

УДК 631.15

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ХВОЙНОЙ ПОДСТИЛКИ С МИНЕРАЛАМИ И ГОРИЗОНТАМИ ПОДЗОЛИСТОЙ ПОЧВЫ И ПОДЗОЛОВ

© 2020 г. Е. И. Караванова^а, *, Д. Ф. Золовкина^а, **, А. А. Степанов^а

^аМГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: karavanovaei@mail.ru

**e-mail: dasha_zolovkina@mail.ru

Поступила в редакцию 24.12.2019 г.

После доработки 20.02.2020 г.

Принята к публикации 26.02.2020 г.

Под воздействием водорастворимых компонентов хвойной подстилки из твердой фазы элювиальных горизонтов подзолов и подзолистой почвы в раствор десорбируются нативные органические вещества. В подзолах водорастворимые органические вещества (ВОВ), экстрагированные из подстилки водой и затем прошедшие через горизонты Е, сорбируются горизонтами ВF, если их концентрация в растворе превышает 35 мг С/л. Поглощение может составлять от десятков до сотен миллиграммов углерода на килограмм массы горизонта ВF. В подзолистой почве сорбция ВОВ горизонтами ВТ возможна при большей по сравнению с подзолами концентрации органических веществ в жидкой фазе. Модельные эксперименты с минералами показали, что каолинит и иллит взаимодействуют с растворимыми веществами из подстилок, избирательно извлекая из них более гидрофильные, менее ароматические компоненты с относительно низкими молекулярными массами. Гетит взаимодействует с ВОВ, поглощая, напротив, преимущественно гидрофобные компоненты, вещества фенольной природы, компоненты, обогащенные углеродом ароматических структур, вещества с молекулярными массами менее 7 кДа. После сорбционного взаимодействия с минералами изменяются спектральные характеристики ВОВ: уменьшается или исчезает флуоресценция, обусловленная присутствием гумусовых веществ с наиболее длинной цепью сопряжения, но возникают новые флуорофоры, включающие фрагменты фенольных и/или протеиновых структур. Присутствие каолинита и иллита в элювиальных горизонтах почв и взаимодействие с ними ВОВ, может быть одной из причин трансформации их качественного состава и приобретения свойств, максимально благоприятных для поглощения на гидроксидах железа в нижних горизонтах.

Ключевые слова: гидрофильные и гидрофобные соединения, сорбция, органо-минеральные взаимодействия, гетит, каолинит, иллит

DOI: 10.31857/S0032180X20090075

ВВЕДЕНИЕ

Исследования роли почв в глобальном цикле углерода остаются актуальными на протяжении многих лет. Это обусловлено как возможным вкладом минерализации органического вещества почв в атмосферную эмиссию углекислого газа, так и обратной стороной процесса, а именно, уменьшением запасов гумуса и потерей почвенного плодородия. Почвы могут играть роль как аккумулятора углерода, так и источника его поступления в гидро- и атмосферу, причем баланс между этими двумя функциями зависит от климатических условий, свойств почв (гранулометрический состав, рН и пр.), характера землепользования и других факторов. Сохранение органического углерода в минеральных горизонтах является для лесных почв умеренного

климата одним из путей решения проблемы стабилизации почвенного гумуса.

Современные концептуальные модели [17] предлагают несколько путей формирования в почвах биохимически устойчивых органических соединений, более или менее специфических для разных типов почв и горизонтов (глубин). Они рассматривают формирование органо-минеральных соединений (ОМС) за счет сорбционных реакций как один из основных механизмов стабилизации растворимых органических веществ в глубоких слоях почв. В почвах с низкими значениями рН основными минералами, которые играют роль сорбента, являются аморфные гидроксиды железа, в нейтральных условиях – каолинит. При увеличении отрицательного заряда поверхности твердых фаз сорбция на них одноименно заряженных раство-

Таблица 1. Некоторые свойства изученных почв

Почва, разрез	Горизонт	C _{орг} , %	рН		Fe _{ox}	Fe _d
			водный	солевой	мг/100 г	
Подзол, 7	E	0.53	5.01	3.72	Следы	10
	BF	0.29	5.20	4.21	220	292
Дерново-подзол, 3	E	0.42	4.98	3.80	12	87
	BF	0.16	5.20	4.26	57	359
Подзолистая, 9	EL	0.68	5.12	3.87	20	62
	BT	0.23	5.61	4.17	151	234

ренных органических веществ может происходить через катионные мостики. Сорбция, наряду с окклюзией органических веществ внутри почвенных агрегатов и гидрофобизацией их поверхностей, способствует формированию фракции устойчивого органического вещества со средним временем жизни более ста лет. Исследование запасов углерода в подзолах и камбисолях (типичных лесных почвах Европы, севера Баварии (названия почв и горизонтов даны в авторской [12] редакции)), показало, что главными его резервуарами являются минеральные горизонты [12]. При общих запасах 90–160 Мг С/га, вклад подстилочных горизонтов составляет лишь 36–15%, а основная часть углерода аккумулирована в горизонтах Bs и Vt(w). Доля углерода тяжелой денситометрической фракции (плотность >1.6 г/см³) в верхних горизонтах АЕ (А) не превышает 35%, но начиная с Vh (Vt) резко возрастает (до 84%), достигая 90–95% в нижележащих горизонтах. Одновременно с глубиной увеличивается доля органического углерода, прочно связанного с минералами (извлекаемого только в 10% HF). Максимальный возраст углерода нижних слоев подзолов и камбисолей, исследованных авторами [12], согласно радиоуглеродному анализу, датируется 5760 В.-Р., а среднее время существования органического углерода в лесных почвах умеренного климата (подзолы, лювисоли, камбисоли) на глубине более 20 см по расчетам Фонтейн с соавт. [8] может достигать 2–10 тысяч лет. Таким образом, органо-минеральные соединения нижних горизонтов почв устойчивы к разложению, в том числе и в современных условиях.

Для целей прогнозирования важное значение имеет представление о существующем потенциале сорбционной емкости почв по отношению к поступающему из верхних слоев органическому углероду, в частности, растворимым веществам, перемещающимся с потоками влаги. Такие данные получены для многих почв стран западной Европы и Америки [14, 16, 22]. Отметим, что в большинстве сорбционных экспериментов, за редким исключением [24] в качестве модельного сорбтива используются растворимые органические вещества, экстра-

гированные водой из горизонта лесной подстилки, хотя на пути к нижним почвенным горизонтам эти вещества претерпевают значительную трансформацию. В настоящей работе водорастворимые органические вещества (ВОВ), извлеченные из лесной подстилки, предварительно пропускали через элювиальный горизонт подзолов и подзолистой почвы, после чего исследовали сорбцию органических веществ из полученных равновесных растворов нижележащими иллювиальными горизонтами. Целью исследования являлось изучение закономерностей взаимодействия ВОВ с горизонтами E (EL) и BF (BT) подзолов и подзолистой почвы и количественная оценка сорбционной емкости горизонтов.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объектами исследования были подзол и дерново-подзол супесчаного состава (разрез 7, ЦЛГПБЗ, Тверская обл.; разрез 3, Владимирская обл.) и палево-подзолистая легкосуглинистая почва (разрез 9, ЦЛГПБЗ, Тверская обл.). Названия почв даны по классификации почв РФ 2004 г., по номенклатуре WRB-2014 подзол и дерново-подзол относятся к реферативной группе Podzol, подзолистая почва – к реферативной группе Ретисолей (Retisols). Почвы разрезов 7 и 9 сформированы в сложном ельнике, березово-еловой парцелле, лесная подстилка представлена соответствующим опадом (в подзолистой почве, кроме хвои и листьев, также присутствовало небольшое количество очеса зеленых мхов). Разрез 3 заложен в сосняке с примесью березы, подстилка представлена сосновым опадом, в основном, хвоей. В работе использовали горизонты E и BF подзолов и горизонты EL и BT подзолистой почвы. Некоторые их свойства приведены в табл. 1.

Для исследования сорбционной способности иллювиальных горизонтов почв был поставлен модельный эксперимент. В качестве сорбтива использовали водорастворимые органические вещества горизонта сосновой подстилки дерново-подзола (разрез 3), которые извлекали водной вытяжкой. Выбор данного сорбтива был обусловлен

Таблица 2. Диапазоны концентраций органического углерода и значений pH растворов в сорбционных опытах

Сорбирующая фаза	Концентрация $C_{орг}$ в исходных растворах		pH	
	мг/л	ммоль/л	исходный	равновесный
Горизонты E (EL)	11.4–175.7 (250.5)	1.0–14.6 (20.9)	5.28–4.65	6.59–5.81*
Горизонты BF (BT)	33.3–341.4	2.8–28.5	6.59–5.81	7.09–6.19*
Гетит	18.6–557.8	1.5–46.5	4.53–5.03	7.15–6.50
Каолинит	13.9–279.0	1.2–23.2	4.70–5.28	7.15–6.61
Иллит	9.6–96.3	0.8–8.0	4.84–5.17	7.01–6.84

* Только для 3–4 последних точек изотерм.

следующим обстоятельством. Ранее нами (неопубликованные данные авторов) было установлено, что ВОВ сосновой подстилки сорбируются наиболее интенсивно (по сравнению с подстилками другого состава, в частности, березово-еловой), поскольку содержат большее количество гидрофобных (по Леенхееру [15]) соединений. Вещества этой фракции включают ароматические кислоты с СООН и ОН группами в *o*-положении, что максимально благоприятно для их сорбции на гидроксидах железа по механизму лигандного обмена [9]. Таким образом, вещества из сосновой подстилки были использованы в экспериментах как модельные. Соотношение фаз при извлечении ВОВ из подстилки составляло 1 : 15, время настаивания – 36 ч. После экстракции ВОВ раствор отделяли фильтрованием через бумажный, а затем мембранный фильтр (0.45 мкм). Далее из него разбавлением готовили растворы для сорбционного опыта с концентрациями от 1 до 21 ммоль С/л (табл. 2). Эти растворы (опыт с каждым уровнем концентрации выполняли в трех повторностях) добавляли к навескам горизонтов E (EL) почв, соблюдая соотношение фаз 1 : 10, и оставляли на сутки в темноте. Через сутки равновесные растворы отфильтровывали через бумажный, а затем мембранный фильтр (0.45 мкм) и отделяли часть объемов, необходимую для определения концентрации углерода. Оставшиеся объемы растворов сначала объединяли (по 3 повторности) для усреднения, а затем разделяли на 3 части, получая снова по 3 раствора (аналитические повторности) с одинаковой концентрацией углерода. Таким образом была составлена новая серия “нагрузочных” растворов с возрастающей концентрацией органического углерода (каждая в трехкратной повторности) для получения изотермы сорбции ВОВ горизонтами BF (BT). Концентрации углерода в этих растворах составляли от 2.8 до 28.5 ммоль/л; значения pH 6.59–5.81. Эти растворы приводили в равновесие с навесками горизонтов BF (BT) почв; условия проведения сорбции сохраняли аналогичными вышеописанным. Количество углерода во всех исходных и равновесных растворах определяли стандартным бихроматным методом, значения pH – потенцио-

метрически на иономере И-500. Количество поглощенного углерода находили по разности между добавленными и равновесными количествами. Результаты сорбции описывали уравнением изотермы начальных масс Нодвина [19] и уравнением Ленгмюра.

Выбор схемы последовательной сорбции объясняется следующими причинами. В природе органические вещества элюируются из подстилки и поступают с гравитационной и капиллярной влагой в нижележащие слои почвы, поочередно взаимодействуя с разными горизонтами профиля. В результате такого контакта происходит селективное поглощение более прочно сорбирующихся компонентов, десорбция одних соединений и последующий вынос вниз по профилю других. Согласно схеме, предложенной Кайзером и Калбитцем [13], закреплению растворенных органических веществ в нижних горизонтах почв с промывным водным режимом предшествует их временная иммобилизация в более верхних слоях, трансформация ранее сорбированных веществ, обменные процессы и последующий перенос десорбируемого вещества вглубь почвы. Разница в возрасте углерода почв на разной глубине говорит о том, что в горизонтах В и С закрепляется сразу лишь малая доля растворенных органических веществ, новообразованных из опада и подстилки, а основная их часть представлена уже достаточно давно находящимися в почве (“состаренными”, aged) соединениями, десорбированными из твердой фазы вышележащих горизонтов или растворенными в ходе взаимодействия со “свежими” ВОВ. Таким образом, в проведенном нами эксперименте в иллювиальные горизонты почв вносились растворенные органические вещества, извлеченные из подстилки и затем прошедшие стадию сорбционно-десорбционного взаимодействия с гор. E (EL). Этот прием, хотя и не полностью, но в большей мере позволяет приблизить условия лабораторного эксперимента к природным.

Для объяснения процессов, протекающих в разных горизонтах при внесении в них органических веществ, также был поставлен ряд сорбционных экспериментов с минералами: каолини-

том, иллитом и гетитом. Данные минералы могут являться наиболее типичными сорбирующими фазами в горизонтах E (EL) и BF (BT) изучаемых почв. В качестве сорбтива использовали также растворимые органические вещества, экстрагированные из сосновой подстилки. Содержание углерода и значения pH исходных растворов приведены в табл. 2. Диапазоны концентраций углерода различались в связи с разной сорбционной емкостью минералов, они были подобраны так, чтобы закономерности поглощения описывались использованными в работе уравнениями изотерм. Соотношение фаз в этих экспериментах составляло 1 : 100, время взаимодействия – 1 сутки. Помимо содержания углерода, в исходном и равновесных растворах определяли ряд дополнительных характеристик: содержание растворенных фенольных соединений (РФС), величины коэффициентов удельной экстинкции (E-254), отношение SR (spectral ratio) углов наклона спектра в диапазонах длин волн 275–295 и 350–400 нм. Значения E-254 и SR используют как относительные показатели доли ароматического углерода и молекулярной массы ВОВ, соответственно [10, 11]. Также оценивали соотношение углерода гидрофильных и гидрофобных соединений (по способности к сорбции на гидрофобной смоле XAD-7H при pH 2 [15], измеряли молекулярно-массовые характеристики ВОВ (методом эксклюзионной хроматографии на сефадексе G-50) и снимали спектры флуоресценции растворов. По последним строили матрицы (ЕЕМ) возбуждения-эмиссии флуоресценции для идентификации в составе ВОВ типичных флуорофоров и рассчитывали флуоресцентные индексы: $\beta:\alpha$ [25], FI [6] и NIX [20]. Индекс $\beta:\alpha$ (freshness index) первоначально предложен для природных поверхностных вод в качестве показателя происхождения растворенного органического вещества, в частности, оценки относительного вклада автохтонных соединений. По сути он отражает отношение в составе ВОВ неспецифических и специфических (терригенный источник) органических веществ. Поскольку в водах автохтонные вещества – это неспецифические, преимущественно белковые соединения (величины $\beta:\alpha$ тесно коррелируют с общим содержанием растворенного N), которые быстро минерализуются по сравнению с более стабильными гумусовыми веществами, индекс выявляет соотношение относительно молодых (“свежих”, новообразованных) и более “старых” веществ (гумусовой природы): меньшие значения индекса $\beta:\alpha$ говорят о большей доле гумифицированных соединений наземного, почвенного происхождения. Для ВОВ почв индекс $\beta:\alpha$, таким образом, может применяться как показатель относительной доли лабильных и неспецифических веществ, представленных РФС или протеинами, поскольку они обладают собственной коротковолновой ($\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 310/380$ нм)

флуоресценцией. Индекс FI, также применяемый для характеристики происхождения органического вещества поверхностных вод, отражает соотношение флуоресценции, обусловленной органическими экссудатами водорослей и микроорганизмов ($\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 370/470$ нм), и гумусовых веществ ($\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 370/520$ нм). Применительно к почвам, этот индекс также может являться показателем большей или меньшей доли среди ВОВ неспецифических, преимущественно низкомолекулярных соединений. Индекс NIX обратно коррелирует с величиной атомного отношения H : C, отражая степень конденсированности органических соединений.

Типы флуорофоров классифицировали, используя номенклатуру для поверхностных вод, разработанную Коубл [3]. Изотермы сорбции водорастворимых органических веществ на минералах описывали уравнением Ленгмюра и уравнением изотермы начальных масс [19].

Характеристики свойств сорбентов (горизонтов почв и минералов) определяли следующими методами: содержание несиликатного железа по Тамму и Мера-Джексона, гранулометрический состав – методом лазерной дифрактометрии на приборе Fritsch Analysette-22 MicroTecPlus (Германия), контактный угол смачивания (КУС) – методом статической посаженной капли (static sessile drop) на гониометре с микровидеокамерой и программным обеспечением для анализа формы капли, Kruss DSA 100 (Германия). Удельную поверхность и удельный объем пор определяли сорбционным методом на Сорбтометре-М.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изотермы сорбции ВОВ почвами представлены (на примере подзола разреза 7) на рис. 1 в координатах уравнения изотермы начальных масс (IM): $RE = mX_i - b$, где RE – адсорбция (десорбция) мг С/г почвы, X_i – количество углерода ВОВ в добавляемых к почве растворах (мг С/г почвы), b – количество (мг С/г почвы) растворимого углерода твердой фазы (нативный углерод), которое может быть выделено в раствор, где органическое вещество (сорбтив) отсутствует ($X_i = 0$), m – угол наклона изотермы, характеризующий интенсивность поглощения.

В результате взаимодействия ВОВ из подстилки с горизонтами E (EL) почв наблюдалась почти во всех случаях только десорбция нативного органического вещества: графики изотерм начальных масс располагались ниже оси абсцисс (рис. 1, А) во всем диапазоне использованных нагрузок. С увеличением количества углерода, добавляемого с исходными растворами, отрицательные значения величины RE возрастают, что говорит об росте десорбции углерода из твердой фазы. При

имеющихся значениях pH равновесных растворов (табл. 2) увеличивается отрицательный заряд поверхности твердых фаз, что препятствует удерживанию и закреплению органических анионов. При этом с увеличением в добавляемых растворах концентрации ВОВ пропорционально увеличивается и количество катионов (железа, алюминия и других), которые связывают десорбируемые органические вещества в комплексы, стабилизируя их таким образом в растворе. Последним обстоятельством, вероятно, и объясняется увеличение десорбции нативного углерода из горизонта по мере увеличения концентрации в растворах ВОВ.

Параметры уравнений изотерм позволили определить количества нативного растворимого углерода *b*, которые могут быть десорбированы из гор. Е (ЕL) при $X_i = 0$ (то есть гипотетическим раствором того же состава, что и добавляемый к почве, но не содержащим органического вещества). Они составляют 112–138 мг С/кг почвы для горизонтов Е подзолов, 378 мг С/кг почвы — для гор ЕL подзолистого почвенного горизонта. Интенсивность десорбции оказалась примерно одинакова ($m = -0.76$) для обеих почв Тверской области, для дерново-подзола в два раза ниже ($m = -0.34$). Таким образом, в исследованном диапазоне поступления ВОВ (до 250 мг/л (2.5 мг С/г почвы)) в равновесные растворы из твердой фазы всех элювиальных горизонтов дополнительно вытесняются органические вещества, что, естественно, изменяет исходную концентрацию и качественный состав ВОВ, которые далее будут поступать в нижележащие горизонты. Десорбция нативных веществ под влиянием внесения растворов, содержащих высокие (40–100 ммоль/кг) концентрации ВОВ из подстилки типична для элювиальных горизонтов [22].

Горизонты ВF (ВТ) преимущественно сорбировали (рис. 1, Б) внесенные в них органические вещества, представляющие собой смесь компонентов, экстрагированных из подстилки и элювиальных горизонтов. Параметры уравнений сорбции представлены в табл. 3. Помимо коэффициентов уравнений изотерм *m* и *b* в таблице приведены величины поглощения почвенными горизонтами углерода (в мг/кг) при его концен-

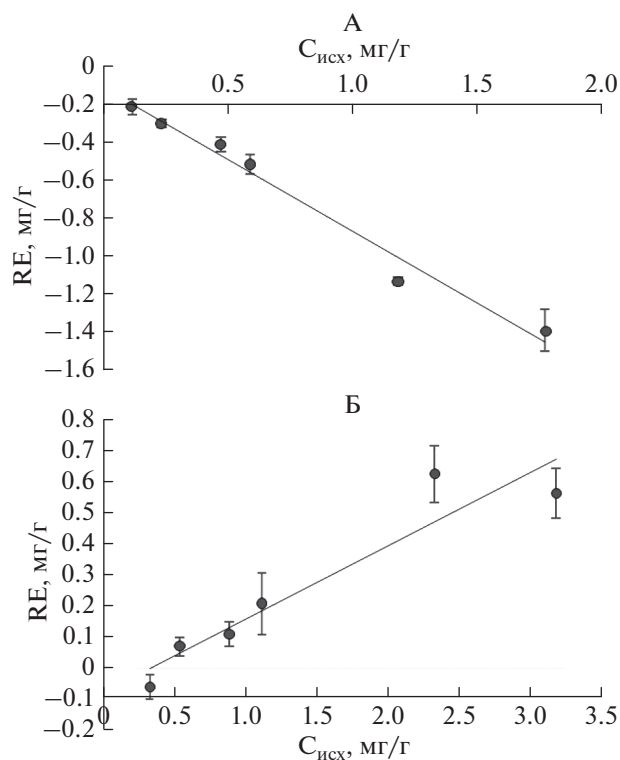


Рис. 1. Изотермы сорбции (десорбции) водорастворимых органических веществ минеральными горизонтами подзола (разрез 7): А — горизонт Е, Б — горизонт ВF (планки погрешностей соответствуют величинам стандартного отклонения значений сорбции).

трациях в добавляемых растворах 250 и 100 мг/л (RE-250 и RE-100).

Интенсивность сорбции ВОВ, прошедших взаимодействие с элювиальными горизонтами, оказалась у изученных горизонтов В различной: наиболее интенсивно поглощение протекало в подзолистом почве, менее интенсивно — в подзолах: показатели *m* достоверно различались (по критерию Краскела–Уоллиса $H(2, N = 9) = 6.49, p = 0.03$). Главной фазой, сорбирующей растворенное органическое вещество, в иллювиальных горизонтах считаются оксиды и гидроксиды железа [13, 17, 22]. Поэтому были рассмотрены связи показателей сорбции ВОВ, рассчитанные по

Таблица 3. Показатели сорбции ВОВ иллювиальными горизонтами почв

Горизонт, разрез, почва	ВОВ	Показатели сорбции ВОВ			
		<i>m</i>	<i>b</i> , мг/кг	RE-250, мг/кг	RE-100, мг/кг
ВF, 7, подзол	После взаимодействия с гор. Е	0.24	-79	521	161
ВТ, 9, подзолистая	После взаимодействия с гор. ЕL	0.43	-328	747	102
ВF, 3, дерново-подзол	После взаимодействия с гор. Е	0.32	-104	696	216
ВF, 7, подзол	Непосредственно из подстилки	0.68	-573	1127	107

уравнениям изотерм, с содержанием соединений оксалато- (Fe_{ox}) и дитионитрастворимого железа (Fe_d) для количественной оценки степени их влияния на поглощение органических веществ.

Оказалось, что интенсивность поглощения m не коррелирует с содержанием соединений несиликатного железа (отчасти, возможно из-за небольшого объема выборки), и ее наибольшее значение соответствует почве с более тяжелым гранулометрическим составом. Что касается величин сорбции RE, их зависимость от содержания железа не проявлялась при высоких уровнях нагрузки (более 150 мг С/л (1.5 г/кг)), так как в этих условиях, по-видимому, большее значение имеет удельная поверхность. Однако при нагрузке 100 мг С/л и менее поглощение ВОВ почвенными горизонтами четко коррелирует ($r = 0.997$, $n = 3$) с содержанием в них соединений дитионитрастворимого железа: на первое место по показателю RE-100 (216 мг С/кг), выходит горизонт ВF дерново-подзола, за ним следует горизонт ВF подзола (161 мг С/кг) и последнее место (102 мг С/кг) занимает горизонт ВТ подзолистой почвы (здесь, начиная с нагрузки около 75 мг С/л и меньше, при добавлении ВОВ сорбция совсем не происходит).

Полученные изотермы позволяют оценить потенциальную возможность дополнительного накопления органического углерода в нижних горизонтах почв за счет ВОВ, мигрирующих с почвенными растворами в природных условиях. Согласно результатам стационарных наблюдений, проведенным нами ранее в ЦЛГПБЗ [2], величины концентрации углерода в почвенных растворах, поступающих в иллювиальные горизонты подзолов и подзолистых почв (при их влажности около 20%), составляют около 10–30 мг/л. Судя по параметрам изотерм, граница концентрации углерода в добавляемых растворах (пересечение изотермы с осью X), после которой его десорбция из почв количественно преобладает над сорбцией, составляет для подзолов как раз около 32 мг/л. Это говорит о том, в настоящее время в системе твердая–жидкая фаза горизонтов ВF *in situ* соблюдается сорбционное квазиравновесие. Однако при периодическом (и/или локальном) поступлении более концентрированных растворов, что возможно, например, при более быстром просачивании влаги, когда образованные вещества еще не успевают минерализоваться, сорбция возможна. Тогда, при концентрации углерода в растворах 50 мг/л расчетная величина поглощения в гор. ВF подзолов, судя по уравнениям изотерм, составит 41–56 мг С/кг почвы, а при 100 мг/л – 161–216 мг/кг. В подзолистой почве, содержащей в горизонте ВТ заметно большее количество нативного растворимого углерода ($b = -328$ мг/кг, табл. 3), поглощение его из поступающих растворов может происходить при более высокой кон-

центрации и в меньшем количестве, составляя даже при $C_{\text{доб}} = 100$ мг/л около 102 мг/кг почвы. В пересчете на общее содержание органического углерода в иллювиальных горизонтах (0.16–0.29%, табл. 1), эта потенциальная сорбция может составить в подзолах от 1.4–2.4 до 5.5–9.5% в зависимости от количества ВОВ в поступающих растворах (при $C_{\text{доб}} = 50$ и 100 мг/л, соответственно), а в подзолистой почве около 6% (при $C_{\text{доб}} = 100$ мг/л).

Таким образом, иллювиальные горизонты изученных почв, в особенности, подзолов, начиная с определенной концентрации ВОВ в растворах потенциально способны сорбировать органический углерод в количествах, измеряемых десятками и сотнями мг на кг почвы. При этом из табл. 3 видно, что прохождение растворов через горизонт E увеличивает величину поглощения. Так, расчетное (по уравнениям изотерм) поглощение углерода горизонтом ВF подзола (разрез 7) при $C_{\text{доб}} = 100$ мг/л для растворов ВОВ, непосредственно извлеченных из подстилки (неопубликованные данные авторов), составляет 107 мг/кг, а для предварительно прошедших взаимодействие с горизонтом E – 161 мг/кг. Ранее нами [1] было показано, что после взаимодействия экстрагированных из подстилки ВОВ с горизонтом E подзола среди них возрастают: доля углерода гидрофобной фракции, доля высокомолекулярных соединений и коэффициенты экстинкции E-254. Увеличение количества таких веществ, по-видимому, должно быть связано как с растворением части соединений твердой фазы, так и обменными реакциями, в результате которых сорбирующие фазы горизонта E избирательно поглощают некоторую часть поступающих ВОВ из подстилки и выделяют в раствор нативные вещества. Для проверки этой гипотезы мы проанализировали закономерности сорбции ВОВ подстилки минералами, присутствие которых вероятно в исследуемых горизонтах почв.

Сначала рассмотрим особенности поглощения ВОВ глинистыми минералами – каолинитом и иллитом, присутствующими в элювиальных горизонтах исследуемых почв; далее будет рассмотрена сорбция ВОВ гетитом, присутствие которого вероятно в горизонтах ВF(ВТ).

Закономерности сорбции ВОВ на глинистых минералах хорошо описываются как уравнением изотермы начальных масс (коэффициенты детерминации $R^2 = 0.86$ – 0.98), так и уравнением Ленгмюра (коэффициенты детерминации $R^2 = 0.89$ – 0.94). Использование последнего позволило рассчитать (по регрессионным моделям) величину максимального поглощения минералами углерода, Q_{max} . Вид изотерм (линеаризованная форма, по которой проведен расчет величины Q_{max}) приведен на рис. 2, параметры сорбции представлены в табл. 4. Максимальная сорбционная ем-

Таблица 4. Свойства минералов и параметры поглощения ВОВ

Минерал	Свойства				Параметры сорбции ВОВ			
	S , м ² /г	% фракции <1 мкм	КУС, °	объем пор, см ³ /г	Q_{\max} , мг С/г	Q_{\max} , мг С/м ²	m	b , мг С/г
Каолинит	11.6	40.5	21.4	0.005	6.0	0.51	0.20	-0.68
Иллит	5.2	7.2	20.8	0.002	2.1	0.40	0.23	-0.25
Гетит	78.0	10.2	12.1	0.036	25.0	0.32	0.31	-1.29

кость минералов оказалась равной 6 мг С/г каолинита и 2 мг С/г иллита. Более высокое поглощение каолинита в данном случае связано с его физическими характеристиками: содержанием (40%) илистой фракции <1 мкм и большей величиной удельной поверхности (11.6 м²/г). У иллита эти показатели меньше: около 7% и 5.2 м²/г, так как использованный образец был достаточно крупнодисперсным: основную долю (60%) составляли частицы, относящиеся по размеру к среднепылевой фракции (5–10 мкм). Соответственно, максимальное поглощение на единицу площади составляет 0.51 и 0.39 мг/м² для каолинита и иллита. Вообще величина максимального поглощения может варьировать очень существенно в зависимости от текстурных характеристик минералов. Фенг [7] приводит диапазон сорбции гуминовых кислот из торфа на разных образцах каолинита 0.08–0.43 мг С/м².

Сайди с соавт. [21] отмечают прямую корреляцию величины поглощения ВОВ с удельной поверхностью минералов и отношением емкости катионного обмена к удельной поверхности (как показателя плотности поверхностного заряда). В их экспериментах более высокой сорбционной способностью на единицу массы характеризовался иллит (13 мг С/г), а на единицу площади поверхности – каолинит (0.46 мг С/м²). В качестве главного механизма сорбции на иллите и каолините в условиях своего эксперимента (рН ~ 6) Сайди с соавт. предлагают образование катионных мостиков, что вполне вероятно и для условий нашего опыта, где значения рН равновесных растворов были выше 6.5 (6.5–7.1). Кроме того, на каолините возможна дополнительная сорбция гидрофобных компонентов ВОВ на базальных поверхностях.

Вместе с тем, несмотря на более высокую максимальную сорбционную емкость каолинита, судя по коэффициентам m уравнений изотерм (табл. 4), интенсивность поглощения ВОВ на иллите больше, чем на каолините, поэтому при одной нагрузке 100 мг С/л расчетная величина поглощения RE-100 составляет 1.3 и 2.0 г С/кг минерала для каолинита и иллита, соответственно. Более интенсивное поглощение ВОВ иллитом, вероятно, обусловлено большей величиной плотностью заряда на его поверхности.

Полученные значения величин поглощения на глинистых минералах на порядок больше по сравнению с количествами ВОВ, поглощенными в иллювиальных горизонтах почв (табл. 3) при одинаковой нагрузке, что в первую очередь связано с текстурными свойствами (большим содержанием частиц илистой фракции (менее 1 мкм)). Таким образом, минералы способны к поглощению значительных количеств ВОВ.

О характеристиках поглощаемых веществ и избирательности сорбции можно получить некоторые представления, анализируя изменения состава растворов ВОВ после контакта с минералами (табл. 5). Для этого были рассмотрены варианты сорбционного опыта, соответствующие условиям, когда из добавляемых растворов сорбировалось наибольшее количество компонентов (последние точки изотерм). Поскольку величины Q_{\max} у разных минералов заметно отличались, концентрации ВОВ в добавляемых (и равновесных) растворах в этих точках также различались. Так, максимальная концентрация углерода ВОВ в растворах, добавленных к каолиниту (и гетиту) была в 3–4 раза больше, чем в растворах, добавленных к иллиту (табл. 2, рис. 2). Этим обстоятельством обусловлена разница в концентрациях РФС в исходных растворах, добавляемым к разным минералам. Что касается величин E-254, то наблюдаемый диапазон значений (0.009–0.017 л/(мг × см)) вероятно, связан с естественным варьированием состава ВОВ, извлекаемых из нескольких разных образцов подстилки. Также нельзя исключить возможность влияния на величины коэффициентов экстинкции слабых межмолекулярных взаимодействий компонентов раствора, поразному протекающих в растворах с разной концентрацией.

ВОВ равновесных растворов по сравнению с исходным характеризуется возрастанием доли гидрофобной фракции (39–43%), более высокими (в 1.6–3.7 раза) коэффициентами экстинкции E-254, меньшими значениями SR (отношением углов наклона коротковолновой (275–295 нм) к длинноволновой (350–400 нм) областям спектра), что можно трактовать как следствие увеличения среди них доли веществ ароматического строения с более высокими молекулярными массами. По-

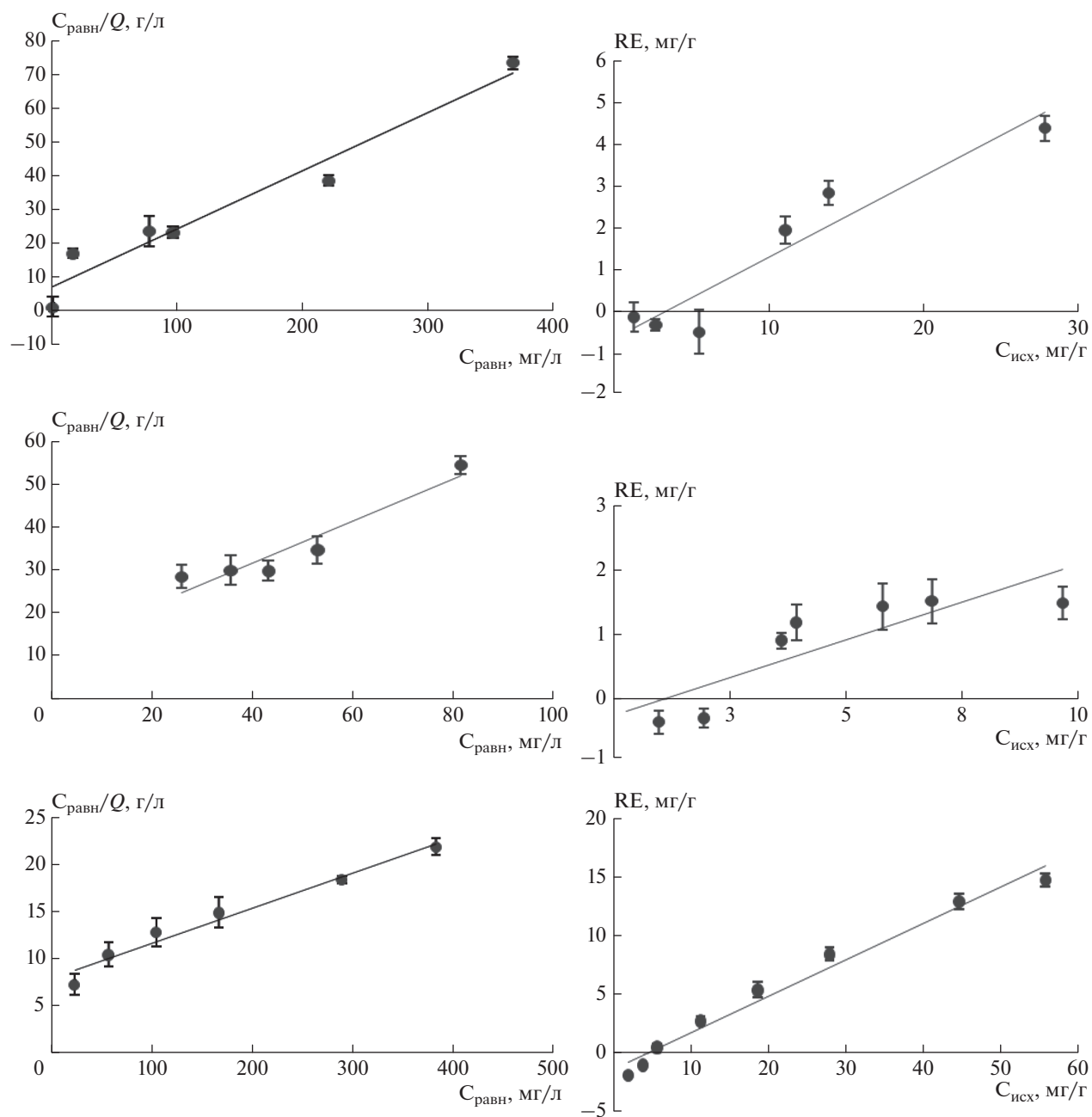


Рис. 2. Изотермы сорбции ВОВ Ленгмюра и начальных масс на каолините, иллите и гетите (сверху вниз); планки погрешностей соответствуют величинам стандартного отклонения.

следнее подтверждается исследованием средне-взвешенных молекулярных масс ВОВ (рис. 3). После взаимодействия с обоими глинистыми минералами (ситуация с гетитом будет рассмотрена ниже) доля высокомолекулярной фракции возросла в 2 раза, причем в случае с каолинитом за счет снижения доли веществ со средними молекулярными массами, а в случае со слюдой — за счет сильного уменьшения количества низкомолекулярной фракции. Рост флуоресцентного индекса $\beta:\alpha$, отражающего соотношение в составе

органических веществ компонентов, включающих ароматические фрагменты, но различной природы (гумусовой и негумусовой), говорит о том, что в растворе возрастает доля неспецифических веществ. Флуоресцирующие соединения могут быть представлены фрагментами ароматических кислот, аминокислот (протеинов). Теоретически, рост их содержания может быть следствием десорбции из минералов (где присутствует некоторое количество углерода в виде примеси) или микробного синтеза за время опыта, но также увеличение $\beta:\alpha$ возможно

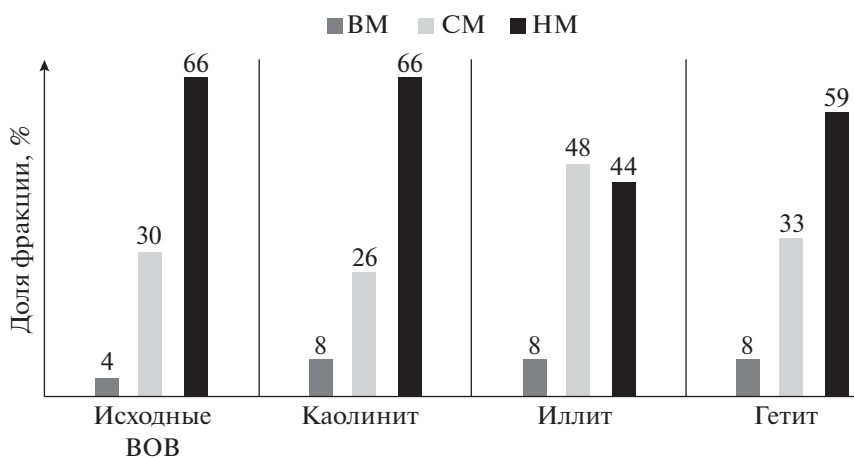


Рис. 3. Молекулярно-массовые свойства ВОВ до и после взаимодействия с минералами (BM – высокомолекулярная, CM – среднемолекулярная, NM – низкомолекулярная фракции).

за счет поглощения части исходных гумусовых соединений на минералах, в результате чего их флуоресценция (знаменатель индекса) уменьшается. Содержание РФС в растворе при взаимодействии с глинистыми минералами практически не меняется (табл. 5), то есть нет оснований считать, что эти соединения поглощаются избирательно. Однако выявлены другие закономерности, которые говорят о селективности поглощения некоторых ВОВ на каолините и иллите. Судя по увеличению среди оставшихся в растворах веществ доли гидрофобной фракции и изменению УФ-спектров (E-254), глинистыми минералами – каолинитом и иллитом – поглощаются преимущественно менее ароматические, гидрофильные (более полярные) и более низкомолекулярные соединения. В целом селективность поглощения сильнее выражена у иллита. Наблюдаемая селективность может быть объяснена, если в качестве основного механизма сорбции принять образование связей с органическими молекулами через катионные мостики. При поглощении ВОВ происходило увеличение рН равновесных растворов примерно на единицу и более (до 6.6–7.2). Поверхность минералов при таких значениях рН заряжена преимущественно отрицательно, и связи через катионный мостик образуют относительно более полярные молекулы, включающие кислотные (карбоксильные) группы.

Вещества гидрофильной фракции содержат больше карбоксильных групп на единицу углерода, поэтому имеют преимущества в поглощении. Кроме того, среди исходных ВОВ они количественно преобладают (более 2/3, табл. 5). Ароматические структуры преимущественно сосредоточены в гидрофобной фракции, содержат меньше (по сравнению с гидрофильной фракцией) карбоксильных групп, что сокращает возможности поглощения через катионные мостики, хотя на каолините они могут частично закрепляться на силоксановых поверхностях за счет гидрофобных взаимодействий.

Некоторую дополнительную информацию об изменении состава ВОВ, происходящем при сорбции, дает сравнение свойств гидрофобных и гидрофильных фракций до и после взаимодействия ВОВ с минералами. В табл. 6 представлены показатели спектров поглощения и индексы флуоресценции веществ этих фракций. Отметим, что эти показатели несколько отличаются от спектральных характеристик исходного раствора ВОВ (табл. 5). Аддитивность оптических плотностей соблюдается лишь в отсутствие каких-либо реакций между компонентами растворов, поэтому даже слабые межмолекулярные взаимодействия, образование водородных связей, диссоциация веществ, изменения конформационного состояния органиче-

Таблица 5. Изменения характеристик ВОВ после их сорбционного взаимодействия с минералами (среднее и доверительные интервалы, $p = 0.95$)

Минерал	РФС, мг/л		E-254, л/(мг × см)		SR		β:α		ГФБ, %	
	исх	равн	исх	равн	исх	равн	исх	равн	исх	равн
Каолинит	21.9	22.3 ± 1.1	0.009	0.014 ± 0.001	3.36	3.12 ± 0.01	0.32	0.39 ± 0.04	32	39
Иллит	6.3	6.1 ± 0.6	0.010	0.037 ± 0.001	3.36	3.31 ± 0.15	0.32	0.42 ± 0.01	32	43
Гетит	43.9	38.2 ± 2.6	0.017	0.016 ± 0.002	3.36	3.29 ± 0.22	0.32	0.34 ± 0.01	32	19

Таблица 6. Спектральные характеристики фракций ВОВ до и после взаимодействия с минералами

Минерал	Фракция ВОВ	Спектральные характеристики ВОВ		
		Е-254	$\beta:\alpha$	НІХ
Исходное водорастворимое органическое вещество				
Нет	ГФБ	0.040	0.28	0.95
	ГФЛ	0.026	0.18	0.99
После взаимодействия с минералами				
Каолинит	ГФБ	0.059	0.43	0.85
	ГФЛ	0.017	0.43	0.80
Иллит	ГФБ	0.031	0.61	0.81
	ГФЛ	0.003	0.59	0.78
Гетит	ГФБ	0.020	0.47	0.66
	ГФЛ	0.006	0.38	0.81

ских молекул могут приводить к изменению закономерностей светопоглощения. Интенсивность этих процессов может быть разной в растворах разного ионного состава, что и может быть причиной имеющихся различий.

Снижение величин экстинкции Е-254 гидрофильных фракций после органо-минерального взаимодействия с глинистыми минералами говорит о том, что среди оставшихся в растворе (не сорбированных) веществ уменьшается количество ароматических структур, вероятно, за счет их поглощения. Коэффициенты экстинкции ГФБ фракций, напротив, увеличиваются. Таким образом, из состава ГФЛ фракции слюда и каолинит поглощают вещества преимущественно ароматического, а из ГФБ – неароматического строения. Это может быть связано с разными структурными особенностями ароматических компонентов в этих фракциях.

Как уже говорилось, ароматические компоненты гидрофобной фракции содержат меньше карбоксильных групп и потому не имеют преимуществ в поглощении при нейтральных значениях рН. При этом незначительная часть ароматических фрагментов, попадающих в состав ГФЛ фракции, входит в состав протеинов или может быть представлена сильно окисленными карбоновыми кислотами (бензойной, гидроксibenзолкарбоновыми и др.) и их производными. Такие структуры могут избирательно поглощаться через мостиковые связи, что и приводит к уменьшению их доли среди ГФЛ веществ, остающихся в растворе.

На изменение качественного состава ВОВ указывают также индекс свежести и индекс гумификации НІХ, первый из которых для обеих фракций увеличивается, а второй уменьшается. Такие изменения возможны, во-первых, при избирательном поглощении на минералах гумусовых веществ по сравнению с неспецифическими соединениями, а во-вторых, при появлении в растворе новых ком-

понентов (или увеличении их доли). Последние могут быть как десорбированы из минералов (в некоторых вариантах опыта наблюдалась десорбция РФС в небольшом количестве) или новообразованы в условиях эксперимента. Более точное представление о качественном составе ВОВ дает анализ матриц флуоресценции. Например, после поглощения на каолините из состава ГФЛ фракции ВОВ полностью исчезает флуорофор типа D, который имеет максимум флуоресценции в области возбуждения/эмиссии $\lambda_{ex}/\lambda_{em} \sim 400/500$ нм (по [3] это вещества типа фульвокислот), и появляются ранее отсутствовавшие флуорофоры типа С ($\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 320/425$ нм). Это также гумусовые вещества, но, судя по более коротковолновому положению полосы флуоресценции, с менее длинной, чем у типа D, цепью сопряжения. Кроме того, в растворе появляются флуорофоры типа В и Т – это соединения белковой природы, или связанные с белками. Их максимумы флуоресценции: $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 275/305$ и $230/310$ нм. Дополнительные полосы в спектрах диагностируют присутствие еще ряда веществ, не относящихся к перечню [3] типичных флуорофоров природных вод. Это скорее всего, низкомолекулярные соединения, так как их флуоресценция ($\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 220/425, 200/320$ и $220/600$ нм), возбуждается наиболее короткими УФ-волнами; возможно, фенольной природы. Так, две выраженные полосы с максимумами при $220/425$ и $300/425$ нм (эти две полосы близки к обнаруженным нами) и менее четкие контуры при $220, 280/350$ нм обнаружены авторами [4] для структур типа 4-феноксифенила. Полученные данные по составу ВОВ говорят о том, что в почвенных элювиальных горизонтах, где присутствуют каолинит и иллит, при органо-минеральном взаимодействии могут происходить реакции, в результате которых в растворе в целом увеличивается доля ароматического углерода и высокомолекулярных соединений,

компонентов с более высокой гидрофобностью по сравнению с растворами ВОВ из горизонта подстилки. Поэтому ВОВ, мигрирующие ниже горизонтов E (EL) и обогащенные такого рода веществами, будут проявлять склонность к последующему их поглощению в иллювиальных горизонтах, где основным сорбентом являются гидроксиды железа [23]. Выявленные нами [1] закономерности сорбции ВОВ в горизонте E подзола, о которых говорилось выше, полностью соответствуют наблюдаемым в ходе взаимодействия ВОВ с каолинитом и слюдой, что говорит о возможности участия этих (типичных для элювиальных горизонтов изучаемых почв минералов) в соответствующих сорбционно-десорбционных реакциях.

Что касается природы сорбционных взаимодействий в горизонтах BF (BT), то они могут быть сопоставлены с закономерностями, полученными при изучении сорбции ВОВ на гетите, как типичном представителе минералов группы гидроксидов железа, присутствующем в этих горизонтах.

Максимальная сорбционная емкость гетита (табл. 4) составляет 25 мг С/г, а при нагрузке 100 мг С/л, расчетное (по уравнению изотермы начальных масс) поглощение составит 1.8 г/кг, что на порядок больше по сравнению с поглощением твердой фазы природных иллювиальных горизонтов (табл. 3). Величина Q_{\max} исследованного гетита намного больше, чем каолинита и слюды, но при одной и той же нагрузке 100 мг С/л сорбированные количества ВОВ сопоставимы. Последнее связано с тем, что гетит содержит (в виде примеси) большее количество ВОВ, о чем можно судить по величине коэффициента b изотермы начальных масс и содержанию органического углерода в водной вытяжке из минерала, которое составляет 26 мг/100 г (хотя надо отметить, что полученная величина может быть завышена, если в состав минерала входили другие, способные к окислению бихроматной смесью, компоненты). Поэтому его сорбционные преимущества перед двумя другими минералами проявляются в области более высоких концентраций ВОВ в растворах. Гетит имеет значительно большую удельную поверхность ($78 \text{ м}^2/\text{г}$), что обеспечивает высокую емкость его поглощения даже несмотря на то, что он представлен довольно крупными частицами (доля фракции менее 1 мкм составляет всего около 10%, а преобладает (56%) фракция 10–50 мкм). Краевой угол смачивания, КУС равен 12° и заметно меньше, чем у каолинита и слюды (около 21°). Это говорит о том, что поверхность его относительно более гидрофильна. Поэтому гидрофильные вещества, которые количественно преобладают в составе ВОВ (табл. 5), могут сорбироваться на гетите, благодаря физико-химическому средству, и, в том числе, за счет механизма лигандного обмена.

Закономерности изменения свойств ВОВ после сорбции на гетите отличаются от тех, которые наблюдались для каолинита и слюды. Несмотря на гидрофильные свойства поверхности, на гетите селективно сорбируются гидрофобные соединения, доля которых в растворе резко уменьшается (от 32 до 19%), происходит также сорбция растворимых фенольных соединений. Аналогичные явления наблюдались нами [1] при взаимодействии ВОВ из подстилки с горизонтом BF подзола, и они соответствуют представлению о преимущественном поглощении минералами группы гидроксидов железа органических веществ типа гидроксикарбоновых кислот, содержащих ароматические фрагменты и функциональные ОН- и СООН-группы в *o*-положении [9]. Эти соединения входят в основной состав веществ гидрофобной фракции, сорбирующихся на смоле ХАД при pH 2. Таким образом, селективное поглощение гетитом части гидрофобных ВОВ связано с их структурными особенностями, а не полярностью. Анализ изменения молекулярных масс (рис. 3) свидетельствует о поглощении гетитом из раствора скорее веществ фракций с молекулярными массами менее 7 и 7–19 кДа, хотя по сравнению со слюдой эта тенденция выражена значительно слабее. В других работах [5] ранее отмечалась способность гетита поглощать более высокомолекулярные вещества, однако, в условиях их опыта средневзвешенная молекулярная масса ВОВ составляла около 5 кДа, а в нашем исследовании практически аналогичные вещества ($M_w < 7 \text{ кДа}$) отнесены к низкомолекулярной фракции, которая как раз поглощалась преимущественно. В результате взаимодействия ВОВ с гетитом, как и после поглощения ВОВ на слюде, в растворе возрастает доля средне- и высокомолекулярных фракций, что соответствует наблюдаемому снижению спектрального показателя SR. Многие авторы [5, 18] в опытах на гетите наблюдали селективное поглощение более ароматических соединений. Это в нашем опыте подтверждается достоверным изменением количества растворенных фенольных соединений (табл. 5), несмотря на то, что значимых изменений коэффициентов экстинкции не зафиксировано (только в отдельных повторностях опыта значения E-254 в равновесных растворах были немного меньше, чем в исходных).

Судя по изменению спектральных характеристик ГФЛ и ГФБ фракций ВОВ после взаимодействия с гетитом (табл. 6), последний селективно поглощает компоненты ароматического строения, вне зависимости от их полярности. Об этом говорит резкое уменьшение после сорбции величин E-254 для обеих фракций ВОВ. Закономерности изменений состава флуорофоров, индексов NIX и $\beta:\alpha$ аналогичны тем, что наблюдались в случае взаимодействия с глинистыми минералами, то есть подтверждают селективность гетита к гуму-

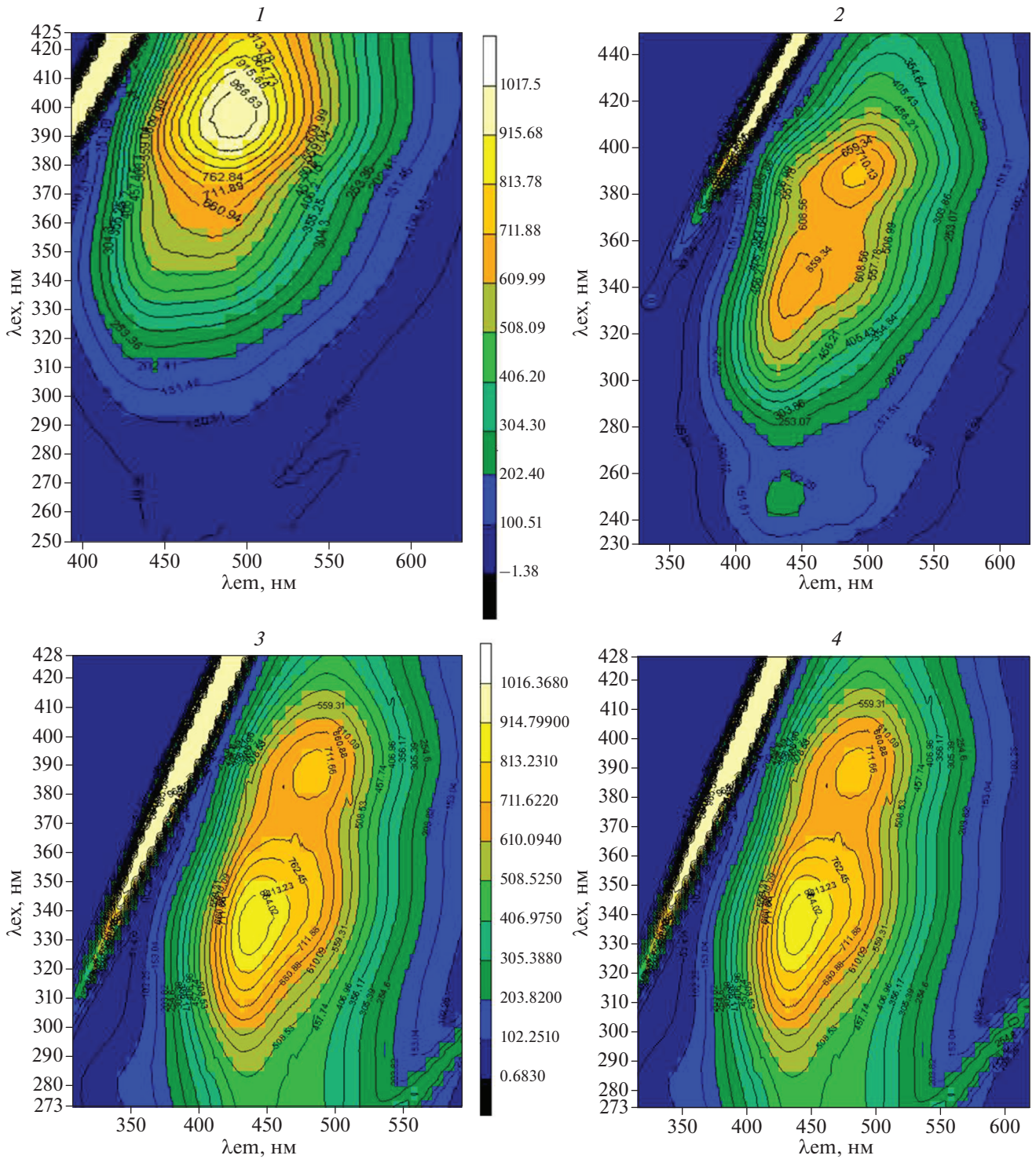


Рис. 4. Состав флуорофоров гидрофильной (ГФЛ) и гидрофобной (ГФБ) фракций до и после взаимодействия ВОВ с гетитом: ГФЛ (1 – до, 3 – после взаимодействия), ГФБ (2 – до, 4 – после взаимодействия). По оси У отложены длины волн возбуждения (λ_{ex} , нм), по оси X – длины волн испускания (λ_{em} , нм) флуоресценции.

совым (специфическим) веществам и свидетельствуют об обогащении растворов ВОВ после взаимодействия с минералом новыми компонентами. Состав флуорофоров после взаимодействия ВОВ с

гетитом сильно изменяется (рис. 4) как в ГФЛ, так и ГФБ фракции, где также проявляется коротковолновая флуоресценция неспецифических соединений протеинового или фенольного типа.

ВЫВОДЫ

1. Под действием водных вытяжек из хвойной подстилки происходит десорбция нативных органических веществ из твердой фазы элювиальных горизонтов изученных почв, что влияет на концентрацию и качественный состав растворов, поступающих в нижележащие горизонты.

2. При поступлении растворов ВОВ, прошедших взаимодействие с горизонтами Е и содержащих 50–100 мг С/л, в обогащенные железом нижние горизонты подзолов происходит поглощение ими углерода в количествах от десятков до сотен мг С на килограмм почвы. В горизонте ВТ подзолистой почвы сорбция возможна при более высокой концентрации углерода в поступающих растворах, по сравнению с подзолами, величина RE-100 = 102 мг С/кг почвы.

3. Каолинит и иллит селективно взаимодействуют с водорастворимыми органическими веществами из подстилок, в целом извлекая из них более гидрофильные и менее ароматические компоненты с относительно низкими молекулярными массами (менее 7 кДа (иллит) и 7–19 кДа (каолинит)). При этом из состава гидрофильной фракции минералы избирательно сорбируют ароматические формы углерода, что может быть связано с их большей окисленностью (обогащением карбоксильными группами).

4. Гетит также селективно взаимодействует с ВОВ, поглощая преимущественно компоненты гидрофобной фракции, соединения фенольной природы, вещества с молекулярными массами менее 7 кДа. Гетит избирательно сорбирует из растворов соединения ароматического углерода вне зависимости от их полярности (как из гидрофобной, так и гидрофильной фракции).

5. После сорбционного взаимодействия с минералами меняется качественный состав флуорофоров ВОВ: уменьшается или исчезает более длинноволновая флуоресценция, обусловленная присутствием гумусовых веществ с длинной цепью сопряжения, появляются новые флуорофоры, содержащие фенольные и/или протеиновые фрагменты.

6. Присутствие каолинита и гидрослюды в элювиальных горизонтах почв, может быть одной из причин изменения качественного состава нисходящего потока ВОВ, за счет чего они приобретают свойства, более благоприятные для поглощения на гидроксидах железа в нижних горизонтах.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят д. б. н. Е.Ю. Милановского за неоценимую помощь в определении физико-химических свойств минералов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 19-29-05028.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Золовкина Д.Ф., Караванова Е.И., Степанов А.А. Сорбция водорастворимых органических веществ минеральными горизонтами подзола // Почвоведение. 2018. № 10. С. 1215–1225.
2. Караванова Е.И., Малинина М.С. Пространственная и временная динамика элементного состава почвенных растворов торфянисто-подзолистых глееватых почв // Почвоведение. 2007. № 8. С. 927–936.
3. Aquatic Organic Matter Fluorescence / Eds.: P. Coble, J. Lead, A. Baker, D. Reynolds, R. Spencer. Cambridge Environmental Chemistry Series. Cambridge: Cambridge University Press. P. 75–122. <https://doi.org/10.1017/CBO9781139045452.006>;
4. Barsotti F., Ghigo G., Vione D. Computational assessment of the fluorescence emission of phenol oligomers: A possible insight into the fluorescence properties of humic-like substances (HULIS) // J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2016. V. 315. P. 87–93. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.09.012>
5. Chorover J., Amistadi M.K. Reaction of forest floor organic matter at goethite, birnessite and smectite surfaces // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2001. V. 65. № 1. P. 95–109. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00511-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00511-1)
6. Cory R.M., McKnight D.M., Chin Y.P., Miller P., Jaros C.L. Chemical characteristics of fulvic acids from Arctic surface waters: Microbial contributions and photochemical transformations // J. Geophys. Res. Biogeosci. 2007. V. 112. G04S5. <https://doi.org/10.1029/2006JG000343>
7. Feng X.J., Simpson A.J., Simpson M.J. Chemical and mineralogical controls on humic acid sorption to clay mineral surfaces // Organic Geochemistry. 2005. V. 3. № 6. P. 1553–1566. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2005.06.008>
8. Fontaine S., Barot S., Barre P., Bdioui N., Mary B., Rumpel C. Stability of organic carbon in deep soil layers controlled by fresh carbon supply // Nature. 2007. V. 450. P. 277–281. <https://doi.org/10.1038/nature06275>
9. Gu B., Schmitt J., Chen Z., Liang L., McCarthy J.F. Adsorption and desorption of different organic matter fractions on iron oxide // Geochim. Cosmochim. Acta. 1995. V. 59. P. 219–229. <https://doi.org/10.1021/es00050a007>
10. Helms J.R., Jason A.S., Ritchie D., Minor E.C., Kieber D.J., Mopper K. Absorption spectral slopes and slope ratio's as indicators of molecular weight, source, and photo-bleaching of chromophoric dissolved organic matter // Limnology and Oceanography. 2008. V. 53. № 3. P. 955–969. <https://doi.org/10.4319/lo.2008.53.3.0955>
11. Jaffrain J., Gurard F. Assessing the quality of dissolved organic matter in forest soils using ultraviolet absorp-

- tion spectrophotometry // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2007. V. 71. № 6. P. 134–139.
<https://doi.org/10.2136/sssaj2006.0202>
12. Kaiser K., Eusterhues K., Rumpel C., Guggenberger G., Kögel-Knabner I. Stabilisation of organic matter by soil minerals—investigations of density and particle size fractions from two acid forest soils // *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 2002. V. 165. № 4. P. 451–459.
[https://doi.org/10.1002/1522-2624\(200208\)165:4%3C451::AID-JPLN451%3E3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/1522-2624(200208)165:4%3C451::AID-JPLN451%3E3.0.CO;2-B)
 13. Kaiser K., Kalbitz K. Cycling downwards—dissolved organic matter in soils // *Soil Biology and Biogeochemistry.* 2012. V. 52. P. 29–32.
<https://doi.org/10.1016/J.SOILBIO.2012.04.002>
 14. Kothawala D.N., Moore T.R., Hendershot W.H. Adsorption of dissolved organic carbon to mineral soils: A comparison of four isotherm approaches // *Geoderma.* 2008. V. 148. P. 43–50.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2008.09.004>
 15. Leenheer J.A. Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters // *Environ. Sci. Technol.* 1981. V. 15. № 5. P. 578–587.
<https://doi.org/10.1021/es00087a010>
 16. Liliencron J., Qualls R. G., Uselman S.M., Bridgham S.D. Adsorption of Dissolved Organic Carbon and Nitrogen in Soils of a Weathering Chronosequence // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2004. V. 68. P. 292–305.
<https://doi.org/10.2136/sssaj2004.2920>
 17. Lützw M. von, Kögel-Knabner I., Ludwig B., Matzner E., Flessa H. Stabilization mechanisms of organic matter in four temperate soils: Development and application of a conceptual model // *J. Plant Nutrition and Soil Science.* 2008. V. 171. № 1. P. 111–124.
<https://doi.org/10.1002/Jpln.200700047>
 18. Mikutta R., Mikutta C., Kalbitz K., Scheel T., Kaiser K., Jahn R. Biodegradation of forest floor organic matter bound to minerals via different binding mechanisms // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 2007. V. 71. P. 2569–2590.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.03.002>
 19. Nodvin S.C., Driscoll C.T., Likens G.E. Simple partitioning of anions and dissolved organic carbon in a forest soil // *Soil Science.* 1986. V. 142. № 1. P. 27–35.
<https://doi.org/10.1097/00010694-198607000-00005>
 20. Ohno T. Fluorescence inner-filtering correction for determining the humification index of dissolved organic matter // *Environ. Sci. Technol.* 2002. V. 36. P. 742–746.
<https://doi.org/10.1021/es0155276>
 21. Saidu A.R., Smernik R.J., Baldock J.A., Kaiser K., Sanderman J. The sorption of organic carbon onto differing clay minerals in the presence and absence of hydrous iron oxide // *Geoderma.* 2013. V. 209–210. P. 15–21.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.05.026>
 22. Ussiri D.A.N., Johnson C.E. Sorption of Organic Carbon Fractions by Spodosol Mineral Horizons // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2004. V. 68. № 1. P. 253–262.
<https://doi.org/10.2136/sssaj2004.2530>
 23. Vance G.F., David M.B. Effect of acid treatment on dissolved organic carbon retention by a spodic horizon // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1989. V. 53. P. 1242–1247.
<https://doi.org/10.2136/sssaj1989.03615995005300040042x>
 24. Vandenbruwane J. Dynamics of dissolved organic matter in forest ecosystems in Flanders. PhD thesis, 2008. Ghent University. P. 252.
 25. Wilson H.F., Xenopoulos M.A. Effects of agricultural land use on the composition of fluvial dissolved organic matter // *Nature Geoscience.* 2009. V. 2. № 1. P. 37–41.
<https://doi.org/DOI:10.1038/ngeo391>

Interaction of Water-Soluble Organic Substances of Coniferous Litter with Minerals and Horizons of Podzolic Soil and Podzols

E. I. Karavanova^{1,*}, D. F. Zolovkina^{1,**}, and A. A. Stepanov¹

¹Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: karavanovaei@mail.ru

**e-mail: dasha_zolovkina@mail.ru

Native organic substances are desorbed from the solid phase of podzolic and eluvial horizons of podzols and podzolic soil, respectively, into the solution under the effect of water-soluble components of coniferous litter. In podzols, water-soluble organic substances (WSOM) extracted from the litter and then passing through the E horizons are sorbed by the BF horizons if their concentration in the solution exceeds 35 mg C/l. Absorption ranged from tens to hundreds milligrams of carbon per kilogram of the mass of the BF horizon. Sorption of WSOM by BT horizons of podzolic soil is realized at the higher concentration of organic substances in the liquid phase than in podzols. Model experiments with minerals have shown that kaolinite and illite interact with soluble substances percolating from the litter, selectively extracting more hydrophilic, less aromatic components with relatively low molecular weights. Goethite interacts with WSOM, absorbing, on the contrary, mainly hydrophobic components, substances of phenolic nature, components enriched in aromatic carbon, substances with molecular weights less than 7 kDa. The spectral characteristics of WSOM changed after sorption interaction with minerals: the humus-like fluorescence that is attributed to the components with longest conjugation chain decreases or disappears, but new phenolic and/or protein like-fluorophores appear. The interaction with kaolinite and illite which are present in the eluvial soil horizons may be one of the reasons for the transformation of the WSOM quality and properties favorable for their absorption on iron hydroxides in the lower horizons.

Keywords: hydrophilic and hydrophobic compounds, sorption, organo-mineral interactions, goethite, kaolinite, illite