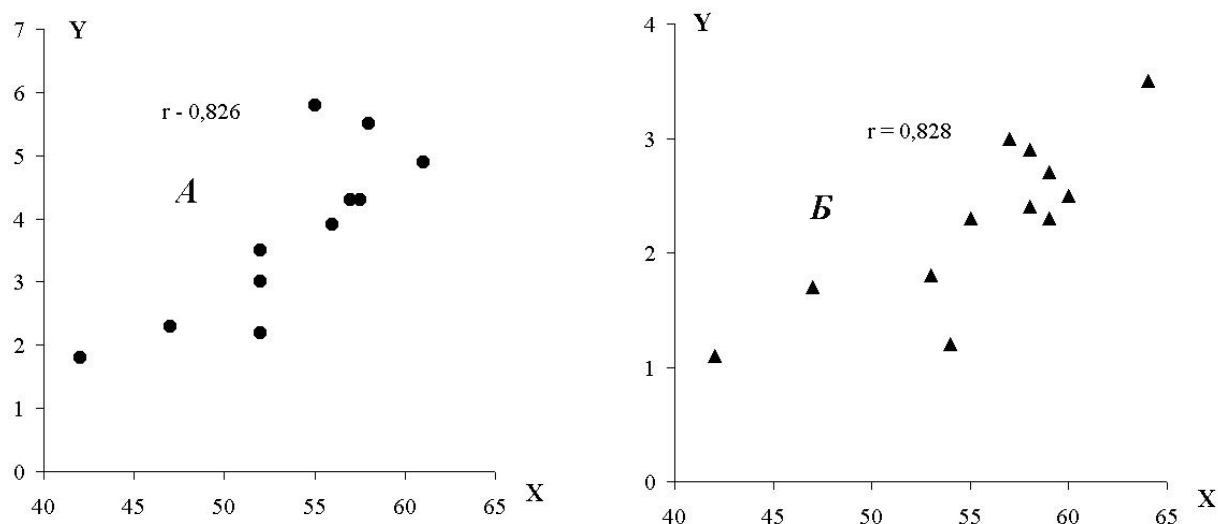


Рис. 4.11. Зависимость между полупериодами растворения органических компонентов ($T_{0,5}$) и содержанием гумуса для образцов из гор. А1 (А) и гор. АВ (Б) лесостепных черноземов:
ОХ – время, мин; ОУ – содержание гумуса, %

Перед интерпретацией результатов целесообразно пока исключить из рассмотрения ту составляющую межфазного массопереноса, скорость которой будет заведомо слишком мала, чтобы имело смысл учитывать ее вклад в динамику фракционного растворения во временных рамках эксперимента с использованием быстрой развертки градиента концентраций высаливающего агента. Наиболее вероятно, что в первую очередь и главным образом это касается процессов перехода в раствор органических компонентов, которые иммобилизованы в непосредственной близости к границе раздела между фазами.

И десорбция прочно связанных частью своих функциональных групп с минеральными поверхностями макромолекул, и освобождение от множественных межцепных связей макромолекул, непосредственно с ними контактирующих, обязательно будут требовать энергии активации. В таких случаях наличие активационных барьеров чаще всего рассматривается как серьезная предпосылка для существенного снижения скорости межфазного массопереноса.

Понятно, что наличие даже небольшого количества соли в растворителе определенно будет уменьшать подвижность полиэлектролитных цепей или шире - любых элементов структуры полиэлектролитных систем, связанных с минеральными поверхностями. Поэтому здесь уместно заметить, что крайне медленное достижение квазиравновесных состояний также наблюдается и при экстракции почв разбавленными щелочными растворами, не содержащими высаливающих агентов, о чем хорошо осведомлены практики. Мы наблюдали это явление в процессе выделения препаратов ФК и ГК на стадии многократной экстракции протонированных образцов из гумусовых горизонтов черноземных почв (52 образца) 0,1 моль/л NaOH при отношении почва:экстрагент равном 1:10 с интервалами в 24 ч (*Шинкарев, 1984*). Даже при экстракции легкосуглинистых образцов для того, чтобы оптическая плотность ($\lambda = 610-620$ нм, $l = 1$ см) очередной порции экстракта после центрифугирования (6000 г, 30 мин) снизилась до 0,05, требовалось 20-25-кратное повторение операций.

С другой стороны, целесообразно отказаться и от такого представления о совокупности органических компонентов, иммобилизованных на минеральных поверхностях, как о проницаемой для макромолекул трехмерной сетке достаточной толщины и жесткости, чтобы можно было хотя бы в качественном смысле говорить о коэффициентах диффузии и длине диффузионного пути растворяющихся макромолекул в ее пористом объеме. Наличие таких участков на поверхности гранулометрических частиц размером менее 10 мкм и, тем более, 1 мкм представляется маловероятным, во всяком случае, с позиций общепринятых представлений о строении сетчатых полиэлектролитов (*Самсонов, Меленевский, 1986*).

Применительно к ассоциатам органических компонентов на минеральных поверхностях, за вычетом той их части, которая рассматривалась выше, речь лучше вести только о более или менее структурированных участках, в которых собственно и происходит переход макромолекул из неподвижной фазы в подвижную. При фракционном растворении переход через межфазную границу обусловлен изменением концентрации высаливающего агента в растворителе. Это, в свою очередь, влияет на гидратированность макромолекул, их конформационную подвижность и т. п. Однако учет стадии межфазного перехода имел бы смысл только в том случае, если бы концентрация LiCl в щелочном растворителе изменялась бы достаточно медленно. При быстрой развертке градиента, когда уже через 65 мин от начала анализа концентрация LiCl снижается до 0,2 моль/л, транспортный акт можно считать хотя и не мгновенным, но достаточно быстрым, чтобы его следовало принимать в расчет.

Будем исходить из того, что изменения в структурированности макромолекулярных систем, иммобилизованных на минеральных поверхностях, обусловленные протонированием почвенных образцов перед анализом, сводятся главным образом к увеличению вклада внутри- и межмолекулярных водородных связей и частичному изменению конформаций макромолекулярных цепей. Каких либо изменений в пространственной организации ЭПЧ в микроагрегатах почв лесостепи при этом тем более происходить не может. В процессе анализа это состояние фиксируется наличием в подвижной фазе высаливающего агента, препятствующего пептизации, хотя утверждать, что в процессе уменьшения его концентрации вовсе не происходит разрушения микроагрегатов мы, конечно, не можем. Бесспорно, что присутствие двух- и поливалентных катионов является важной предпосылкой возникновения и существования почвенной структуры. Применительно же к лабораторным экспериментам еще Вершининым было показано, что предварительная обработка почв разбавленными растворами HCl практически не сказывалась даже на водопрочности макроагрегатов (*Вершинин, 1958*).

Ограничимся, таким образом, обсуждением возможной картины отражения в динамике фракционного растворения органических компонентов в средней и нижней частях гумусового профиля черноземов лесостепи процессов массопереноса, обусловленных наличием в анализируемых образцах относительно устойчивых пространственно организованных структур из ЭПЧ и иммобилизованных на их поверхностях органических компонентов.

Простые варианты интерпретации, когда различия в динамике растворения будут сводиться к различиям в размере диффузных пор в микроагрегатах в зависимости от гранулометрического состава при допущении, что в объеме микроагрегатов они достаточно однородны, будут малопро-

дуктивны. С одной стороны, потому, что они не будут соответствовать ни известным гипотетическим представлениям о строении микроагрегатов, ни данным их микроскопических наблюдений. С другой стороны потому, что такому случаю должны соответствовать микроагрегаты, построенные из достаточно однородных по величине частиц, тогда как в реальных почвах мы наблюдаем непрерывные ряды распределений ЭПЧ по размерам. Разумным пределом упрощения является обычное представление о бипористых гранулах. В этом случае различия будут обусловлены соотношением в микроагрегатах более разреженных участков, через которые способны относительно быстро диффундировать растворяющиеся макромолекулы, и плотных областей, где коэффициенты диффузии снижены.

Наиболее быстрая динамика фракционного растворения будет наблюдаться в объеме микроагрегата, который обладает такой пористой структурой, чтобы органические компоненты диффундировали в нем с коэффициентами диффузии, близкими к коэффициентам диффузии этих веществ в растворителе. Уплотненные участки из наиболее микродисперсных частиц должны при этом иметь возможно меньший размер, чтобы даже при сравнительно низких коэффициентах диффузии длина диффузионного пути была крайне мала. Такой вариант пространственной организации твердых фаз наиболее вероятен в почвах легкого гранулометрического состава.

Увеличение эффективного размера уплотненных участков будет приводить к увеличению длины диффузионного пути. При образовании микроагрегатов в среде с относительным избытком тонких дисперсий должна уменьшаться и общая проницаемость областей с разреженными участками, что приведет к уменьшению коэффициентов диффузии в транспортных порах. Такой вариант соответствует почвам тяжелого гранулометрического состава.

Помимо быстрого изменения растворяющей способности подвижной фазы, существенным фактором неравновесности является возможность изменения пористой структуры микроагрегатов в процессе фракционного растворения органических компонентов как за счет частичного их разрушения по разреженным областям (изменение проницаемости), так и за счет растворения органических компонентов в плотных областях (увеличение коэффициентов диффузии из них). Однако это не изменяет общую картину динамики массопереноса, которая остается диффузией из микроагрегатов, поскольку пептизации, а, следовательно, разрушения уплотненных участков до тонкодисперсных частиц не происходит и в самом конце анализа.

4.3 Перспективы использования метода фракционного растворения для исследования сродства органических компонентов к почвенной матрице

Динамически функционирующей целостности ГВ присущи свойства, неаддитивные свойствам составляющих ее частей. Диспергирование целостности до развернутых в растворе макромолекул, не взаимодействующих друг с другом, означает утрату системообразующего свойства и уничтожение системы. Применительно к фракционному составу органических компонентов, речь шла о биохимической устойчивости, обусловленной особенностями химического строения не взаимодействующих друг с другом макромолекулярных химических индивидуальностей (точнее говоря, их фракций). Применительно к исследованию сродства органических компонентов к глино-металло-органической матрице, речь идет уже о резистентности по отношению к биохимическим воздействиям их самоорганизованных надмолекулярных динамически функционирующих систем. С этой точки зрения воссоздание общей картины связей между органическими компонентами глино-металло-органического комплекса, обусловленных любыми валентными и невалентными взаимодействиями между макромолекулами и (или) поверхностями кристаллических фаз, станет существенно важнее проработки частных ее деталей.

Свойства каждой макромолекулярной индивидуальности в составе глино-металло-органического комплекса проявляются в системе их отношений друг с другом и с минеральными поверхностями. Исследования показывают, что экспериментальные кривые действительно фиксируют ход процесса последовательной разборки компактной совокупности органических компонентов на более простые объединения частей и отдельные части под непрерывно усиливающимся воздействием внешнего диспергирующего фактора, развертка которого во времени происходит в строго контролируемых условиях. Кривые фракционного растворения, безусловно, информативны и в той мере, в которой экспериментальные условия позволяют элиминировать влияние на результаты анализа собственно растворимости макромолекул (обусловленной особенностями химического строения и молекулярных масс), их можно интерпретировать с позиций сродства органических компонентов к глино-металло-органической матрице. Картина физико-химических явлений, происходящих в процессе анализа, в принципе ясна и представляет собой сложное сочетание процессов типа массопереноса - от внешнедиффузионных процессов перехода в подвижную фазу компонентов наименее ассоциированных с твердыми фазами, до процессов, лимитирующих достижение квазиравновесных состояний на границе раздела твердые фазы-раствор. Каждая дифференциальная кривая выражает сложную функцию распределения

органических компонентов одновременно и по положению в пространственно структурированных макромолекулярных системах на поверхностях минеральных частиц, и по положению в пористом объеме микроагрегатов. С ростом вклада органических компонентов, иммобилизованных в высокопроницаемой пористой среде органических остатков (верхняя часть гумусового профиля) или в высокопроницаемых гранульных структурах (с облегчением гранулометрического состава), максимумы дифференциальных кривых смещаются в область более слабых взаимодействий («ГВ_{МА}»). Этим условиям соответствует и обеднение той части кривых, которая отвечает за более сильные взаимодействия («ГВ_{БА}»).

Выражение «функции распределения» очень условно по той причине, что кривые никогда не опускаются до оси абсцисс в области более сильных взаимодействий органических компонентов со структурами глино-металло-органического комплекса. С физико-химических позиций это существенно проясняет ситуацию со смыслом, который должен вкладываться в термин «гумин».

При классификации органических компонентов по их принадлежности к той или иной группе соединений, когда мы, по образному выражению Орлова, «... мысленно вычленим из почвенной массы все органические соединения независимо от того, связаны они с минеральными компонентами и между собой или находятся в свободном состоянии» (Орлов, 1990, с. 46), термин будет означать неэкстрагируемую часть ГВ. Аналитически же «гумин» определяется как «негидролизующий остаток», в состав которого могут входить не только ГВ прочно связанные с минеральной частью или ГВ, «утратившие способность растворяться в щелочах», но и любые прочно связанные с минеральной частью или нерастворимые органические вещества, вплоть до «остатков, не утративших анатомического строения» (удовлетворительное удаление которых при подготовке почвы к анализу весьма проблематично). Поиски растворителя, обеспечивающего близкую к исчерпывающей экстракцию ГВ из почв, как известно, не увенчались успехом. Отмеченная выше особенность выхода кривых на стационарную стадию свидетельствует, что дело не в растворителе, а в кинетических ограничениях процесса растворения и в термин «гумин» следует вкладывать только кинетический смысл.

Такое заключение сразу ограничивает область корректного применения метода фракционного растворения только сравнением достаточно близких объектов. Теоретически, при проведении экспериментов в условиях близких к равновесным (разд. 3.3), нет никаких серьезных ограничений для прямого сравнения результатов фракционирования органических компонентов самых различных по генезису и гранулометрическому составу почв. В действительности же, хотим мы этого (исследование динамики фракционного растворения) или не хотим (исследование фракционного

состава), но анализы всегда будут проводиться в условиях, далеких от равновесия (рис. 2.24, 2.25). Проблема неполной или, выражаясь еще точнее, неопределенно неполной экстракции полностью снимается при сравнительном исследовании близких объектов. В этом случае можно пренебречь как различиями в поведении кривых динамики фракционного растворения в области выхода их на стационарный режим, так и различиями в поведении выходных кривых, получаемых для элюирующего раствора с минимальной концентрацией высаливающего агента, в экспериментах с использованием ступенчатого градиента концентраций. Поэтому сравнительные исследования фракционного состава органических компонентов ВПА темно-серой лесной почвы, конечно, корректны. В той же степени будут корректными сравнительные исследования одной и той же почвы в рамках обычных многофакторных многовариантных экспериментов (*Доспехов, 1985*). Важно только заметить, что неопределенная полнота экстракции фактически лишает смысла использование в качестве характеристического показателя общего выхода растворимых продуктов, фиксируемого в анализе как в значениях оптической плотности, так и в содержании $C_{орг}$. Это обусловлено тем, что нам всегда неизвестно ни фактическое содержание растворимых органических компонентов в исходном почвенном образце, ни их содержание в органическом остатке. Поэтому, кажущееся коренным решение проблемы количественной размерной оценки результатов фракционирования путем соотнесения выхода фракций с общим содержанием $C_{орг}$ в исходных образцах на поверку оказывается паллиативом.

При исследовании фракционного состава органических компонентов в разных почвах, объекты как минимум не должны иметь существенных различий в параметрах гранулометрического состава. В свою очередь, при исследовании влияния гранулометрического состава на динамику фракционного растворения, сравниваемые объекты не должны иметь существенных различий в таких параметрах органической составляющей глино-металло-органического комплекса, которые характеризуют их отношение к растворителю. Круг замыкается и проблема даже не в том, что при несоблюдении этих условий для сильно различающихся объектов могут быть получены сходные картины фракционного состава или динамики фракционного растворения органических компонентов. Зная гранулометрический состав и различия в содержании легких денсиметрических фракций, это сходство можно «объяснить». Проблема в том, что несоблюдение этих условий неизбежно делает интерпретацию неопределенной или, что, в сущности, то же самое, сводит ее к простой констатации общих мест.

Касаясь количественной оценки динамики фракционного растворения крайне важно отметить, что как использование ступенчатого, так и использование непрерывно изменяющегося градиента концентраций в

перспективе позволяет формализовать результаты, не абстрагируясь при этом от их физико-химической сущности. Для количественной оценки экспериментов можно использовать математическую модель совместной фильтрации растворителя и осадителя в бипористой среде (*Костерин с соавт., 1991; Храмченков, 2005*). Если выбираются постоянные значения концентраций растворителя и осадителя (как в упомянутой работе), то асимптотика решения выглядит следующим образом:

$$\frac{C - C_*}{C_1 - C_*} = \left(1 - \frac{K_1}{\gamma_0}\right) \exp\left[\alpha x \left(\frac{Pe}{2} - \sqrt{\frac{Pe^2}{4} + \gamma_0 \cdot Pe + \frac{\tilde{D}}{D} \sqrt{\beta_1}}\right)\right] + \frac{K_1}{\gamma_0} \operatorname{erfc}\left(\frac{m \alpha x \tilde{D}}{2v\sqrt{\tilde{D}t}}\right) \quad (4.3)$$

где

$C_* = C(x, 0)$ – начальное значение концентрации;

$C_1 = C(0, t)$ – концентрация на входе;

$$K_1 = \frac{v \gamma_0 \mathcal{G}_0}{C_1 - C_*}; \quad \gamma_0 = \frac{\gamma}{v \sigma}; \quad \beta_1 = \frac{\beta}{\tilde{D} \sigma^2};$$

$\sigma = \frac{2\tilde{m}}{H}$ – удельная площадь контакта пор агрегатов и транспортных

пор (\tilde{m} – пористость агрегатов, H – размер транспортных пор);

\mathcal{G}_0 – значение концентрации осадителя на входе;

v – скорость фильтрации; γ_0 – скорость внешнего «растворения»;

D – коэффициент диффузии (в порах);

\tilde{D} – коэффициент диффузии (в микроблоках);

X – длина; t – время; $Pe = v / mD\sigma$ – число Пекле;

$\beta = \tilde{\gamma} / \tilde{m}$; $\tilde{\gamma}$ – скорость внутреннего «растворения».

При использовании непрерывно изменяющегося градиента концентраций отличительной особенностью будет граничное условие на входе в колонку – экспоненциальная функция для концентрации осадителя. Обозначим последнюю \mathcal{G} . С изменением \mathcal{G} изменяется растворимость органических компонентов, иммобилизованных на почве, помещенной в колонку. С учетом конечных запасов растворимой органики в составе пористого скелета можно ожидать интересного поведения решения на стационарной стадии. Действительно, можно доказать, что решение на выходе из колонки имеет вид, изображенный на рис. 4.12.

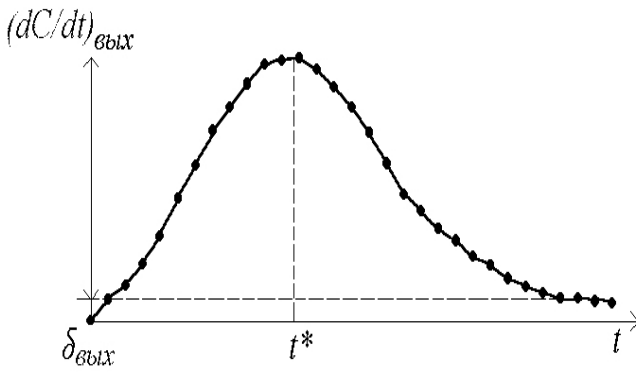


Рис. 4.12. Общий вид решения кривой динамики фракционного растворения

нено из соотношения:

$$\delta_{\text{вых}} = \frac{2\beta\mathcal{G}_0}{\chi} (1 - e^{-\tau_\infty}) \quad (4.4)$$

Здесь β - постоянная высаливания; $\chi = D_c/D_g$ отношение коэффициентов диффузии органической составляющей и неорганических компонентов в растворе; \mathcal{G}_0 - начальное значение (при $t = 0$) высаливающего агента; $\tau_\infty = \chi / Pe$, где Pe - число Пекле. Примечательным является тот факт, что величина $\delta_{\text{вых}}$ не зависит от параметров бипористой среды, поэтому может быть использована для количественной идентификации физико-химических параметров процесса. Подробно математическая модель для расчета основных параметров фракционного растворения ГВ описывается в монографии Храмченкова и Храмченковой (2005).

Таким образом, решение описывается колоколообразной кривой, то есть в момент времени t^* достигает максимума. Но наиболее интересной особенностью решения для $dC/dt_{\text{вых}}$ является его поведение на стационарной стадии. Функция $dC/dt_{\text{вых}}$ на больших временах не падает до нуля, а стремится к некоторому постоянному значению $\delta_{\text{вых}}$, которое может быть оце-

Заключение

Глино-металло-органический комплекс почв – сложнейшее природное явление и в настоящее время мы, пожалуй, находимся только на пороге его понимания. Изложенный выше материал является только ступенью в разработке проблемы, а теоретические и экспериментальные итоги работы могут быть, сжато, сформулированы следующим образом.

Теоретические итоги

На основе теоретического обобщения литературных и собственных экспериментальных данных с позиций аналитического и синтетического подходов, на языке общенаучных терминов и адекватно реальной сложности объекта сформулирована проблема органических компонентов глино-металло-органического комплекса почв.

С позиций аналитического подхода понятие «гумусовые вещества» объединяет неопределенно большое множество различных химических индивидуальностей, в состав которых могут входить любые структурные субъединицы органических соединений - продуктов нормального метаболизма автотрофных и гетеротрофных организмов и дериватов их неполного разложения. Главной предпосылкой установления химической структуры ГВ является разделение их на гомогенные фракции. Общепринятые подходы, положенные в основу разделения ГВ на ГК, ФК и ГМК, помечают три условные, различающиеся по отношению к растворителям, области из непрерывного многообразия поливариантных макромолекулярных комбинаций, способных к разнообразным взаимным переходам.

С позиций синтетического подхода в реальных почвенных условиях ГВ присутствуют как невалентно и валентно связанная совокупность, являющаяся частью пространственно структурированных систем, в которых гетерогенность адсорбционных поверхностей вторичных минералов сложным образом сочетается с гетерогенностью органических макромолекул и внутри- и межмолекулярных сшивок. Функциональная система глино-металло-органического комплекса может быть определена как со-

вокупность процессов и структур, достаточная для обеспечения кинетической стабильности ГВ и вторичных алюмосиликатных новообразований в пространственно-временном континууме взаимодействий между живыми организмами и почвообразующими породами.

Физико-химическая сущность проблемы органических компонентов почв заключается в сложности компонентного анализа неопределенно большого множества различных макромолекулярных индивидуальностей и описания поведения их невалентно и валентно связанных совокупностей, являющихся частью пространственно структурированных глино-металло-органических открытых неравновесных реагирующих систем с потоком начальных и конечных химических соединений, содержащих внутри реакционного объема неопределенно поливариантные по составу промежуточные метастабильные вещества. По уровню сложности эта проблема не имеет эквивалентов экспериментального решения.

Экспериментальные итоги

Разработан гибкий автоматизированный колоночный метод фракционного растворения органических компонентов непосредственно из почвы щелочными растворами солей уменьшающихся концентраций в вариантах со ступенчатым или непрерывным увеличением растворяющей способности элюирующего раствора.

Показано, что в процессе фракционирования достигается закономерное разделение органических компонентов по молекулярным массам и химической неоднородности, эффективность которого растет с уменьшением вклада кинетического фактора в результаты разделения. Это позволяет использовать метод для характеристики органических компонентов почв по их качественному составу, причем в варианте с непрерывно изменяющимся градиентом концентрации высаливающего агента метод может быть использован в качестве перспективной основы для решения задачи разделения органических компонентов почв на гомогенные фракции уже непосредственно на стадии выделения их из почвы.

Установлено, что с увеличением вклада кинетического фактора на результаты фракционирования всё большее влияние оказывают особенности пространственной организации органических компонентов в структурах глино-металло-органического комплекса. Это позволяет использовать метод для характеристики органических компонентов по сродству к почвенной матрице, которое определяется через пространственные затруднения процессов типа массопереноса - от внешнедиффузионных процессов перехода в подвижную фазу веществ наименее ассоциированных с твер-

дыми фазами, до процессов, лимитирующих достижение квазиравновесных состояний на границе раздела между твердыми фазами и раствором.

Исследован фракционный состав органических компонентов в размерных фракциях ВПА и в денсиметрических фракциях, выделенных из них. Показано, что специфические особенности фракционного состава органических компонентов могут однозначно связываться с особенностями предыстории образования ВПА. По данным исследования фракционного состава органических компонентов в ВПА, дополненных данными исследования их вещественного состава и кинетических свойств установлены два контрастных механизма стабилизации водопрочной макроструктуры в верхней и нижней частях гумусового профиля темно-серой лесной почвы.

Исследовано сродство органических компонентов к глино-органической матрице в гумусовых профилях лесостепных черноземов. Дифференциальные кривые динамики фракционного растворения характеризуют органические компоненты одновременно и по положению в пространственно структурированных макромолекулярных системах на поверхностях минеральных частиц, и по положению в пористом объеме микроагрегатов. Главными факторами, определяющими особенности поведения кривых, являются наличие органических остатков и гранулометрический состав.

Показано, что специфический характер зависимости кинетики межфазного массопереноса от относительного содержания в почве тонкодисперсных частиц определяет область корректного применения методов характеристики фракционного состава органических компонентов почв, основанных на прямом межфазном массообмене, и метода фракционного растворения, в частности, сравнением объектов сходного гранулометрического состава.

Conclusion

Soil clay-metal-organic complex - the most complicated natural phenomenon and now we, perhaps, are only on a threshold of its understanding. The material stated above is only a step in development of a problem, and theoretical and experimental results of work can be formulated as follows.

Theoretical results

On the basis of theoretical generalization of literary and own experimental data from positions of analytical and synthetic approaches, in language of general scientific terms and adequately real complexity of object the problem of organic components of a soil clay-metal-organic complex is formulated.

From positions of the analytical approach the concept of "humic substances" combines an indefinite multitude of discernible chemical units, which can include any structural subunit of organic compounds resulting from the normal metabolism of autotrophic and heterotrophic organisms, as well as derivatives of their partial decomposition. The main precondition of an establishment of chemical structure of humic substances is their separation into homogeneous fractions. Humic, fulvic and humatomelanic acids, can be defined as three not clear areas from continuous variety of polyvariant macromolecular combinations capable to various interconversions and differing in relation to solvents.

From positions of the synthetic approach in real soil conditions humic substances exist as a nonvalently and valently bound ensemble, which enters into spatially structured systems where the heterogeneity of the adsorption surfaces of secondary minerals is combined in a complicated manner with the heterogeneity of organic macromolecules and intra- and intermolecular links. The functional system of a clay-metal-organic soil complex can be defined as a non-additive integrity of processes and structures, sufficient for ensuring the kinetic stability of humus substances and secondary aluminosilicate neoformations in the space-time continuum of interactions between living organisms and soil-forming rocks.

The physical and chemical essence of a problem of soil organic components consists in complexity of the component analysis of an indefinite multitude of discernible macromolecular units and the description of behaviour their nonvalently and valently bound ensembles, being a part of spatially structured clay-metal-organic open nonequilibrium reacting systems with a stream of the initial and final chemical combinations containing inside of reactionary volume indefinite polyvariant on composition intermediate metastable substances. On a level of complexity this problem has no equivalents of the experimental decision.

Experimental results

It is developed a flexible automatized column method of fractional dissolution of organic components directly from soils by alkaline solutions of salts of decreasing concentration in variants with step or continuous increase in dissolving ability of an eluating solution.

It is shown, that during fractionation natural division of organic components on molecular weights and chemical heterogeneity which efficiency grows with reduction of the contribution of the kinetic factor in results of separation is reached. It allows to use a method for the characteristic of soil organic components on their qualitative composition, and in a variant with continuously changing gradient of salting-out agents concentration the method can be used as a perspective basis for the decision of a problem of separation of soil organic components on homogeneous fractions already directly at a stage of their extraction from soil.

It is positioned, that with increase in the contribution of the kinetic factor at results of fractionation all greater influence is rendered with features of the spatial arrangement of organic components in structures of a clay-metal-organic complex. It allows to use a method for the characteristic of organic components on affinity to a soil matrix which is defined through steric hindrances of processes of mass transfer type - from external diffusion processes of transferring in a mobile phase of substances least associated with solid phases, before the processes limiting achievement of quasi-equilibrium states on border of partition between solid phases and a solution.

Fractional composition of organic components in size fractions of water stable aggregates and in the densymetric fractions obtained from them is investigated. It is shown, that specific features of fractional composition of organic components can unequivocally contact features of origin of water stable aggregates. On the basis of research of fractional composition of organic components in water stable aggregates, and data about their material composition and kinetic properties, two contrast mechanisms of stabilization of a water-stable

macrostructure in top and bottom parts of humic profile of dark grey forest soil are positioned.

Affinity of the organic components to a clay-organic matrix in humic profiles of forest-steppe chernozems is investigated. The differential curves of the fractional dissolution dynamics characterize the organic components by their positions in the spatially structured macromolecular systems on the surfaces of the mineral particles, and in the porous volume of microaggregates. The main factors determining the behaviour of the curves are the presence of organic remains and the particle size composition.

It is shown, that because of specific character of dependence of kinetics interphase mass transfer from abundance of fine mineral particles in soils the methods of analysis of fractional composition of soil organic components, based on direct interphase mass exchange, can be applied only to comparison of objects with similar size composition.

Литература

1. *Александрова Л.Н.* Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. Л.: Наука, 1980. 287 с.
2. *Алексеев В.А.* Кинетика и механизмы растворения полевых шпатов в лабораторных условиях // *Геохимия*. 2001. № 11. С. 1174-1195.
3. *Алексеев В.Е.* Минералогия почвообразования в степной и лесостепной зонах Молдовы. Кишинев, 1999. 112 с.
4. *Алексеева Т.В., Алексеев А.О.* Минералогический состав и особенности организации тонкодисперсного материала почв Гильгай (Ставропольский край) // *Почвоведение*. 1997. № 8. С. 977-987.
5. *Андор К.С.* Взаимодействие почвенных агрегатов с водой, особенно при мокром просеивании // *Сборник работ по методике исследований в области физики почв*. Л.: Госбытгиздат, 1964. С. 96-115.
6. *Анохин П.К.* Избранные труды. Философские аспекты теории функциональной системы. М.: Наука, 1978. 400 с.
7. *Антипов-Каратаев И.Н., Келлерман В.В., Хан Д.В.* О почвенном агрегате и методах его исследования. Л.: Изд-во АН СССР, 1948. 83 с.
8. *Арипов Э.А., Агзамходжаев А.А.* Активные центры монтмориллонита и хемосорбция. Ташкент: Фан, 1983. 164 с.
9. *Аристовская Т.В.* Микробиология процессов почвообразования. Л.: Наука, 1980. 187 с.
10. *Асхабов А.М.* Процессы и механизмы кристаллогенеза. Л.: Наука, 1984. 168 с.
11. *Ахтырцев Б.П.* Серые лесные почвы Центральной России. Воронеж: Изд-во Воронежск. ун-та, 1979. 233 с.
12. *Ахтырцев Б.П., Ефанова Е.В.* Изменение свойств и плодородия темно-серых лесостепных почв Юго-Востока Окско-Донской низменности при интенсивном земледельческом использовании // *Плодородие почв Среднерусской лесостепи и пути его регулирования*. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1988. С. 49-50.
13. *Бажал И.Г., Куриленко О.Д.* Переконденсация в дисперсных системах. Киев, 1975. 215 с.
14. *Бакауова З.Х., Кудайбергенов С.Е., Бектуров Е.А., Кабо В.Я.* Физико-химические свойства системы полиакриламид-соль-вода // *Исследование высокомолекулярных соединений*. Алма-Ата: Наука, 1990. С. 115-126.

15. *Баран А.А.* Полимерсодержащие дисперсные системы. Киев: Наукова думка, 1986. 204 с.
16. *Барбер С.А.* Биологическая доступность питательных веществ в почве. М.: Агропромиздат, 1988. 375 с.
17. *Бартенев Г.М., Френкель С.Я.* Физика полимеров. Л.: Химия, 1990. 429 с.
18. *Баттиста О.А.* Суммирующее фракционирование // Фракционирование полимеров. М.: Мир, 1971. С. 264-270.
19. *Безбородов А.М., Астапович Н.И.* Секреция ферментов у микроорганизмов. М.: Наука, 1984. 72 с.
20. *Безуглова О.С.* Гумусное состояние почв юга России. Ростов-на-Дону: Изд-во СКНЦ ВШ, 2001. 228 с.
21. *Бекаревич Н.Е., Кречун Н.Б.* Водопрочность почвенной структуры и определение ее методами агрегатного анализа // Сборник работ по методике исследований в области физики почв. Л.: Госбытиздат, 1964. С. 86-95.
22. *Бектуров Е.А., Бакаюва Э.Х.* Синтетические водорастворимые полимеры в растворах. Алма-Ата: Наука, 1981. 247 с.
23. *Белых В.В., Момот Н.Н.* Установка для изучения кинетики ионообменной сорбции // Ионный обмен и хроматография / Под ред. Г.В. Самсонова. Л.: Наука, 1984. С. 156-157.
24. *Березин П.Н.* Структурно-функциональные и гидрофизические свойства набухающих почв // Современные физические и химические методы исследования почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1987. С. 20-46.
25. *Березин П.Н., Воронин А.Д., Шеин Е.В.* Основные параметры и методы количественной оценки почвенной структуры // Почвоведение. 1985. № 10. С. 58-68.
26. *Бокий Г.Б.* Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. 400 с.
27. *Большая Советская Энциклопедия.* 3-е изд. М.: Советская энциклопедия, 1978. т. 7
28. *Бондаренко Н.Ф.* Физические основы мелиорации почв. Л.: Колос (Ленингр. отд-ние), 1975. 258 с.
29. *Бреус И.П., Королева Н.В., Шинкарев А.А.* Исследование состава органического вещества инфильтрационных вод // Структура и молекулярная динамика полимерных систем. Ч.2: Сб. науч. трудов. Йошкар-Ола, 1995. С. 90-92.
30. *Брешковский П.М., Брешковская Е.М.* К методике определения и оценки водопрочности структуры торфяных и минеральных почв // Науч. тр. Центр. торфо-болот. опыт. станции. 1973. Вып. 2. С. 228-260.
31. *Буркерт У., Эллинджер Н.* Молекулярная механика. М.: Мир, 1986. 364 с.
32. *Бусев А.И., Ефимов И.П.* Определения, понятия, термины в химии. М.: Просвещение, 1981. 192 с.
33. *Вадюнина А.Ф., Корчагина З.А.* Методы исследования физических свойств почв и грунтов. М.: Высшая школа, 1973. 399 с.

34. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э.* Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Иностран. литер., 1958. 519 с.
35. *Ваксман С.А.* Гумус. Происхождение, химический состав и значение его в природе. М.: Сельхозгиз, 1937. 471 с.
36. *Вакула В.Л., Притыкин Л.М.* Физическая химия адгезии полимеров. М.: Химия, 1984. 224 с.
37. *Вершинин П.В.* Почвенная структура и условия ее формирования. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 187 с.
38. *Виленский Д.Г.* Агрегация почв. Ее теория и практическое приложение. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1945. 111 с.
39. *Винокуров М.А., Колоскова А.В.* Черноземы Татарии. Казань: Изд-во Казан. ун-та, - 1976. 198 с.
40. *Волков О.И., Гиниятуллин К.Г., Шинкарев А.А.* Влияние корневых систем проростков ячменя (*Hordeum vulgare L.*) на фракционный состав гумусовых веществ темно-серой лесной почвы // Почвы Среднего Поволжья и Урала, теория и практика их использования и охраны. Тез. докл. 12 конф. почвоведов, агрохимиков и земледельцев Ср. Поволжья и Урала. Казань: Татарское книжное изд-во. 1991. Ч. 1. С. 62-64.
41. *Волькенштейн М.В., Голованов И.Б., Соболев В.М.* Молекулярные орбитали в энзимологии. М.: Наука, 1982. 240 с.
42. *Воронин А.Д.* Структурно-функциональная гидрофизика почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1984. 204 с.
43. *Воронин А.Д.* Основы физики почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1986. 243 с.
44. *Воронин А.Д.* Энергетическая концепция физического состояния почв // Почвоведение. 1990. № 5. С. 7-19.
45. *Воронин А.Д., Березин П.Н., Шейн Е.Б.* Энергетическая концепция структурно-функциональных физических свойств почв // Успехи почвоведения. Советские почвоведы к XIII Междунар. конгрессу почвоведов, Гамбург, 1986. М.: Наука, 1986. С. 13-18.
46. *Гамаюнов Н.И., Масленников Б.И., Шульман Ю.А.* Равновесие и кинетика ионного обмена на гуминовых кислотах // Почвоведение. 1986. № 11. С. 52-57.
47. *Ганжара Н.Ф., Орлов Д.С.* Процессы трансформации органического вещества в почвах и его качественный состав // Концепция оптимизации режима органического вещества в агроландшафтах. М.: Изд-во Моск. с.-х. акад., 1993. С. 18-26.
48. *Ганина А.Р., Мельников Л.В., Шинкарев А.А.* Структурно-агрегатный состав черноземных почв, погребенных под валами городищ Волжской Булгарии // Фундаментальные физические исследования в почвоведении и мелиорации / Тр. Всерос. конф. Москва: Типогр. Россельхозакадемии, 2003. С. 39-40.
49. *Гедройц К.К.* Учение о поглотительной способности почв. М.: Сельхозгиз, 1933. 207 с.

50. *Гельферих Ф.* Иониты: Основы ионного обмена. М.: Иностранная литература, 1962. 490 с.
51. *Гизекус Х.* Турбидиметрическое титрование // Фракционирование полимеров. М.: Мир, 1971. С. 168-215.
52. *Гладышев Г.П.* Термодинамика и макрокинетика природных иерархических процессов. М.: Наука, 1988. 287 с.
53. *Глазовская М.А.* Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР. М.: Высш. школа, 1988. 328 с.
54. *Глебова Г.И.* Гиматомелановые кислоты. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. 75 с.
55. *Гликин А.Э., Каулина Т.В.* Кинетическая модель эпитаксиального роста кристаллов // ЗВМО. 1988, Вып. 5. С. 609-615.
56. *Голубев В.С.* Динамика геохимических процессов. М.: Недра, 1981. 208 с.
57. *Градусов Б.П.* Минералы со смешанослойной структурой в почвах. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1976. 128 с.
58. *Гринченко А.М., Муха В.Д., Чесняк Г.Я.* Трансформация гумуса при сельскохозяйственном использовании почв // Вестн. сельскохозяйственной науки. 1979. № 1. С. 37-40.
59. *Горбунов Н.И.* Минералогия и физическая химия почв. М.: Наука, 1978. 293 с.
60. *Грин Н., Стаут У., Тейлор Д.* Биология: в 3-х т. Т. 2 / Под ред. Р. Сопера. М.: Мир, 1990. 325 с.
61. *Губайдуллин А. М.* Фортификация городищ Волжской Булгарии. Казань: Институт истории АН РТ, 2002. 232 с.
62. *Гуль В.Е., Кулезнев В.Н.* Структура и механические свойства полимеров. М.: Наука, 1972. 320 с.
63. *Дашевский В.Г.* Конформационный анализ макромолекул. М.: Наука, 1987. 288 с.
64. *Данилова М.Ф.* Структурные основы поглощения веществ корнем. Л.: Наука, 1974. 206 с.
65. *Дергачева М.И.* Система гумусовых веществ почв (пространственные и временные аспекты). Новосибирск: Наука. Сиб. Отдел., 1989. 110 с.
66. *Дерягин Б.В.* Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. М.: Наука, 1986. 206 с.
67. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М.* Поверхностные силы. М.: Наука, 1987. 398 с.
68. *Доспехов Б.А.* Методика полевого опыта (с основами статистической обработки результатов исследований). М. Агропромиздат, 1985. 351 с.
69. *Дриц В.А., Коссовская А.Г.* Глинистые минералы: смектиты, смешанослойные образования. М.: Наука, 1990. 212 с.
70. *Дриц В.А., Сахаров Б.А.* Рентгеноструктурный анализ смешанослойных минералов // Труды ГИН, вып. 295. М.: Наука, 1976. 256 с.
71. *Дьяконов Ю.С.* О структурных превращениях биотитов при гидратации // Докл. АН СССР. 1984. Т. 154, № 6. С. 1347-1350.

72. *Дмитриев Е.А.* Математическая статистика в почвоведении. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1972. 292 с.
73. *Ефремов И.Ф.* Периодические коллоидные системы Л.: Химия, 1971. 192 с.
74. *Жоробекова М.Ж.* Макролигандные свойства гуминовых кислот. Фрунзе: Илим, 1987. 194 с.
75. *Заварзин Г.А.* Литотрофные микроорганизмы. М.: Наука, 1972. 323 с.
76. *Займан Дж.* Модели беспорядка. М.: Мир, 1982. 591 с.
77. *Закус Г.Ф.* Функциональный анализ лигнинов и их производных. Рига: Зинатне, 1987. 230 с.
78. *Захарова И.Я., Павлова И.Н.* Литические ферменты микроорганизмов. Киев: Наукова думка, 1985. 216 с.
79. *Звягин Б.Б., Кринари Г.А.* Геометрические особенности и принципы регистрации дифракционных картин текстур // Кристаллография. 1989. Т. 34, вып. 2. С. 288-291.
80. *Звягинцев Д.Г.* Почва и микроорганизмы. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1987. 256 с.
81. *Иванов В.П.* Растительные выделения и их значение в жизни фитоценозов. М.: Наука, 1973. 295 с.
82. *Илларионов Н.С., Илларионова Н.В.* Редукционизм в истории науки (О некоторых закономерностях становления теоретического знания в социологии и биологии). Кишинев: Штиинца, 1982. 100 с.
83. *Ильина Л.С., Кринари Г.А., Карпачевский Л.О., Морозов В.П.* Аэральный привнос минеральных веществ в лесные почвы Сихоте Алия // Почвоведение. 1993. № 3. С. 5-14.
84. *Ильковская З.Г., Коновалова А.С.* Определение в почве обменных катионов, емкости поглощения, гипса, карбонатов, серы, водорастворимых веществ и подвижных соединений // Агрехимические методы исследования почв. М.: Наука, 1975. С. 5-47.
85. *Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопан Н.С.* Сетчатые полимеры, синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1979. 248 с.
86. *Кабо В.Я., Ицкович Л.А., Будтов В.П., Бектуров Е.А.* Полиэлектролиты в водно-солевых растворах // Исследование высокомолекулярных соединений. Алма-Ата: Наука, 1990. С. 161-174.
87. *Калиновский А.В., Красникова А.В., Цыцковская И.В., и др.* Содержание и особенности распределения гумуса в водопрочных агрегатах и в илистой фракции дерново-подзолистых суглинистых почв // Сб. науч. трудов Белорус. с.-х. академии. 1980. № 69. С.28-31.
88. *Карманов А.П., Матвеев Д.В., Монаков Ю.Б.* Динамика полимеризации мономерных предшественников гваяцильных лигнинов // Докл. АН. 2001. Т. 380, № 5. С. 635-638.
89. *Качинский Н.А.* Структура почвы. -М. :Изд-во Моск. ун-та, 1963. 100 с.
90. *Кашик С.А.* Формирование минеральной зональности в корках выветривания. Новосибирск.: Наука, 1989. 161 с.

91. *Кашик С.А., Мазилев В.Н.* Физико-химические модели новейших процессов выветривания. Новосибирск.: Наука, 1987. 94 с.
92. *Кельцев Н.В.* Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 592 с.
93. *Кёршенс М.* Значение содержания гумуса для плодородия почв и круговорота азота // Почвоведение. 1992. № 10. С. 122-131.
94. *Кленов Б.М.* Устойчивость гумуса почв Западной Сибири в условиях антропогенного влияния. Автореф. дис. ... докт. биол. наук. Новосибирск. 1998. 40 с.
95. *Ковда В.А.* Основы учения о почвах. Общая теория почвообразовательного процесса: в 2-х т. Т.2. М.: Наука, 1973. 468 с.
96. *Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г.* Адсорбция органических веществ из воды. Л.: Химия, 1990. 256 с.
97. *Когут Б.М., Яковченко В.П.* Сезонная динамика гумуса и его лабильных форм при сельскохозяйственном использовании черноземов // Вестн. Моск. ун-та. Сер. Почвовед. 1987. № 4. С. 14-19.
98. *Кокотов Ю.А., Пасечник В.А.* Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.
99. *Кондаков Н.И.* Логический словарь-справочник / АН СССР. Ин-т философии. М.: Наука, 1975. 720 с.
100. *Кондобарова Г.И.* Изменение структурно-агрегатного состава серых лесных почв Мордовии при их сельскохозяйственном использовании // Рациональное использование земельных ресурсов и повышение плодородия почв. Саранск. 1985. С. 149-152.
101. *Кононова М.М.* Органическое вещество почвы. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 314 с.
102. *Кононова М.М.* Проблема органического вещества на современном этапе // Органическое вещество целинных и освоенных почв. М: Наука, 1972. С. 7-29.
103. *Копосов Г.Ф., Шинкарев А.А., Перепелкина Е.Б.* Влияние сельскохозяйственного использования на структурно-агрегатный состав серых лесных почв // Почвоведение. 1994. № 5. С. 37-41.
104. *Копчик С.В.* Физические основы применения детерминистических моделей и парадигма почвенных исследований // Фундаментальные физические исследования в почвоведении и мелиорации / Труды Всероссийск. конф. Москва: Типогр. Россельхозакадемии, 2003. С. 221-223.
105. *Королев В.А.* Особенности современного физического состояния черноземов типичных среднерусской лесостепи // Фундаментальные физические исследования в почвоведении и мелиорации / Труды Всероссийск. конф. Москва: Типогр. Россельхозакадемии, 2003. С. 60-62.
106. *Коренман И.М.* Экстракция в анализе органических веществ. М.: Химия, 1977. 200 с.
107. *Коржинский Д.С.* Теория метасоматической зональности. М.: Наука, 1982. 104 с.

108. *Костерин А.В., Скворцов Э.В., Храмченков М.Г.* Массоперенос при фильтрации растворов в трещиновато-пористых средах // Инженерно-физический журнал. 1991. Т. 61, № 6. С. 971-975.
109. *Котера А.* Последовательное осаждение // Фракционирование полимеров. М.: Мир, 1971. С. 41-60.
110. *Кринури Г.А., Шинкарев А.А., Гиниятуллин К.Г.* Органо-минеральные комплексы и их роль в педогенезе // Органическая минералогия / Матер. 2 Росс. совещ. по органической минералогии. Петрозаводск, 2005. С. 180-182.
111. *Кринури Г.А., Королёв Э.А., Пикалёв С.Н.* Вулканокластический материал в палеозойской толще Татарстана: методы выявления и роль в нефтедобыче // Литосфера. 2003. № 1. С. 27-38.
112. *Кринури Г.А., Морозов В.П.* Структурные типы и механизмы формирования псевдоморфоз каолинита по биотиту // Физика минералов и их аналогов. Л.: Наука, 1991. - С. 114-122.
113. *Кринури Г.А., Храмченков М.Г., Храмченкова Р.Х., Шинкарев А.А., Гиниятуллин К.Г.* Динамика и структурные пределы формирования надмолекулярных органо-минеральных комплексов. // Структура и динамика молекулярных систем. Казань: Унипресс, 2003. Т.3. С. 110-116.
114. *Кринури Г.А., Храмченков М.Г., Храмченкова Р.Х., Шинкарев А.А., Гиниятуллин К.Г.* Минералогические и реологические подходы к агрегации почв // Фундаментальные физические исследования в почвоведении и мелиорации / Труды Всероссийск. конф. Москва: Типогр. Россельхозакадемии, 2003. С. 19-22.
115. *Кринури Г.А., Шинкарев А.А., Гиниятуллин К.Г.* Минеральный состав илистой фракции водопрочных агрегатов темно-серой лесной почвы // Почвоведение. 2006. № 1. С. 81-95.
116. *Крупский Н.К., Бацула А.А., Мамченко О.А.* Аминокислотный состав гуминовых и фульвокислот некоторых типов почв Левобережной Украины // Науч. докл. высш. школы. Биол. науки. 1974. № 5. С. 116-121.
117. *Кузьмин Н.М., Попов Ф.Ф.* Пробоподготовка в анализе объектов неизвестного состава: постановка задачи и возможные решения // Концентрирование следов органических соединений (Проблемы аналитической химии; Т. X) М.: Наука, 1990. С.78-104.
118. *Куковский Е.Г., Мовчан Н.П., Островская А.В. и др.* Структурные превращения минералов. Киев: Наукова думка, 1984. 120 с.
119. *Куприянова-Ашина Ф.Г., Кринури Г.А., Колпаков А.И.* Особенности разложения некоторых силикатов в процессе развития спор *Bacillus tusilaginosus*, обработанных микробной рибонуклеазой // Биотехнология.-1994. № 6. С. 24-28.
120. *Курмаева А.И.* Структурообразование в дисперсных системах и растворах полимеров. Казань: Изд-во Казанск. ун-та, 1976. 43 с.
121. *Куриц А.Л.* Роль растворителя в органических реакциях // ЖВХО. 1984. Т. 29, Вып. 5. С. 530-540.
122. *Кызласов И.И.* Исследование взаимосвязи микростроения почвы со степенью ее увлажнения по данным компьютерного анализа изображения //

Материалы по изучению русских почв. Вып. 3(30). С.Пб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2002. С.78-81.

123. *Лазаренко Е.К.* Курс минералогии. М.: Высш. школа, 1971. 608 с.

124. *Ларина Н.К., Халмухамедова Р.А., Таджиев А.Т.* Исследование продуктов окисления ангреноского бурого угля азотной кислотой // Химия и классификация ископаемых углей. М. 1966. С. 98-107.

125. *Латыпов М.К., Яруллина А.Р., Гиниятуллин К.Г., Шинкарев А.А.* Использование непрерывно изменяющегося градиента концентраций при фракционировании гумусовых веществ методом последовательного растворения // Материалы по изучению русских почв. Вып. 2 (29). С.Пб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2001а, С. 87-89.

126. *Латыпов М.К., Яруллина А.Р., Гиниятуллин К.Г., Шинкарев А.А.* Фракционное растворение с использованием непрерывно изменяющегося градиента концентраций электролита как метод пробоподготовки гумусовых веществ // Тезисы докладов 4-ой научно-практической конференции молодых ученых и специалистов Республики Татарстан. Естественнонаучное направление. Казань. 2001б. С. 129.

127. *Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А.* Справочник по неорганической химии. Константы неорганических веществ. М.: Химия, 1987. 320 с.

128. *Липатов Ю.С.* Межфазные явления в полимерах. Киев: Наукова думка, 1980. 260 с.

129. *Липатов Ю.С.* Коллоидная химия полимеров. Киев: Наукова думка, 1984. 344 с.

130. *Лиштван И.И., Круглицкий Н.Н., Третинник В.Ю.* Физико-химическая механика гуминовых веществ. Минск: Наука и техника, 1976. 263 с.

131. *Локшина С.М.* Краткий словарь иностранных слов. М.: Рус. яз., 1988. 632 с.

132. *Лях С.П., Рубан Е.Л.* Микробные меланины. М.: Наука, 1972. 185 с.

133. *Мазор Л.* Методы органического анализа. М.: Мир, 1986. 584 с.

134. *Манская С.М., Кодина Л.А.* Геохимия лигнина. М.: Наука, 1975. 232 с.

135. *Марченко Р.Т.* Физическая и коллоидная химия М.: Высш. шк., 1965. 374 с.

136. *Мдивнишвили О.М.* Кристаллохимия поверхности глинистых минералов. Тбилиси: Мецниереба, 1978. 210 с.

137. *Месарович М., Такахара Я.* Общая теория систем. Математические основы. М.: Мир, 1978. 326 с.

138. *Мельников Л.В., Шинкарев А.А., Копосов Г.Ф.* Кинетика процессов ионного обмена и специфической сорбции в водопрочных агрегатах // Почвоведение. 1996. № 12. С. 1426-1429.

139. *Мельников Л.В., Шинкарев А.А., Копосов Г.Ф.* Влияние агрегатного уровня организации почвенной массы на кинетику специфической адсорбции меди // Докл. Россельхозакадемии. 1997. № 5. С. 25-26.

140. *Мельников Л.В., Шинкарев А.А.* Изучение кинетики ионного обмена и специфической адсорбции на фракциях водопрочных агрегатов // Эколого-

агрохимические и технологические аспекты развития земледелия Среднего Поволжья и Урала / Тез. докл. рег. конф. Казань, 1995. С. 25-26.

141. *Методическое руководство по изучению почвенной структуры* / Под ред. И.Б. Ревута, А.А. Роде. Л.: Колос, 1969. 135 с.

142. *Минералогическая энциклопедия* / Под ред. К. Фрея. Л.: Недра, 1985. 512 с.

143. *Милановский Е.Ю.* Применение ионного детергента в гель-хроматографии гумусовых кислот почв // Почвоведение. 1984. № 8. С. 142-146.

144. *Милановский Е.Ю.* Амфифильные компоненты гумусовых веществ почвы // Почвоведение. 2000. № 6. С. 706-715.

145. *Милановский Е.Ю., Шеин Е.В.* Функциональная роль амфифильных компонентов гумусовых веществ в процессах гумусо-структурообразования и в генезисе почв // Почвоведение. 2002. № 10. С. 1201-1213.

146. *Милановский Е.Ю., Шеин Е.В., Степанов А.А.* Лиофильно-лиофобные свойства органического вещества и структура почвы // Почвоведение. 1993. № 6. С. 122-126.

147. *Минкин М.Б., Горбунов Н.И., Садименко П.А.* Актуальные вопросы физической и коллоидной химии почв. Ростов: Изд-во Рост. ун-та, 1982. 280 с.

148. *Морозов А.И., Самойлова Е.М.* О методах математического моделирования динамики гумуса // Почвоведение. 1993. № 6. С. 24-32.

149. *Назарова А.В.* Трансформация гуминовых кислот черноземов в процессе сельскохозяйственного использования // Гумус и азот в земледелии Нечерноземной зоны РСФСР. Л.: Изд-во Ленингр. с.-х. ин-та, 1987. С.16-22.

150. *Най П.Х., Тинкер П.Б.* Движение растворов в системе почва-растение. М.: Колос, 1980. 368 с.

151. *Неппер Д.* Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами. М.: Мир, 1986. 487 с.

152. *Носко Б.С.* Изменение гумусного состояния чернозема типичного под влиянием удобрений // Почвоведение. 1987. № 5. С. 26-32.

153. *Овертон К.Г.* Выделение, очистка и предварительные наблюдения // Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами. Т. 1. М.: Химия, 1967. С. 15-80.

154. *Орлов Д.С.* Гумусовые кислоты почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1974. 287 с.

155. *Орлов Д.С.* Вопросы идентификации и номенклатуры гумусовых веществ // Почвоведение. 1975. №2. С. 48-60.

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

157. *Орлов Д.С.* Химия почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1992. 400 с.

158. *Орлов Д.С., Бирюкова О.Н., Суханова Н.И.* Органическое вещество почв Российской Федерации. М.: Наука, 1996. 256 с.

159. *Орлов Д.С., Глебова Г.И., Мироненкова Т.И.* Фракционирование гуминовых кислот с помощью дробного осаждения // Науч. докл. высш. школы. Биол. науки. 1976. № 10. С.25-130.

160. Орлов Д.С., Глебова Г.И., Мироненкова Т.И. Фракционный состав гуминовой кислоты типичного мощного чернозема // Вестн. Моск. ун-та. Сер. Почвоведение. 1977. N 1. С. 41-53.
161. Орлов Д.С., Гришина Л.А. Практикум по химии гумуса. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1981. 272 с.
162. Орлов Д.С., Минько О.И., Демин В.В. и др. О природе и механизмах образования металл-гумусовых комплексов // Почвоведение. 1988. № 9. С. 43-52.
163. Орлов Д.С., Пивоварова И.А. О необходимости стандартизации препаратов гумусовых кислот при спектроскопических и других исследованиях // Науч. докл. высш. школы. Биол. Науки. 1971. № 3. С. 122-126.
164. Осипов В.И. Природа прочностных и деформационных свойств глинистых пород. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979. 235 с.
165. Осипов В.И. Кристаллохимические закономерности гидрофильности глинистых минералов. // Связанная вода в дисперсных системах. Вып. 5. М.: Изд-во Моск. ун-та., 1980. 204 с.
166. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М.: Мир. 1974. 616 с.
167. Папков С.П. Равновесие фаз в системе полимер-растворитель. М.: Химия, 1981. 272 с.
168. Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция малых молекул // Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. М.: Мир, 1986. Гл. 1. С. 13-63.
169. Перегудов Ф.И., Тарасенко Ф.П. Введение в системный анализ. М.: Высшая школа, 1989. 367 с.
170. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М. 2000. 50 с.
171. Першина И.В., Вермул В.М., Аброскин А.Г., Поленова Т.В., Иванова Е.К. Исследование молекулярно-массового распределения и спектральных параметров фульвокислот природных вод. 1. Фракционирование фульвокислот методом гель-проникающей хроматографии // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1989. Т. 30. С. 176-182.
172. Пестряков В.К., Семенов А.А., Люжин М.Ф. Изменение содержания и состава гумуса при освоении и окультуривании дерново-подзолистых легкосуглинистых почв // Почвоведение. 1980. № 7. С.46-57.
173. Пестряков В.К., Чуков С.Н., Ковш Н.В., Попов А.И., Надпорожская М.А. Системный подход в моделировании процесса трансформации органического вещества в почве // Генезис и свойства пахотных почв Нечерноземья. Горький: Изд-во Горьковск. с.-х. ин-та, 1989. С. 86-91.
174. Плохинский Н.А. Математические методы в биологии. Учебно-методическое пособие. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1978. 265 с.
175. Полак Л.С. Неравновесная химическая кинетика и ее применение. М.: Наука, 1979. 248 с.
176. Полак Л.С., Михайлов А.Г. Самоорганизация в неравновесных физико-химических системах. М.: Наука, 1983. 287 с.

177. *Полак Л.С., Хачоян А.В.* Послесловие к русскому переводу // В. Штиллер. Уравнение Аррениуса и неравновесная кинетика. М.: Мир, 2000. С. 148-161.
178. *Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.А.* Методы исследования ионов. М.: Химия, 1976. 208 с.
179. *Пономарева В.В., Плотникова Т.А.* Методические указания по определению содержания и состава гумуса в почвах (минеральных и торфяных). Л., 1975. 106 с.
180. *Попов Е.М.* Естествознание и проблемы белка. М.: Высшая школа, 1989. 416 с.
181. *Портер Р.С., Джонсон Д.Ф.* Фракционирование методом хроматографии на колонках // Фракционирование полимеров. М.: Мир, 1971. С. 86-109.
182. *Припутина И.В.* Антропогенная дегумификация черноземов Русской равнины // Вестн. Моск. ун-та. Сер. Почвоведение. 1983. № 5. С. 57-60.
183. *Рабек Я.* Экспериментальные методы в химии полимеров: в 2-х частях. Ч.1. М.: Мир, 1983а. 384 с.
184. *Рабек Я.* Экспериментальные методы в химии полимеров: в 2-х частях. Ч. 2. М.: Мир, 1983б. 480 с.
185. *Ревут И.Б.* Обоснование нового метода определения водопрочности почвенных макроагрегатов // Сборник работ по методике исследований в области физики почв. Л.: Госбытиздат, 1964. С. 52-58.
186. *Рентгенография основных типов породообразующих минералов (Слоистые и каркасные силикаты)/* Под ред. В.А. Франк-Каменецкого. Л.: Недра, 1983. 356 с.
187. *Ризположенский Р.В.* Естественноисторическое описание Казанской губернии. Почвы Казанской губернии. Ч.1. Понятие о почве, классификация почв и общее описание Казанской губернии // Труды общ-ва естествоиспытателей при Импер. Казан. ун-те. 1892. Т. 24, вып. 6. 129 с.
188. *Ризположенский Р.В.* Объяснительная записка к экспонатам, представленным Р. Ризположенским на всемирную выставку 1900 г. в Париже. Казань: Типо-литография Импер. ун-та, 1900. 25 с.
189. *Розов Н.Н.* Серые лесные почвы Европейской части СССР // Материалы международного симпозиума по почвоведению. София. 1964. С. 159-174.
190. *Саввинов Н.И.* Структура почвы и ее прочность на целине, перелог и старопахотных участках. М., 1931. 46 с.
191. *Самошин В.В., Зефирова Н.С.* Конформационные превращения органических молекул в растворах // ЖВХО. 1984. Т.29, вып. 5. С. 521-530.
192. *Самсонов Г.В., Меленевский Т.А.* Сорбционные и хроматографические методы физико-химической биотехнологии. Л.: Наука, 1986. 229 с.
193. *Самцевич С.А.* Гелеобразные выделения корней и их значение в плодородии почвы. Минск: Наука и техника, 1985. 40 с.
194. *Симонов Г.А.* Состояние и эволюция минеральной массы почв. Генетические аспекты. С.-Пб.: Наука, 1993. 203 с.
195. *Смирнов А.М.* Рост и метаболизм изолированных корней в стерильной культуре. М.: Наука, 1970. 455 с.

196. *Соколова Т.А.* Закономерности профильного распределения высокодисперсных минералов в различных типах почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. 86 с.
197. *Сорочкин В.М., Орлова Л.П., Кучеряева Е.В.* К механизму формирования структуры обрабатываемых лесостепных почв // Почвоведение. 1990. № 6. С. 51-58.
198. *Стасьев Г.Я. Р.В.* Ризположенский и геобиологическое направление в почвоведении // Почвоведение. 1992. № 11. С. 88-99.
199. *Стратотипы и опорные разрезы верхней перми Приказанского района.* М.: ГЕОС, 1998. 104 с.
200. *Сурков А.И.* Структурный и агрегатный состав серых суглинистых почв Горьковской области // Генезис и регулирование плодородия почв. Горький, 1984. С. 29-37.
201. *Танабе К.* Твердые кислоты и основания. М.: Мир, 1973. 184 с.
202. *Тейт Р.* III Органическое вещество почвы. М.: Мир, 1991. 400 с.
203. *Терешенкова И.А.* Органическое вещество серых лесных почв дубравы и его изменение под влиянием сельскохозяйственного использования // Комплексные исследования биогеоценозов лесостепных дубрав. Л., 1986. С. 159-169.
204. *Титова Н.А., Козут Б.М.* Трансформация органического вещества при сельскохозяйственном использовании почв // Итоги науки и техники. ВИНТИ. Почвоведение и агрохимия. 1991. № 8. С. 3-155.
205. *Титова Н.А., Травникова Л.С., Шаймухаметов М.Ш.* Развитие исследований по взаимодействию органических и минеральных компонентов почв // Почвоведение. 1995. № 5. С. 639-646.
206. *Титова Н.А., Шаймухаметов М.Ш.* Органическое вещество денситметрических фракций длительно удобряемых черноземов, серых лесных и дерново-подзолистых почв // Роль органического вещества в формировании почв и их плодородия. Научн. тр. Почвенного ин-та им. В.В. Докучаева. М., 1989. С. 140-149.
207. *Травникова Л.С., Титова Н.А., Шаймухаметов М.Ш.* Роль продуктов взаимодействия органической и минеральной составляющих в генезисе и плодородии почв // Почвоведение. 1992. № 10. С. 81-96.
208. *Травникова Л.С., Шаймухаметов М.Ш.* Продукты органо-минерального взаимодействия и устойчивость почв к деградации // Научные проблемы почвоведения. Научн. тр. Почвенного ин-та им. В.В. Докучаева. М., 2000. С. 356-369.
209. *Трейвус Е.Б.* Кинетика роста и растворения кристаллов. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1979. 248 с.
210. *Тюлин А.Ф.* Об органических коллоидах в почве // Химизация соц. земледелия. 1934. № 8. С. 10-17.
211. *Тюлин А.Ф.* Органо-минеральные коллоиды в почве, их генезис и значение для корневого питания высших растений. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 51 с.

212. *Тюрин И.В.* Органическое вещество почв и его роль в почвообразовании и плодородии. Учение о почвенном гумусе. М.: Сельхозгиз, 1937. 314 с.
213. *Тюрин И.В., Гуткина Е.Л.* Материалы по изучению природы «гуминов» чернозема // Тр. почв. ин-та им. В.В.Докучаева. 1940. Т. 23. С. 41-57.
214. *Угай Я.А.* Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 2000. 527 с.
215. *Урьев Н.Б.* Высококонцентрированные дисперсные системы. М.: Химия, 1980. 320 с.
216. *Фахрутдинов Р. Г.* Археологические памятники Волжско-Камской Булгарии и ее территория. Казань: Татарск. книжное изд-во, 1975. 220 с.
217. *Фершт Э.* Структура и механизм действия ферментов. М.: Мир, 1980. 432 с.
218. *Физико-географическое районирование Среднего Поволжья* / Под ред. А.В. Ступишина. Казань: Изд-во Казанск. ун-та, 1962. 197 с.
219. *Фокин А.Д.* Участие различных соединений растительных остатков в формировании и обновлении гумусовых веществ почвы // Проблемы почвоведения. М.: Наука, 1978. С. 60-65.
220. *Фокин А.Д.* Почва, биосфера и жизнь на Земле. М.: Наука, 1986. 177 с.
221. *Фрайфельдер Д.* Физическая биохимия. Применение физико-химических методов в биохимии и молекулярной биологии. М.: Мир, 1980. 582 с.
222. *Франк-Каменецкий В.А., Котов Н.В., Гойло Э.А.* Трансформационные преобразования слоистых силикатов при повышенных р-Т-параметрах. Л.: Наука, 1983. 151 с.
223. *Фридрих П.* Ферменты: четвертичная структура и надмолекулярные комплексы. М.: Мир, 1986. 374 с.
224. *Фундаментальные физические исследования в почвоведении и мелиорации (дискуссия). К круглому столу Всероссийской конференции.* М.: Типогр. Россельхозакадемии, 2003. 24 с.
225. *Фукс О., Шмидер В.* Химическая неоднородность полимеров и методы ее исследования // Фракционирование полимеров. М.: Мир, 1971. С. 292-320.
226. *Хаггинс М., Окамото Х.* Общая теория фракционирования // Фракционирование полимеров. М.: Мир, 1971. С. 7-40
227. *Хакен Г.* Синергетика. М.: Мир, 1985. 419 с.
228. *Хан Д.В.* Органо-минеральные соединения и структура почвы. М.: Наука, 1969. 141 с.
229. *Хейман Р.Б.* Растворение кристаллов. Теория и практика. Л.: Недра, 1979. 272 с.
230. *Хесселинк Ф.* Адсорбция полиэлектролитов из разбавленного раствора // Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. М.: Мир, 1986. Гл. 8. С. 435-477.

231. *Храмченков М.Г.* Моделирование макрокинетики гетерогенных реакций при формировании химического состава подземных вод // Проблемы изучения химического состава подземных вод. СПб. 1997. С. 63-67.
232. *Храмченков М.Г.* Дисперсия и химические реакции в пористых средах // МЖГ. 2001. № 1. С. 185-188.
233. *Храмченков М.Г.* Элементы физико-химической механики природных пористых сред. Казань: Изд-во Казан. матем. об-ва, 2003. 178 с.
234. *Храмченков М.Г.* Точные решения некоторых задач подземного массопереноса. Казань: Изд-во Казан. матем. об-ва, 2005. 128 с.
235. *Храмченков М.Г., Храмченкова Р.Х.* Введение в физико-химическую механику почв. Казань: Изд-во Казан. матем. об-ва, 2005. 100 с.
236. *Храмченков М.Г., Шинкарев А.А., Мельников Л.В.* Моделирование массопереноса в гумусовом профиле темно-серой лесной почвы // Лизиметрические исследования почв / Тез. докл. 1-й Всероссийской конф. МГУ. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1998. С. 185-188.
237. *Цабек Л.К.* Динамика сорбции в пористых средах для внутридиффузной кинетики // Журн. физ. химии. 1974. № 8. С. 2057-2059.
238. *Чарыков А.К., Осипов Н.Н.* Карбоновые кислоты и карбоксилатные комплексы в химическом анализе. Л.: Химия, 1991. 240 с.
239. *Чекин С.С.* Кристаллогенез глинистых минералов. М.: Наука, 1984. 96 с.
240. *Черкинский А.Е.* Радиоуглеродный возраст почвенного органического вещества и его значение для теории гумификации. Автореф. дисс. ... канд. биол. наук. М. 1985. 25 с.
241. *Черников В.А., Раскатов В.А., Лукашенко И.М., Хмельницкий Р.А.* Выход и состав ароматических компонентов фульвокислот черноземов // Изв. ТСХА. 1983. № 3. С. 92-98.
242. *Черноземы СССР (Поволжье и Предуралье)* / Под ред. М.Ф. Фридланда и др. М.: Колос, 1978. 304 с.
243. *Чижикова Н.П.* Изменение минералогического состава черноземов типичных при орошении // Почвоведение. 1991. № 2. С. 65-81.
244. *Чижикова Н.П., Хитров Н.Б., Дуженко В.С.* Статистическая оценка изменения минералогического состава ила степных почв при орошении // Почвоведение. 1992. № 4. С. 59-71.
245. *Чуков С.Н.* Исследование физико-химических параметров органического вещества почв (по данным ЭПР и ^{13}C -ЯМР). Автореф. дис. ... докт. биол. наук. М. 1998. 50 с.
246. *Чуков С.Н.* Органическое вещество черноземов в условиях антропогенного воздействия // Материалы по изучению русских почв. Вып. 2 (29). С.Пб.: Изд-во С.-Пб. ун-та, 2001. С. 105-111.
247. *Шайтан К.В.* Конформационная динамика и новые подходы к физическим механизмам элементарных актов переноса массы, трансформации энергии и передачи информации в биомакромолекулярных структурах // Биология, экология, биотехнология и почвоведение. М. Изд-во Моск. ун-та, 1994. С. 187-197.

248. *Шаймухаметов М.Ш.* Опыт использования ультразвука при изучении механизма закрепления органического вещества в почве // Почвоведение. 1974. № 5. С. 154-162.

249. *Шаймухаметов М.Ш., Титова Н.А., Травникова Л.С., Лабенец Е.М.* Применение физических методов фракционирования для характеристики органического вещества почв // Почвоведение. № 8. 1984. С. 131-141.

250. *Шапошникова И.М., Новиков А.А.* Изменение органического вещества почв при их сельскохозяйственном использовании // Почвоведение. 1986. № 8. С. 58-63.

251. *Шарков Н.И.* Удобрения и проблема гумуса в почвах // Почвоведение. 1987. № 11. С. 70-81.

252. *Шеин Е.В., Милановский Е.Ю.* Роль и значение органического вещества в образовании и устойчивости почвенных агрегатов // Почвоведение. 2003. № 1. С. 53-61.

253. *Шеларь И.А.* Изменение содержания и состава гумуса в темно-серых лесных почвах при сельскохозяйственном освоении и длительном применении удобрений // Научные основы и практические приемы повышения плодородия почв Урала и Поволжья / Тез. докл. 11 конф. почвоведов, агрохимиков и земледельцев Урала и Поволжья. Уфа. 1988. С. 124-125.

254. *Шеннон К.* Математическая теория связи // Шеннон К. Работы по теории информации и кибернетике. М.: Издательство иностранной литературы, 1963. С. 243-332.

255. *Шинкарев А.А.* К методике определения валового азота в почве // Почвоведение. 1983. № 10. С. 147-149.

256. *Шинкарев А.А.* Исследование азотистой части гумусовых кислот черноземов лесостепи // Почвоведение. 1984. № 11. С. 22-27.

257. *Шинкарев А.А.* Закономерности профильного изменения содержания азота, его фракционного состава и состава аминокислот в гумусовых веществах черноземов лесостепи. Автореф. дисс... канд. биол. наук. М. 1985. 20 с.

258. *Шинкарев А.А.* Фракционный состав соединений азота в черноземах лесостепи // Почвоведение. 1986. № 8. С. 42-49.

259. *Шинкарев А.А., Бреус И.П., Копосов Г.Ф.* Вынос водорастворимого органического вещества из верхних горизонтов дерново-подзолистой почвы и выщелоченного чернозема // Почвоведение. 1995а. № 11. С. 1374-1380.

260. *Шинкарев А.А., Гиниятуллин К.Г.* К вопросу о пространственной организации гумусовых веществ в составе глинисто-металло-органического комплекса почвы // Тез. докл. VIII Всесоюзн. съезда почвоведов, 14-18 августа 1989 г. Новосибирск. 1989. кн. 2. С. 105.

261. *Шинкарев А.А., Волков О.И., Гиниятуллин К.Г.* О роли корневых выделений в процессах мобилизации катионов переходных металлов твердых фаз почвы. Казан. ун-т. Казань, 1989. 15 с. Библиогр. 39 назв. Рус. Деп. в ВИНТИ. 01.11.89 № 6620-В 89.

262. *Шинкарев А.А., Гиниятуллин К.Г., Волков О.И., Перепелкина Е.Б.* Использование метода последовательного растворения для фракционирования

гумусовых веществ почвы. Казан. ун-т. Казань. 1990а. 17 с. Библиогр. 13 назв. Рус. Деп. в ВИНТИ. 16.01.91 № 280-В 89.

263. *Шинкарев А.А., Гиниятуллин К.Г., Копосов Г.Ф.* Оптимизация условий фракционирования гумусовых веществ методом последовательного растворения // Биология, экология, биотехнология и почвоведение. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1994. С. 239-243.

264. *Шинкарев А.А., Гиниятуллин К.Г., Мельников Л.В., Гневашев С.Г.* Использование непрерывно изменяющегося градиента концентраций при фракционировании гумусовых веществ методом последовательного растворения // Тез. докл. 3-го съезда Докучаевского общества почвоведов (11-15 июля 2000 г., Суздаль) М. 2000а. Т. 1. С. 319.

265. *Шинкарев А.А., Гиниятуллин К.Г., Фишер Т.* Высаливание гумусовых веществ лесостепных черноземов // Почвоведение. 1988. № 2. С. 150-152.

266. *Шинкарев А.А., Гиниятуллин К.Г., Фишер Т., Григорьян Б.Р.* Фракционирование гумусовых веществ чернозема, темно-серой лесной и дерново-подзолистой почв методом последовательного растворения // Биол. науки. 1990б. №1. С.131-135.

267. *Шинкарев А.А., Гневашев С.Г.* О химическом строении гумусовых веществ // Почвоведение. 2001. № 9. С. 1074-1082.

268. *Шинкарев А.А., Королева Н.В.* Вопросы пробоотбора и концентрирования при компонентном органическом анализе лизиметрических вод. Методические разработки по лизиметрическим исследованиям. Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1997. 28 с.

269. *Шинкарев А.А., Королева Н.В.* Проблема пробоотбора при компонентном органическом анализе лизиметрических вод // Лизиметрические исследования почв / Тез. докл. 1-й Всерос. конф. МГУ. М.: Изд-во Моск. ун-та. 1998. С. 141-143.

270. *Шинкарев А.А., Королева Н.В., Наумова Р.П.* Использование мембранной фильтрации для предотвращения микробной контаминации лизиметрических вод // Почвоведение. 1999а. № 5. С. 601-603.

271. *Шинкарев А.А., Костюкевич И.И., Хингст Г., Фишер Т.* Кинетика растворения свободных и связанных с Са гумусовых кислот в горизонте А1 черноземов и дерново-подзолистых почв // Почвоведение. 1987. №2. С. 129-130.

272. *Шинкарев А.А., Лютахина Н.Б., Гневашов С.Г.* Разделение гумусовых веществ на группы при многократной обработке растворителями // Почвоведение. 2000б. № 7. С. 814-817.

273. *Шинкарев А.А., Мельников Л.В., Зайнуллин Т.Е.* Природа водопрочности агрегатов гумусовых горизонтов темно-серой лесной почвы // Почвоведение. 1999б. № 3. С. 348-353.

274. *Шинкарев А.А., Мельников Л.В., Копосов Г.Ф.* К вопросу о роли минеральных и органических компонентов ППК в процессах ионного обмена // Тез. докл. 2-го съезда Российского общества почвоведов (27-30 июня 1996 г., Санкт-Петербург). С.-Пб. 1996. Т. 2. С. 203-204.

275. *Шинкарев А.А., Мельников Л.И., Храмченков М.Г., Копосов Г.Ф.* Влияние агрегатного уровня организации твердых фаз на процессы массопере-

носа в гумусовом профиле темно-серой лесной почвы // Проблемы био- и медэкологии Республики Татарстан. Казань: Экоцентр, 1998. Вып. 1. С. 23-36.

276. *Шинкарев А.А., Перепелкина Е.Б.* Влияние сельскохозяйственного использования на некоторые показатели гумусового состояния темно-серой лесной почвы // Почвы Среднего Поволжья и Урала, теория и практика их использования и охраны / Тез. докл. 12 конф. почвоведов, агрохимиков и земледелов Ср. Поволжья и Урала. Казань: Татарское книжное изд-во, 1991. Ч. 1. С. 54-56.

277. *Шинкарев А.А., Перепелкина Е.Б.* Содержание и состав гумусовых веществ в водопрочных агрегатах темно-серой лесной почвы // Почвоведение. 1997. № 2. С. 165-172.

278. *Шинкарев А.А., Перепелкина Е.Б., Кринари Г.А.* Органические и минеральные компоненты водопрочных агрегатов темно-серых лесных почв Среднего Поволжья // Эколого-агрохимические и технологические аспекты развития земледелия Среднего Поволжья и Урала / Тез. докл. конф. посвящ. 75-летию каф. агрохим. и почвовед. Казан. с.-х. акад. Казань: Изд-во Казан. унта, 1995б. С. 26-28.

279. *Шинкарев А.А., Шинкарев А.А. (мл.), Ситников А.П.* У истоков Казанского городского музея (о Рафаиле Васильевиче Ризположенском) // Краеведческие чтения и среды. Материалы засед. в Нац. музее РТ в 2002-2003 гг. Казань: Школа, 2003. Вып. 3. С. 116-124.

280. *Ширшова Л.Т.* Полидисперсность гумусовых веществ почв. М.: Наука, 1991. 86 с.

281. *Шурикова В.И., Федосенков В.А.* Влияние сельскохозяйственного освоения на изменение органического вещества серых лесных почв // Проблемы почвоводоохранного земледелия. М., 1986. С.108-113.

282. *Щербаков А.П., Васенев И.И.* Экологические проблемы плодородия Центрально-Черноземной Области // Почвоведение. 1994. № 8. С. 83-96.

283. *Щур А.М.* Высокомолекулярные соединения. М.: Высш. школа, 1981. 656 с.

284. *Щетинина А.С., Кондобарова Г.И.* Изменение структурно агрегатного состояния черноземов Мордовии при их сельскохозяйственном использовании // Вопросы интенсификации земледелия Нечерноземья. Саранск, 1980. С. 97-105.

285. *Штакельберг Д.И.* Термодинамика структурообразования водно-силикатных дисперсных материалов. Рига: Зинатне, 1984. 200 с.

286. *Эйриши М.В., Бацко Р.С., Солдатова Н.С.* Способ определения обменной ёмкости глин. А.С. СССР № 478245. БИ. 1975. № 27.

287. *Элиот Дж.* Последовательное растворение // Фракционирование полимеров. М.: Мир, 1971. С. 61-86.

288. *Юрко К.П.* Хімічні методи дослідження азоту в ґрунтах // Агрохімія и ґрунтознавство. 1972. Віп. 21. С. 13-18.

289. *Юрко К.П., Кривоносова Г.М.* Методы определения в почве азота и фосфора в органических соединениях специфической и неспецифической природы // Почвоведение. 1972. № 8. С. 124-127.

290. Яблонский А.И. Модели и методы исследования науки. М.: Эдиториал УРСС, 2001. 400 с.
291. Яворский Б.М., Детлаф А.А. Справочник по физике. М.: Наука, 1985. 512 с.
292. Яковченко В.П. Изменение свойств почвенных агрегатов чернозема при распашке // Вестн. Моск. ун-та. Сер. Почвоведение. 1982. № 1. С. 63-66.
293. Яхонтова Л.К., Грудев А.П., Кринари Г.А., Морозов В.П., Сидякина Г.Г. Рентгеновские и интеркаляционные характеристики каолинита как критерии его устойчивости в биокосных взаимодействиях // Докл. АН СССР. 1992. Т. 320, № 6. С. 1459-1462.
294. Amezqueta E. Soil aggregate stability: a review // J. Sustain. Agric. 1999. V.14. P. 83-151.
295. Angers D.A., Caron J. Plant-induced changes in soil structure: processes and feedbacks // Biogeochemistry. 1998. V. 42. P. 55-72.
296. Aoyama M., Angers D.A., N'Dayegamiye A., Bissonnette N. Protected organic matter in water-stable aggregates as affected by mineral fertilizer and manure applications // Can. J. Soil Sci. 1999. V. 79, N 3. P. 419-425.
297. Arfaioli P., Riston G.G., Bosetto M., Fusi P. Humic-like compounds formed from L-tryptophan and D-glucose in the presence of Cu (II) // Chemosphere. 1997. V. 35, N 3. P. 575-584.
298. Aringhieri R., Carrai P., Petruzzelli G. Kinetics of Cu^{2+} and Cd^{2+} adsorption by an Italian soil // Soil Sci. 1985. V. 139, N 3. P. 197-204.
299. Bienfalt H.F. Iron-efficiency reactions of monocotyledonous and dicotyledonous plants // Iron siderophores and plant diseases: Proc. NATO Adv. Res. Workshop. Wye. July 1-5. 1985. N.-Y., London, 1986. P. 21-27.
300. Böttger M., Rensch Ch. Das Experiment: Über die Müchsal, sich vom Boden zu ernähren // Biol. unseres Zeit. 1987. Bd 17, N 5. S. 153-156.
301. Boyd S.A., Sommers L.E., Nelson D.W. The mechanism of copper (II) binding by humic acid: an electron spin resonance study of copper (II)-humic complex and some adducts with nitrogen donors // Soil Sci. Soc. Amer. J. 1981a. V. 45, N 4. P. 745-749.
302. Boyd S.A., Sommers L.E., Nelson D.W. Copper (II) and iron (III) complexation by the carboxylate group of humic acid // Soil Sci. Soc. Amer. J. 1981b. V. 45, N 6. P. 1241-1242.
303. Bronick C.J., Lal R. Soil structure and management: a review // Geoderma. 2005. V. 124. P. 3-22.
304. Bunzl K., Schmidt W., Sansoni B. Kinetics of ion exchange in soil organic matter IV. Adsorption and desorption of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} and Ca^{2+} by peat // J. Soil Sci. 1976. V. 27, N 1. P. 32-41.
305. Burdon J. Are the traditional concepts of the structures of humic substances realistic? // Soil Sci. 2001. V. 166. P. 752-769.
306. Burgentzlé D., Duchet, J., Gerard F., Jupin A., Fillon B. Solvent-based nanocomposite coatings I. Dispersion of organophilic montmorillonite in organic solvents // J. Colloid and Interface Sci. 2004. V. 278. P. 26-39.

307. *Calvet R.* Adsorption of organic chemicals in soil // *Envir. Health Perspect.* 1984. V. 83. P. 145-177.
308. *Cambardella C.A., Elliott E.T.* Carbon and nitrogen distribution in aggregates from cultivated and native grassland soils // *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 1993. V. 57. P. 1071-1076.
309. *Carmeck I., Marschner H.* Increase in membrane permeability and exudation in roots of zinc deficient plants // *J. Plant Physiol.* 1988. V. 132, N 3. P. 356-361.
310. *Ceccanti B., Calcinaï M., Bonmati-Pont M., Ciardi C., Tarsitano R.* Molecular size distribution of soil humic substances with ionic strength // *Sci. Total Environ.* 1989. V.81-82. P. 471-479.
311. *Chassin P., Le Berre B., Nakaya N.* Influence des substances humiques sur les propriétés des argiles. IV. Hydratation des associations montmorillonite acides humiques // *Clay Miner.* 1978. V. 13. P. 1-15.
312. *Christensen S.W.* Physical fractionation of soil and organic matter in primary particle size and density separates // *Advances in Soil Sci.* 1992. V. 20. P. 1-90.
313. *Coates J.D., Cole A., Chakraborty R., O'Connor S.M., Achenbach L.A.* Diversity and ubiquity of bacteria capable of utilizing humic substances as electron donors for anaerobic respiration // *Appl. Environ. Microbiol.* 2002. V. 68, N 5. P. 2445-2452.
314. *Conte P., Zena A., Pilidis G., Piccolo A.* Increased retention of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils induced by soil treatment with humic substances // *Environ. Pollut.* 2001. V. 112. P. 27-31.
315. *Dalal R.C., Mayer R.J.* Long-term trends in fertility of soils under continuous cultivation and cereal cropping in Southern Queensland. IV. Loss of organic carbon from different density fractions // *Aust. J. Soil Res.* 1986. V. 24. P. 301-309.
316. *Dexter A.R.* Advances in characterization of soil structure // *Soil Tillage Res.* 1988. V. 11. P. 199-238.
317. *Drits V.A., Tchoubar C.* X-ray diffraction by disordered lamellar structures. Berlin: Springer Verlag, 1990. 371 p.
318. *Edwards A.P., Bremner J.M.* Microaggregates in soil // *Soil Sci.* 1967. V. 18. P. 64-73.
319. *Eirish M.V., Tretijakova L.I.* The role of surface layers in the formation and change of montmorillonite // *Clay Min.* 1970. V.8. P. 255-266.
320. *Elgala A.M., Amberger A.* Root exudate and the ability of corn to utilize insoluble sources of iron // *Trans. 13. Congr. Int. Soc. Soil Sci., Hamburg* 13-20 aug. 1986. Hamburg, 1987. V. 2. P. 279-280.
321. *Elliott E.T.* Aggregate structure and carbon, nitrogen, and phosphorus in native and cultivated soils // *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 1986. V. 50. P. 627-633.
322. *Elliott H.F., Denny C.M.* Soil adsorption of cadmium from solutions containing organic ligands // *Environ. Qual.* 1982. V. 11, N 4. P. 658-653.
323. *Engebretson R.R., von Wandruszka R.* Microorganization in dissolved humic acids // *Environ. Sci. and Technol.* 1994. V. 28, N 11. P. 1934-1941.
324. *Evans L.J.* Chemistry of metal retention by soils // *Environ. Sci. Technol.* 1989. V. 23, N 9. P. 1046, 1048-1056.

325. *Fagbenro J., Hayes M.H.B., Law I.A., Agboola A.A.* Extraction of soil organic matter and humic substances from two Nigerian soils using three solvent mixtures // Volunteered papers. Int. humic substances soc. 2nd int. conf. 1984. Birmingham, UK. University of Birmingham / Ed by M.H.B. Hayes and R.S. Swift. 1985. P. 22-26.

326. *Flaig W., Beutelspacher H., Rietz E.* Chemical composition and physical properties of humus substances // Soil components. V. 1. Organic components. N.-Y., Heidelberg-Berlin: Springer Verlag, 1975. P. 1-211.

327. *Flory P.J.* Principles of polymer chemistry. N.-Y.: Cornell Univ. Press, 1953. 572 p.

328. *Gale W.J., Cambardella C.A., Bailey T.B.* Surface residue and root-derived carbon in stable and unstable aggregates // Soil Sci. Soc. Amer. J. 2000. V. 64, N 1. P. 196-201.

329. *Gale W.J., Cambardella C.A., Bailey T.B.* Root-derived carbon and the formation and stabilization of aggregates // Soil Sci. Soc. Amer. J. 2000. V. 64, N 1. P. 201-207.

330. *Galimova S.E., Krinari G.A., Semjenov A.V.* X-ray powder analysis system clayish rocks and soils // Proc. of 3-th Int. conf. Powder diffraction and crystal chemistry, St. P-burg. 1994. P. 172-173.

331. *Ghosh K., Schnitzer M.* Fluorescence excitation spectra and viscosity behaviour of a fulvic acid and its copper and iron complexes // Soil Sci. Soc. Amer. J. 1981. V.45, N1. P. 25-29.

332. *Goh K.M., Reid M.R.* Molecular weight distribution of soil organic matter as effected by acid pre-treatment and fraction into humic and fulvic acid // J. Soil. Sci. 1975. V.26, N 3. P. 207-222.

333. *Golchin A., Oades J.M., Skjemstad J.O., Clarke P.* Study of free and occluded particulate organic matter in soils by solid state ¹³C CP/MAS NMR spectroscopy and scanning electron microscopy // Aust. J. Soil Res. 1994. V. 32. P. 285-309.

334. *Gron C., Raben-Lange B.* Isolation of a haloorganic soil humic acid // Sci. Total Environ. 1992. V.113, N 3. P. 281-286.

335. *Gupta V.V.S.R., Germida J.J.* Distribution of microbial biomass and its activity in different soil aggregate size classes as affected by cultivation // Soil Biol. Biochem. 1988. V. 20. P. 777-786.

336. *Harris P.J., Northcote D.H.* Patterns of polysaccharide biosynthesis in differentiating cells of maize root tips // Biochem. J. 1970. V. 120, N 3. P. 479-491.

337. *Hayes M.H.B., Clapp E.C.* Humic substances: considerations of compositions, aspects of structure, and environmental influences // Soil Sci. 2001. V. 166. P. 723-737.

338. *Hayes M.H.B., Himes F.L.* Nature and properties of humus-mineral complexes // Interaction of soil minerals with natural organics and microbes / Ed. by P.M. Huang P.M., M. Schnitzer. SSSA Special Publication N 17, Madison, Wisconsin: Soil Science Society of America, 1986. P. 103-158.

339. *Heil D., Sposito G.* Organic matter role in illitic soil colloids flocculation: I. Counter ions and pH // Soil Sci. Soc. Am. J. 1993a. V. 57. P. 1241-1246.

340. *Heil D., Sposito G.* Organic matter role in illitic soil colloids flocculation: II. Surface charge // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1993b. V. 57. P. 1246-1253.

341. *Heil D., Sposito G.* Organic matter role in illitic soil colloids flocculation: III. Scanning force microscopy // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1995. V. 59. P. 266-269.

342. *Hyeong K., Capuano R.M.* The effect of organic matter and the H₂O₂ organic-matter-removal method on the δD of smectite-rich samples // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2000. V. 64. P. 3827-3829.

343. *Hwang S., Cutright T.J.* The impact of contact time on pyrene sorptive behavior by a sandy-loam soil // *Environmental Pollution.* - 2002. - V. 117. - P. 371-378

344. *Jansen H.H., Campbell C.A., Brandt S.A., Lafond G.P., Townley-Smith I.* Light fraction organic matter in soils from long-term crop rotations // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1994. V. 56. P. 1799-1806.

345. *Jastrow J. D., Miller R. M.* Soil aggregate stabilization and carbon sequestration: feedbacks through organomineral associations // *Soil processes and the carbon cycle* / Ed by R. Lal, J.M. Kimble, R.F. Follett, B.A. Stewart. Boca Raton, Florida: CRC Press LLC, 1998. P. 207-223.

346. *Jokic A., Huang P.M.* Heterogenous catalytic effect of Mn(IV) oxide on the Maillard reaction and the formation of humic substances: Abstr. annual meeting of the Canadian Society of Soil Science, Charlottetown. Prince Edward Island, 1999 // *Can. J. Soil. Sci.* 1999. V. 79, N 4. P. 652.

347. *Jolley V.D., Brown J.C.* Soybean response to iron-deficiency stress as related to iron supply in the growth medium // *J. Plant Nutr.* 1987. V. 10, N 6. P. 631-637.

348. *Jouany C., Chassin P.* Wetting properties of Fe and Ca humates // *Sci. Total Environ.* 1987. V. 62. P. 267-270.

349. *Kempner E.S.* Metabolic compartments and their interactions // *Cell Compartmentation and Metabolic Chanelling* / Ed. by L. Nover, F. Lynen, K. Mothes. VEB Gustav Fischer Verlag, Jena, Elsevier/North-Holland Biomedical Press, Amsterdam-New-York-Oxford, 1980. P. 211-224.

350. *Khalaf K.Y., MacCarthy P., Gilbert T.W.* Application of thermometric titrations to the study of soil organic matter. 2. Humic acids // *Geoderma.* 1975. V. 14, N 4. P. 319-330.

351. *Kingery W.L., Simpson A.J., Hayes M.H.B., Locke M.A., Hicks R.P.* The application of multidimensional NMR to the study of soil humic substances // *Soil Sci.* 2000. V. 165, N 6. P. 483-494.

352. *Kleinhempel D.* Theoretical aspects of the persistence of organic matter in soils // *Pedobiologia.* 1971. B. 11, H. 4. S. 425-429.

353. *Kodama H., Schnitzer M.* Further investigation on fulvic acid-Cu²⁺-montmorillonite interactions // *Clays Clay Miner.* 1974. V. 22, N 2. 107-110.

354. *Krinari G., Halitov Z.* Method of scanning of reciprocal space of axial textures and its application to structural investigations // *Materials Science Forum* Vols EPDIC. 1991. V. 1. P. 191-196.

355. *Kumada K., Kawamura G.* On the fractionation of humic acids by a fractional precipitation technique // *Soil Sci. Plant Nutrition.* 1968. V. 14, N 5. P. 198-200.
356. *Kupriyanova-Ashina F.G., Krinari G.A., Kolpakov A.L., Leschinskaya I.B.* Degradation of silicate minerals by *Bacillus mucilaginosus* using *Bacillus intermedius* RNase // *Advances in GeoEcology.* 1998. V. 31. P. 813-818.
357. *Law I.A., Hayes M.H.B., Tuck J.J.* Extraction of humic substances from soil using acidified dimethyl sulphoxide // *Volunteered papers. Int. humic substances soc. 2nd int. conf. 1984. Birmingham, UK. University of Birmingham / Ed. by M.H.B. Hayes, R.S. Swift.* 1985. P. 18-21.
358. *Letey J.* Adsorption and desorption of polymers on soil // *Soil Sci.* 1994. V.158, N 4. P. 244-248.
359. *Löken J-P.* Chromatographical fractionation of soil organic matter in a soil-sand column // *Melg. Norg. Landbrukshogsk.* 1975. V.54, N 1. P. 3-12.
360. *Lovley D.R., Coates J.D., Blunt-Harris E.L., Phillips E.J.P., Woodward J.C.* Humic substances as electron acceptors for microbial respiration // *Nature.* 1996. V. 382. P. 445-448.
361. *MacCarthy P.* The principles of humic substances // *Soil Sci.* 2001. V. 166. P. 738-751.
362. *Magasanik B., Neidhardt F.C.* Regulation of carbon and nitrogen utilization, *Escherichia coli* and *Salmonella typhimurium*: cellular and molecular biology // *Amer. Soc. Microbiol. Wash. (D.C.).* 1987. V.2. P. 1318-1324.
363. *Marshall T., Holmes J.* *Soil physics.* Cambridge: Cambridge University Press, 1988. 373 p.
364. *Marschner H., Römheld V., Kissel M.* Localization of phytosiderophore release and of iron uptake along intact barley roots // *Physiol. Plant.* 1987a. V. 71, N 2. P. 157-162.
365. *Marschner H., Römheld V., Kissel M., Müller Ch.* Mobilization of iron and manganese in the rizosphere // *Trans. 13. Congr. Int. Soc. Soil Sci., Hamburg* 13-20 aug. 1986. Hamburg, 1987b. V. 5. P. 193-200.
366. *McBride M.B.* Reactions controlling heavy metal solubility in soils // *Adv. in Soil Sci.* 1989. V. 10. P. 1-56.
367. *Metson A.J., Blakemore L.C., Rhoades D.A.* Methods for the determination of soil organic carbon: a review, and application to New Zealand soils // *N.Z.J. of Sci.* 1979. V.22. P. 205-228.
368. *Monreal C.M., Schnitzer M., Schulten H.R., Campbell C.A., Anderson D.V.* Soil organic structures in macro and microaggregates of a cultivated brown chernozem // *Soil Biol. Biochem.* 1995. V. 27. P. 845-853.
369. *Monreal C.M., Schulten H.R., Kodama H.* Age, turnover and molecular diversity of soil organic matter in aggregates of a gleysol // *Can. J. Soil Sci.* 1997. V. 77, N 3. P. 379-388.
370. *Nardi S., Dell'Agnolla G., Albuizio A.* Variazione della complessità molecolare delle sostanze umiche per effetto dell'acidificazione con acid, organismi // *Agrochimica.* 1986. V. 30, N 1-2. P. 148-159.

371. *Nesbitt H.W., Macrae N.D., Shotyk W.* Congruent and incongruent dissolution of labradorite in dilute, acidic, salt solutions // *J. Geol.* 1991. V.99, N 3. P. 429-442.
372. *Oades J.M.* Mucilage of the root surface // *J. Soil. Sci.* 1978. V. 29, N 1. P. 1-16.
373. *Oades J.M.* Soil organic matter and structural stability: mechanisms and implications for management // *Plant and Soil.* 1984. V. 76, N 1-3. P. 319-337.
374. *Oades, J.M., Waters, A.G.* Aggregate hierarchy in soils // *Aust. J. Soil Res.* 1991. V. 29, P. 815– 828.
375. *Olauder D.R.* Simulation mass transfer and equilibrium chemical reaction // *Amer. Inst. Chem. Eng. J.* 1960. V. 6. P. 233-239./
376. *Parfitt R.L., Fraser A.R., Farmer V.C.* Adsorption on hydrous oxides. Part III. Fulvic and humic acid on goetite, gibbsite and imogulite // *J. Soil Sci.* 1977. V. 28. P. 289-296.
377. *Pearson R., Parkinson D.* The sites of secretion of ninhydrin positive substances by broad bean seedlings // *Plant and Soil.* 1961. V. 13, N 4. P. 391-396.
378. *Perminova I.V.* Size exclusion chromatography of humic substances: complexities of data interpretation attributable to non-size exclusion effects // *Soil Sci.* 1999. V. 164, N. 11. P. 834-840.
379. *Perrot K.W.* Surface charge characteristics of amorphous aluminosilicates // *Clays and Clay Miner.* 1977. V. 25, N 6. P. 417-421.
380. *Pollack S.S., Lentz H., Ziechmann W.* X-ray diffraction study of humic compounds // *Soil Sci.* 1971. V. 112, N 4. P. 318-324.
381. *Prin Y., Rougier M.* Cytological and histochemical characteristics of the axenic root surface of *Alnus glutinosa* // *Can. J. Bot.* 1986. V. 64, N 10. P. 2216-2226.
382. *Puget P., Chenu C., Balesdent J.* Total and young organic matter distributions in aggregates of silty cultivated soils // *European J. Soil Sci.* 1995. V. 46. P. 449-459.
383. *Rice J.* Humin // *Soil Sci.* 2001. V. 166, N 9. P. 848-857.
384. *Reynolds R.C.Jr.* Interstratified clay systems: calculation of the total one-dimensional diffraction function // *Amer. Mineralogist.* 1967. V. 52. P. 661-672.
385. *Römheld V.* Different strategies for iron acquisition in higher plants // *Physiol. Plant.* 1987. V. 70, N. 2. P. 231-234.
386. *Rougier M., Chaboud A.* Mucilages secreted by roots and their biological functions // *Isr. J. Bot.* 1985. V. 34, N 1. P. 129-146.
387. *Rovira A.D., Bowen C.D., Martin J.P.* Note on the terminology: origin, nature and nomenclature of the organic materials in the rizosphere // *The soil-root interface* / Ed. by J.L. Harley, R.S. Russel. London: Acad. Press, 1979. P. 1-4.
388. *Sauerbeck D.R., Johnen B.C.* Root formation and decomposition during plant growth // *Soil organic matter studies: Proc. of the Int. sympos. of the soil organic matter, Braunschweig, 6-10 sept. 1976. Vienna. 1977. V.1. P. 141-147.*
389. *Schnitzer M., Kodama H.* Reactions of minerals with soil humic substances // *Minerals in soil environment* / Ed. by J.B. Dixon, S.B. Weed. Madison: WI. Soil Science Society of America, 1977. P. 741-770.

390. *Schroth M.N., Snyder W.C.* Effect of host exudates on chlamidospore germination on the bean root rot fungus *Fusarium solani f. phaseoli* // *Phytopathology*. 1961. V. 31, N 61. P. 389-393.

391. *Schultness C.P., Sparks D.L.* A critical assessment of surface adsorption models // *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 1988. V. 52, N 1. P. 92-97.

392. *Scott D.T., McKnight D.M., Blunt-Harris E.L., Kolesar S.E., Lovley D.R.* Quinone moieties act as electron acceptor in the reduction of humic substances by humic-reduction microorganisms // *Environ. Sci. Technol.* 1998. V. 32. P. 2984-2989.

393. *Senesi N.* The fractal approach to the study on humic substances // *Humic substances in the global environment and implications of human health. Proc. 6-th Intern. Meeting of the Intern. Humic Substances Soc. / Ed. by N. Senesi, T.M. Miano. Amsterdam: Elsevier, 1992. P. 3-42.*

394. *Senesi N.* Aggregation patterns and macromolecular morphology of humic substances: a fractal approach // *Soil. Sci.* 1999. V. 164, N 11. P. 841-856.

395. *Senesi N., Spozito G., Martin J.P.* Cooper (II) and iron (III) complexation by soil humic acids: an IR and ESR study // *Sci. Total Environ.* 1986. V. 55. P. 351-362.

396. *Shanmuganathan, R.T., Oades J.M.* Influence of anions on dispersion and physical properties of the A horizon of a red-brown earth // *Geoderma*. 1983. V. 29. P. 257-277.

397. *Shindo H., Huang P.M.* The catalytic power of inorganic components in the abiotic synthesis of hydroquinone-derived humic polymers // *Appl. Clay Sci.* 1985. V. 1, N 1-2. P. 71-81.

398. *Shulin R., Papritz A., Fluhler H., Selim H.M.* Parameter estimation for simulating binary homovalent cation transport in aggregated soils at variable ionic strength // *J. Contaminant Hydrol.* 1991. V. 7. P. 1-19.

399. *Shulten H.-R., Schnitzer M.* Chemical model structures for soil organic matter and soils // *Soil Sci.* 1997. V.162, N 2. P. 115-130.

400. *Six J., Paustian K., Elliott E.T., Combrink C.* Soil structure and organic matter. 1. Distribution of aggregate-size classes and aggregate-associated carbon // *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 2000a. V. 64, N 2. P. 681-689.

401. *Six J., Elliott E.T., Paustian K.* Soil structure and soil organic matter. 2. A normalized stability index and the effect of mineralogy // *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 2000b. V. 64, N 3. P. 1042-1049.

402. *Sjoblad R.D., Bollag J.M.* Oxidative coupling of aromatic compounds by enzymes from soil microorganisms // *Soil biochemistry / Ed by E.A. Paul, J.N. Ladd. 5. N.-Y.: Marcel Dekker, 1981. P. 113-152.*

403. *Skjemstad J.O., Dalal R.C.* Spectroscopic and chemical differences in organic matter of two Vertisols subjected to long periods of cultivation // *Aust. J. Soil Res.* 1987. V. 25, N 3. P. 323-335.

404. *Smeck N.E., Novak J.M.* Weathering of soil clays with dilute sulfuric acid as influenced by sorbed humic substances // *Geoderma*. 1994. V.63, N 1. P. 63-76.

405. *Sposito G., Schindler P.W.* Reaction at the soil colloid-soil solution interface // Trans. 13 Congr. Int. Soc. Soil Sci., Hamburg, 13-20, Aug., 1986. Hamburg, 1987. V. 6. P. 683-699.

406. *Springer U.* Der heutige Stand der Humusuntersuchungsmethodik mit besonderer Berücksichtigung der Trennung, Bestimmung und Charakterisierung der Huminsäuretypen und ihre Anwendung auf charakteristische Humusformen // Bodenk. Pflanzenernähr. 1938. Bd. 6. S. 312-321.

407. *Šrodoň J, Elsass F.* Effect of the shape of fundamental particles on XRD characteristics of illitic minerals // Eur. J. Mineral. 1994. V. 6. P. 113-122.

408. *Stevenson F.J.* Humus chemistry: genesis, composition, reactions. 2. ed. N.-Y.: John Wiley and Sons, 1994. 496 p.

409. *Swift R.S.* Effects of humic substances and polysaccharides on soil aggregation // Advances in soil organic matter research: The impact on agriculture and the environment. The proceedings of a joint symposium held at University of Essex, 3-4 September 1990. Special publication N 90 / Ed. by W.S. Wilson. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1991. P. 153-162.

410. *Swift R.S.* Macromolecular properties of soil humic substances: fact, fiction, and opinion // Soil Sci. 1999. V. 164, N 11. P. 790-802.

411. *Theng B.K.G.* The chemistry of clay-organic reactions. N.-Y.: Halsted Press, London: Adam Hilger, 1974. 343 p.

412. *Theng B.K.G.* Interactions between montmorillonite and fulvic acid // Geoderma. 1976. V. 15. P. 243-351.

413. *Theng B.K.G.* Formation and properties of clay-polymer complexes. N.Y.: Elsevier Science Publishing Co. 1976. 231 p.

414. *Theng B.K.G.* Clay-polymer interactions: summary and perspectives // Clays and Clay Minerals. 1982. V. 30, N 1. P. 1-10.

415. *Theng B.K.G., Scharpenseel H.W.* The adsorption of ^{14}C -labelled humic acid by montmorillonite // Proc. Int. Clay Conf. 1975. 1975. P. 643-653.

416. *Theng B.K.G., Wake J.R., Posner A.M.* The fractional precipitation of soil humic acid by ammonium sulphate // Plant and Soil. 1968. V. 29, N 2. P. 305-316.

417. *Tisdall J.M.* Formation of soil aggregates and accumulation of soil organic matter // Structure and organic matter storage in agricultural soils / Ed. by M.R. Carter, B.A. Stewart B.A. Boca Raton, Florida: CRC Press Inc., 1996. P. 57-96.

418. *Tisdall J.M., Oades J.M.* Organic matter and water-stable aggregates in soil // J. Soil Sci. 1982. V. 33, N 2. P. 141-163.

419. *Tombácz E.* Colloidal properties of humic acids and spontaneous changes of their colloidal state under variable solution conditions // Soil Sci. 1999. V. 164, N 11. P. 814-824.

420. *Van Genuchten M.Th., Davidson J.M., Wierenga P.J.* An evaluation of kinetic and equilibrium equations for the prediction of pesticide movement through porous media // Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 1974. V.38, N.1. P. 29-35.

421. *Vergnaud L., Chaboud A., Rougier M.* Preliminary analysis of root exudates of *in vitro*-micropropagated *Alnus glutinosa* clones // Physiol. Plantarum. 1987. V. 70, N 2. P. 319-326.

422. *Visser S.A., Mendel H.* X-ray diffraction studies on the crystallinity and molecular weight of humic acids // *Soil Biol. Biochem.* 1971. V. 3. P. 259-265.
423. *Visser S.A.* Crystal formation by low molecular weight fulvic and humic acids // *Sci. Total Environ.* 1987. V. 62. P. 129-138.
424. *von Wandruszka R.* The micellar model of humic acid: evidence from pyrene fluorescence measurements // *Soil Sci.* 1998. V. 163, N 8. P. 921-930.
425. *Wang T.S.C., Chen J.-H., Hsiang W.-M.* Catalytic synthesis of humic acids containing various amino acids and dipeptides // *Soil Sci.* 1985. V. 140. N 1. P. 3-10.
426. *Wang M.C., Huang P.M.* Polycondensation of pyrogallol and glycine and the associated reactions as catalyzed by birnessite // *Sci. Total Environ.* 1987. V. 62. P. 435-442.
427. *Waters A.G., Oades J.M.* Organic matter in water-stable aggregates // *Advances in soil organic matter research: The impact on agriculture and the environment. The proceedings of a joint symposium held at University of Essex, 3-4 September 1990. Special publication N 90 / Ed. by W.S. Wilson. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1991. P. 163-174.*
428. *Weisenseel M.H., Dord A., Jaffe L.F.* Natural H⁺-currents traverse growing roots and root hairs of barley (*Hordeum vulgare*) // *Plant Physiol.* 1979. V. 64, N 3. P. 512-518.
429. *Yonebayashi K., Hattori T.* Surface active properties of soil humic acids // *Sci. Total. Environ.* 1987. V. 62. P. 55-64.

Приложения

(краткая характеристика объектов исследования)

Приложение 1

Характеристика таксономических подразделений и местоположения лесостепных черноземов

№ разреза	Полное название почвы	Местоположение ^{*)}
1	Чернозем оподзоленный мощный слабогумусированный легкосуглинистый на желто-бурых делювиальных легких суглинках	Лесостепная провинция Низменного Заволжья, Ахтай-Майнский террасово-аллювиальный низменно-равнинный район (РТ, Спасский район)
2	Чернозем оподзоленный среднемоощный среднегумусный среднесуглинистый на желто-бурых делювиальных средних суглинках	Лесостепная провинция Низменного Заволжья, Западно-Закамский типично-лесостепной район (РТ, Алькеевский район)
3	Чернозем оподзоленный среднемоощный малогумусный среднесуглинистый на желто-бурых делювиальных средних суглинках	Лесостепная провинция Низменного Заволжья, Западно-Закамский типично-лесостепной район (РТ, Алькеевский район)
4	Чернозем оподзоленный среднемоощный малогумусный тяжелосуглинистый на элювии пестроцветных мергелей	Лесостепная провинция Приволжской возвышенности, Свяго-Усинский возвышенно-равнинный район с двухъярусным рельефом (Ульяновская область, Тереньгинский район)
5	Чернозем оподзоленный среднемоощный малогумусный среднесуглинистый на желто-бурых делювиальных тяжелых суглинках	Лесостепная провинция Приволжской возвышенности, Средне-Свияжский возвышенно-равнинный остепненный район (РТ, Тетюшский район)

№ разреза	Полное название почвы	Местоположение ^{*)}
6	Чернозем выщелоченный мощный супесчаный (слабодифференцированный) на древнеаллювиальных супесях	Лесостепная провинция Приволжской возвышенности, Южно-Сызранский равнинный остепненный район нижнего плато (Ульяновская область, Новоспасский район)
7	Чернозем выщелоченный мощный малогумусный легкосуглинистый на желто-бурых делювиальных легких суглинках	Лесостепная провинция Низменного Заволжья, Ахтай-Майнский террасово аллювиальный низменно-равнинный район (РТ, Спасский район)
8	Чернозем выщелоченный средне-мощный малогумусный среднесуглинистый на желто-бурых делювиальных средних суглинках	Лесостепная провинция Приволжской возвышенности, Инзинский возвышенно-равнинный облесенный район с двухъярусным рельефом (Ульяновская область, Павловский район)
9	Чернозем выщелоченный средне-мощный среднегумусный тяжелосуглинистый на желто-бурых делювиальных тяжелых суглинках	Лесостепная провинция Высокого Заволжья, Зай-Шешминский лесостепной возвышенно-равнинный район (РТ, Альметьевский район, с-з «Акташский»)
10	Чернозем выщелоченный средне-мощный среднегумусный легкоглинистый на желто-бурых делювиальных легких глинах	Лесостепная провинция Высокого Заволжья, Зай-Шешминский лесостепной возвышенно-равнинный район (РТ, Альметьевский район)
11	Чернозем выщелоченный средне-мощный среднегумусный легкоглинистый на желто-бурых делювиальных легких глинах	Лесостепная провинция Приволжской возвышенности, Средне-Свияжский возвышенно-равнинный остепненный район (РТ, Буинский район)
12	Чернозем выщелоченный маломощный среднегумусный легкоглинистый на красно-бурых элювиальных легких глинах	Лесостепная провинция Высокого Заволжья, Бугульминский возвышенно-расчлененный район с двухъярусным рельефом (РТ, Азнакаевский район)
13	Чернозем типичный средне-мощный среднегумусный тяжелосуглинистый на желто-бурых делювиальных тяжелых суглинках	Лесостепная провинция Высокого Заволжья, Бугульминский возвышенно-расчлененный район с двухъярусным рельефом (РТ, Азнакаевский район)
14	Чернозем типичный средне-мощный среднегумусный тяжелосуглинистый на желто-бурых делювиальных тяжелых суглинках	Лесостепная провинция Высокого Заволжья, Бугульминский возвышенно-расчлененный район с двухъярусным рельефом (РТ, Азнакаевский район)

№ разреза	Полное название почвы	Местоположение ^{*)}
15	Чернозем типичный средне-мощный среднегумусный тяжелосуглинистый на желто-бурых делювиальных тяжелых суглинках	Лесостепная провинция Низменного Заволжья, Кондурчинский остепненно-равнинный район (РТ, Нурлатский район)
16	Чернозем типичный средне-мощный среднегумусный тяжелосуглинистый на желто-бурых делювиальных тяжелых суглинках	Лесостепная провинция Низменного Заволжья, Кондурчинский остепненно-равнинный район (Ульяновская область, Новомалыклинский район)
17	Чернозем типичный средне-мощный среднегумусный тяжелосуглинистый на желто-бурых делювиальных тяжелых суглинках	Лесостепная провинция Приволжской возвышенности, Средне-Свияжский возвышенно-равнинный остепненный район (РТ, Буинский район)
18	Чернозем типичный средне-мощный среднегумусный легкоглинистый на желто-бурых делювиальных легких глинах	Лесостепная провинция Низменного Заволжья, Кондурчинский остепненно-равнинный район (РТ, Нурлатский район)
19	Чернозем выщелоченный средне-мощный среднегумусный легкоглинистый на желто-бурых делювиальных легких глинах	Лесостепная провинция Приволжской возвышенности, Средне-Свияжский возвышенно-равнинный остепненный район (РТ, Камско-Устьинский район)
20	Чернозем выщелоченный средне-мощный среднегумусный легкоглинистый на желто-бурых делювиальных легких глинах	Лесостепная провинция Приволжской возвышенности, Средне-Свияжский возвышенно-равнинный остепненный район (РТ, Камско-Устьинский район)

Примечание. ^{*)}Согласно карте физико-географических районов Среднего Поволжья (Физико-географическое..., 1962).

Краткая характеристика гумусовых профилей лесостепных черноземов

№ разреза	Горизонт	Мощность (см)	Глубина взятия образца (см)	Гумус (%)	C (%)	N (%)	C/N	pH
1	A _{пах}	0-25	0-25	3,8	2,2	0,210	10,5	6,6
	A1	25-58	35-45	2,2	1,3	0,123	10,6	7,1
	A1 ^{''}	58-77	62-72	1,7	1,0	0,109	9,2	7,6
	A ^{''} B	77-90	78-88	1,2	0,6	0,070	8,3	7,6
2	A1	4-31	10-20	7,0	4,1	0,335	12,1	6,2
	A1 ^{''}	31-40	31-40	4,3	2,5	0,230	10,9	6,3
	A ^{''} B	40-50	40-50	2,5	1,5	0,134	10,5	6,4
3	A _{пах}	0-30	0-30	4,1	2,4	0,202	11,9	6,4
	A1	30-43	30-40	3,0	1,7	0,189	9,0	6,6
	A ^{''} B	43-55	44-54	1,8	1,0	0,127	7,9	6,3
4	A _{пах}	0-25	0-25	5,0	2,9	0,248	11,7	7,0
	A1 ^{''}	25-48	31-41	3,7	2,1	0,204	10,3	7,1
	A ^{''} B	48-62	50-60	2,5	1,5	0,165	9,1	7,3
5	A _{пах}	0-30	0-30	6,9	4,0	0,356	11,2	6,6
	A1 ^{''}	30-52	36-46	5,8	3,3	0,293	11,3	6,5
	A ^{''} B	52-66	54-64	3,0	1,8	0,204	8,8	6,6
6	A _{пах}	0-25	0-25	2,7	1,5	0,099	15,2	6,1
	A1	25-68	41-51	1,8	1,0	0,077	13,0	6,9
	AB	68-84	71-81	1,1	0,6	0,076	7,9	7,6
7	A _{пах}	0-30	0-30	4,0	2,3	0,173	13,3	6,7
	A1	30-70	45-55	2,3	1,4	0,110	12,7	7,2
	AB	70-84	72-82	1,7	1,0	0,132	7,6	7,2
8	A _{пах}	0-22	0-22	5,6	3,3	0,246	13,4	6,2
	A1	22-47	30-40	3,5	2,1	0,191	11,0	6,8
	AB	47-62	50-60	2,3	1,4	0,152	9,2	6,8
9	A _{пах}	0-25	0-25	7,4	4,3	0,302	14,2	6,3
	A1	25-38	30-40	6,4	3,7	0,282	13,1	6,2
	AB	38-49	38-48	3,4	2,0	0,162	12,3	6,2
10	A _{пах}	0-25	0-25	7,9	4,6	0,348	13,2	6,5
	A1	25-45	30-40	4,3	2,5	0,250	10,0	6,9
	AB	45-58	46-56	3,1	1,8	0,181	9,9	7,1
11	A _{пах}	0-30	0-30	7,9	4,6	0,411	11,2	6,1
	A1	30-52	36-46	5,1	3,0	0,297	10,1	7,0
	AB	52-66	54-64	2,4	1,4	0,171	8,2	7,2
12	A _{пах}	0-26	0-26	6,8	3,9	0,291	13,4	7,0
	AB	26-37	27-37	4,3	2,5	0,221	11,3	7,0

Приложение 2 (окончание)

№ разреза	Горизонт	Мощность (см)	Глубина взятия образца (см)	Гумус (%)	С (%)	N (%)	C/N	pH
13	A _{пах}	0-26	0-26	8,4	4,9	0,363	13,5	5,9
	A1	26-40	28-38	5,2	3,0	0,216	13,9	6,5
	AB _{Ca}	40-54	42-52	2,8	1,6	0,164	9,8	6,6
14	A _{пах}	0-26	0-26	7,6	4,4	0,380	11,6	7,8
	A1	26-62	35-45	6,5	3,8	0,360	10,6	6,9
	AB _{Ca}	62-75	63-73	2,5	1,6	0,140	10,4	7,4
15	A _{пах}	0-26	0-26	7,5	4,3	0,321	13,4	6,7
	A1	26-42	29-39	3,9	2,2	0,181	12,2	7,6
	AB _{Ca}	42-56	44-54	2,4	1,4	0,173	8,1	8,3
16	A _{пах}	0-20	0-20	7,8	4,6	0,335	13,7	6,6
	A1	20-53	31-41	5,7	3,3	0,275	12,0	7,2
	AB _{Ca}	53-64	53-63	3,6	2,1	0,211	10,0	7,7
17	A _{пах}	0-30	0-30	6,1	3,6	0,281	12,8	6,5
	A1	30-48	34-44	4,3	2,5	0,216	11,6	7,0
	AB _{Ca}	48-60	49-59	2,7	1,6	0,154	10,4	8,6
18	A _{пах}	0-30	0-30	6,7	3,9	0,321	12,2	7,0
	A1	30-64	43-53	4,9	2,9	0,264	11,0	7,8
	AB _{Ca}	64-76	66-76	3,5	2,0	0,190	10,5	8,3
19	A1	4-51	10-20	8,2	4,8	0,381	12,6	6,3
	A1	4-51	35-45	5,5	3,2	0,281	11,4	6,7
	AB	51-65	52-62	2,3	1,3	0,133	9,8	7,0
20	A _{пах}	0-30	0-30	8,0	4,6	0,359	12,8	7,6
	A1	30-56	43-53	5,4	3,1	0,258	12,0	7,0
	AB	56-69	57-67	2,9	1,6	0,158	10,1	7,3

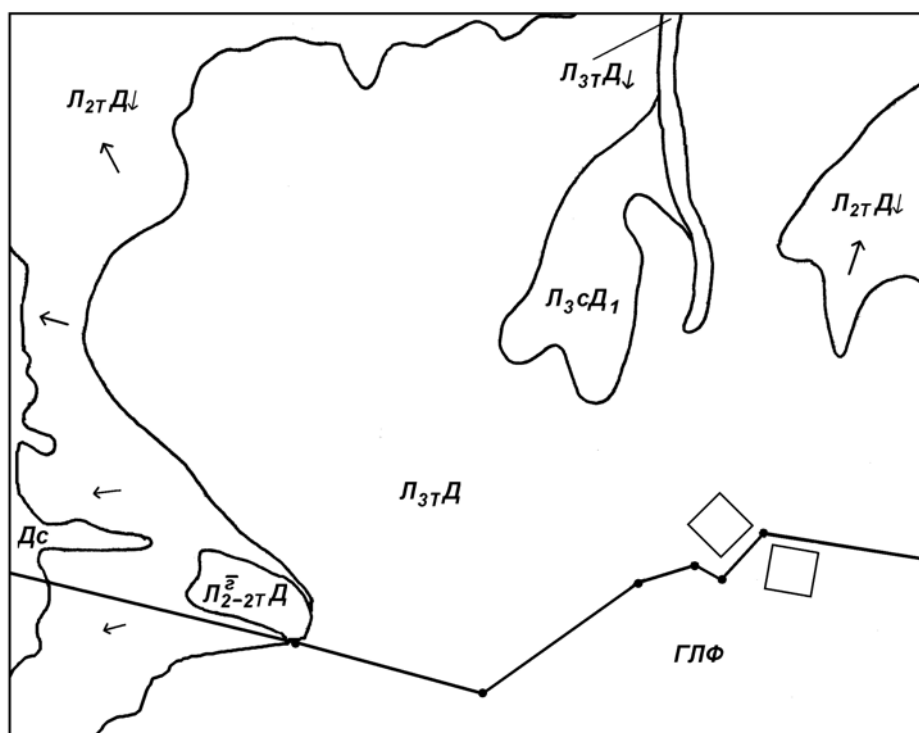
Примечание. Органический азот определяли по методике (Шинкарев, 1983).

Гранулометрический состав пахотных горизонтов черноземных почв, % *

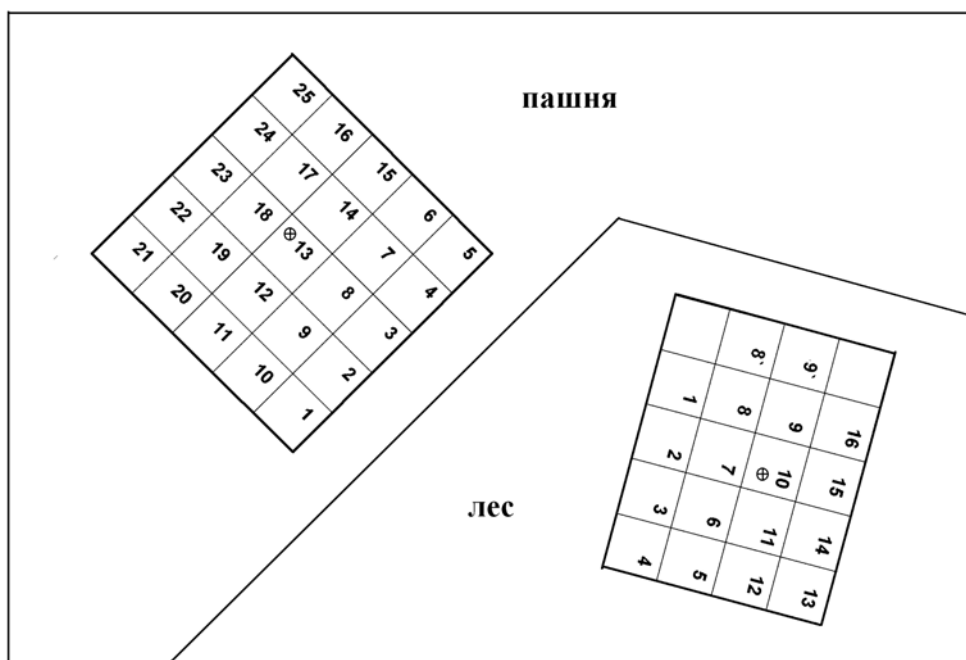
№ разреза	Диаметр частиц, мм					
	1-0,05	0,05-0,01	0,01-0,005	0,005-0,0001	<0,001	<0,01
1	46	28	3	8	15	26
2**	37	28	8	13	14	35
3	43	26	6	13	12	31
4	41	16	5	13	25	43
5	16	38	9	18	19	46
6	71	10	3	6	10	19
7	38	32	5	11	14	30
8	51	15	8	12	14	34
9	28	24	8	23	17	48
10	23	21	9	21	26	56
11	9	37	8	17	29	54
12	34	13	7	21	25	53
13	35	18	2	23	22	47
14	34	20	9	16	21	46
15	18	36	5	19	22	46
16	26	32	7	13	22	42
17	20	34	11	17	18	46
18	22	27	13	10	28	51
19**	19	25	13	10	33	56
20	18	28	12	10	32	54

Примечания:* гранулометрический состав определяли по Качинскому с подготовкой образца пирофосфатным методом (*Вадюнина, Корчагина, 1973*);

** представлены данные для гор. А1



Фрагмент почвенной карты совхоза им. Бутлерова Алексеевского района
РТ с указанием мест заложения пробных площадок



Общая схема заложения пробных площадей и расположения полей
(в центре квадратов со стороной 20 м) и опорных разрезов (⊕)

Средние значения и вариабельность показателей некоторых физических и физико-химических свойств образцов из гумусовых горизонтов темно-серой лесной почвы

Показатель	Лес			Пашня		
	Глубина, см	M±m	V,%	Глубина, см	M±m	V,%
гумус. %	4-10	13,1±0,41	11,3			
	10-20	7,74±0,29	13,15			
	20-30	5,34±0,25	16,46	0-35	6,41±0,15	11,48
	35-45	3,83±0,10	9,37	35-45	2,62±0,12	19,68
емкость катионного обмена, мг·экв/100 г	4-10	78,6±2,23	9,83			
	10-20	60,5±1,75	10,00			
	20-30	52,1±1,84	12,25	0-35	57,2±0,72	6,8
	35-45	47,9±1,54	11,11	35-45	30,9±1,40	20,0
сумма Са+Mg мг·экв/100 г	4-10	46,1±1,06	8,03			
	10-20	37,2±0,94	8,78			
	20-30	30,9±0,74	8,33	0-35	36,6±0,04	6,48
	35-45	27,3±0,63	7,94	35-45	29,5±0,62	9,15
рН _{сол}	4-10	5,9±0,10	3,93			
	10-20	5,5±0,10	4,57			
	20-30	5,3±0,11	4,94	0-35	5,4±0,04	3,75
	35-45	5,0±0,11	5,37	35-45	5,2±0,07	5,90
содержание частиц <0,001мм	4-10	30,7±0,90	7,23			
	10-20	28,5±0,91	7,80			
	20-30	29,8±1,60	13,14	0-35	27,7±0,65	8,7
	35-45	29,6±2,06	17,06	35-45	30,7±1,16	13,5
содержание частиц <0,01мм	4-10	57,8±0,86	3,63			
	10-20	56,2±1,59	6,9			
	20-30	54,9±1,69	7,56	0-35	53,6±0,46	3,06
	35-45	53,1±2,09	9,68	35-45	53,5±0,50	3,60

Примечание. Гранулометрический состав определяли по Качинскому с подготовкой образца пирофосфатным методом (Вадюнина, Корчагина, 1973), обменные Са и Mg трилометрически (после декантации 1 моль/л NaCl), емкость катионного обмена стандартным методом с использованием 0,5 моль/л BaCl₂ и титриметрическим окончанием (Ильковская, Коновалова, 1975).

Приложение 6

Валовой химический состав темно-серой лесной тяжелосуглинистой почвы, % на прокаленную навеску

Горизонт (глубина, см)	Глубина взятия образца, см	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{R}_2\text{O}_3}$
A1 (4-33)	4-10	78,63	0,78	10,17	4,23	0,20	1,91	1,13	0,76	1,98	0,21	7,73	5,46
	10-20	77,70	0,81	10,94	4,52	0,14	1,51	1,23	0,79	2,20	0,16	7,10	5,03
	20-30	77,34	0,80	11,27	4,70	0,10	1,36	1,32	0,71	2,26	0,14	6,86	4,84
A2B (33-46)	35-45	75,75	0,80	12,00	5,24	0,09	1,41	1,52	0,72	2,32	0,15	6,31	4,39
B1 (46-69)	48-58	75,75	0,78	12,58	5,53	0,08	1,00	1,54	0,66	2,03	0,09	6,02	4,18
B2 (69-100)	80-90	76,26	0,76	12,01	5,37	0,08	1,28	1,60	0,68	1,87	0,09	6,35	4,39
BC (100-128)	110-120	75,11	0,72	11,07	4,73	0,08	4,31	1,69	0,54	1,66	0,09	6,79	4,75
C (128-170)	150-160	74,87	0,73	11,05	4,78	0,07	4,37	1,84	0,56	1,64	0,09	6,78	4,73

Примечание. По данным валового рентгенфлуоресцентного анализа (рентгенфлуоресцентный спектрометр СРМ-25)

Научное издание

Шинкарев Александр Александрович
Гиниятуллин Камиль Гашикович
Мельников Леонид Влентинович
Кринари Георгий Александрович
Гневашев Сергей Геннадьевич

**ОРГАНИЧЕСКИЕ КОМПОНЕНТЫ
ГЛИНО-МЕТАЛЛО-ОРГАНИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА
ПОЧВ ЛЕСОСТЕПИ**

(теоретические и экспериментальные аспекты изучения)

Подписано в печать 22.02.07.

Бумага офсетная. Печать ризографическая. Усл.печ.л. 14,41.

Формат 60×84 1/16. Гарнитура «Таймс».

Уч.-изд.л. 15,50. Тираж 125 экз. Заказ 2/28

Издательство

**«Казанский государственный университет
им. В.И. Ульянова-Ленина»**

Отпечатано с готового оригинал-макета
в типографии Издательского центра
Казанского государственного университета
им. В.И. Ульянова-Ленина

420008, г. Казань, ул. Профессора Нужи́на, 1/37
тел. 231-53-59, 292-65-60



Шинкарев Александр Александрович

доктор биологических наук,
доцент кафедры почвоведения
биолого-почвенного факультета КГУ



Гиниятуллин Камиль Гашикович

кандидат биологических наук,
доцент кафедры почвоведения
биолого-почвенного факультета КГУ



Мельников Леонид Валентинович

кандидат биологических наук,
старший преподаватель кафедры почвоведения
биолого-почвенного факультета КГУ



Кринари Георгий Александрович

кандидат геолого-минералогических наук,
доцент кафедры минералогии и петрографии
геологического факультета КГУ



Гневашев Сергей Геннадьевич

научный сотрудник
Химического института им. А.М. Бутлерова КГУ

"... функциональная система глино-металло-органического комплекса может быть определена как неаддитивная совокупность процессов и структур, достаточная для обеспечения кинетической стабильности гумусовых веществ и вторичных алюмосиликатных новообразований в пространственно-временном континууме взаимодействий между живыми организмами и почвообразующими породами".