

## Гумат кальция как индикатор емкости катионного обмена и экологической устойчивости гуминовой системы почв

*Б. М. Клёнов<sup>1</sup>, М. В. Якутин<sup>1,2\*</sup>*

<sup>1</sup> Институт почвоведения и агрохимии СО РАН, г. Новосибирск, Российская Федерация

<sup>2</sup> Сибирский государственный университет геосистем и технологий, г. Новосибирск, Российская Федерация

\* e-mail: yakutin@issa-siberia.ru

**Аннотация.** Показано, что в многокомпонентной гуминовой системе далеко не все органические соединения определяют её катионообменную способность и экологическую устойчивость. Эта активная часть почвы в виде гумусовых кислот составляет от всего органического углерода почвы 30 % в подзолах и более 50 % в черноземах. Среди изученных гумусовых кислот значительный интерес представляют их соединения с щелочноземельными катионами почвы. Показано, что во всех почвах трансекта, кроме подзолов, эти соединения являются преобладающими. Кроме того, они могут служить не только надежным индексом емкости катионного обмена органической части почвы (ЕКО), но и экологической устойчивости (ЭУ) всей гумусовой системы. На основании рассмотренных данных гуматов Са и Mg предложено выделять индексы экологической устойчивости гуминовых систем.

**Ключевые слова:** гуминовые кислоты; фульвокислоты; щелочноземельные элементы; емкость катионного обмена гуминовой системы; экологическая устойчивость гуминовой системы

## Calcium humate as an indicator of cation exchange capacity and environmental sustainability of soil humic system

*B. M. Klenov<sup>1</sup>, M. V. Yakutin<sup>1,2\*</sup>*

<sup>1</sup> Institute of Soil Science and Agrochemistry SB RAS, Novosibirsk, Russian Federation

<sup>2</sup> Siberian State University of Geosystems and Technologies, Novosibirsk, Russian Federation

\* e-mail: yakutin@issa-siberia.ru

**Abstract.** It has been shown that not all organic compounds in a multicomponent humic system determine its cation-exchange capacity and environmental stability. This active part of the soil in the form of humic acids makes up 30% of the total soil organic carbon in podzols and more than 50% in chernozems. Among the studied humic acids, their compounds with alkaline earth elements are of considerable interest. It was shown that in all soils of the transect, except for podzols, these compounds are predominant. In addition, they can serve not only as a reliable index of the cation exchange capacity (CEC) of the organic part of the soil, but also the environmental sustainability (ES) of the entire humic system. Based on the considered data of Ca and Mg humates, it is proposed to classify indices of ecological sustainability of humic systems.

**Keywords:** humic acids; fulvic acids; alkaline earth elements; cation exchange capacity of the humic system; environmental sustainability of the humic system

### *Введение*

Основная цель настоящего исследования заключается в дальнейшем развитии представления об экологической устойчивости (ЭУ) органической составляющей почвы, проведенного на основе литературных данных о составе гумуса.

В настоящее время понятие вопроса ЭУ гумуса или его отдельных компонентов правомерно, как и любой другой природной живой системы, особенно если принять во внимание, что понятие «гумус» не только химическое и биологическое, но и экологическое, так как образование его и гумусовых горизонтов происходит при разложении органического опада. Ещё в классических [1–3] и более поздних работах [4, 5] указывалось, что гумус представлен некоторыми первоначальными составными частями растений, устойчивыми против разложения. Действительно, из исходных продуктов гумусообразования, например, лигнин более устойчив к биодegradации, чем белки, фенолы устойчивее целлюлозы, крахмал устойчивее глюкозы, полисахариды устойчивее моносахаров. Сравнительное возрастание устойчивости к биодegradации основных групп веществ в составе разлагающегося в почве материала представляется в виде следующего ряда: простые сахара – аминокислоты – белки – целлюлоза – гемицеллюлозы – жиры, крахмал, воски – лигнин и танины [6]. При разработке общей теории гумификации Д. С. Орлов [5] делает заключение, что «многообразная и непрерывная цепь превращений всей совокупности органических почвенных компонентов задерживается на том звене, которое представлено наиболее устойчивыми соединениями. Этими наиболее устойчивыми соединениями являются гуминовые кислоты и, видимо, компоненты гумина» (с. 277). Таким образом, за основной показатель устойчивости гуминовой кислоты издавна принималась в основном её способность подвергаться деструктивному воздействию микроорганизмов, способных утилизировать природные соединения ароматической природы, т.е. гумусовые кислоты (ГК и ФК). В настоящее время ЭУ органического вещества почвы рассматривается не только в плане воздействия внутренних почвенных факторов как микробиальная деструкция [7], но и внешних как влияние лесных пожаров различной интенсивности на природу различных компонентов гумуса [8]. Преобладающая часть почвенных гуминовых веществ, за которые принимаются ГК, ФК и гумины (ГМ) [9] находится в форме различных органоминеральных соединений, за счет чего обеспечивается не только их устойчивость к разложению и минерализации, но и длительная устойчивость в окружающей среде, т.е. ЭУ. Среди элементов, играющих ключевую роль в связывании гуминовых веществ, выделяется Са, который вместе с тем определяет и катионо-обменную способность как почв в целом, так и органической составляющей почвы. Цель настоящего исследования – показать, что именно кальциевые формы гуминовых веществ являются показателем емкости катионного обмена (ЕКО) и ЭУ всей гумусовой системы почв.

### ***Методы и материалы***

Известно, что в классических схемах изучения состава гумусовых веществ предусмотрено декальцирование почв (химическая процедура, которая обеспечивает освобождение гумусовых веществ от связи с кальцием и магнием). В декальцирате обычно определяется незначительная доля органического С. В данном исследовании в нем дополнительно было проведено определение кальция и магния объемным комплексонометрическим методом. Считается, что содержание этих щелочноземельных элементов соответствует содержанию их обменных

форм. По нашим данным [10, 11] сумма обменных катионов оказалась несколько выше, нежели определенная при изучении ЕКО почв общепринятыми традиционными методами. Полагаем, что это превышение закономерно и связано, скорее всего, с особенностями декальцирования, при котором применяемая 0,1 н  $H_2SO_4$  высвобождает, видимо, не только обменный Са, но и карбонатный, особенно в почвах южной половины трансекта. Определение С в щелочной вытяжке после декальцирования почвы проведено по методу определения состава гумуса, общепринятому в практике исследования химии гумуса [12].

Изученный трансект автоморфных почв, простирающийся от таежной зоны до сухих степей, представлен всеми основными почвенными типами. Образцы были отобраны из гумусового горизонта в подзоле средней тайги, дерново-подзолистой почве южной тайги (Томская область), серой лесной почве северной лесостепи, черноземе выщелоченном и обыкновенном центральной лесостепи (Новосибирская область), а также в черноземе южном и темно-каштановой почве степи (Алтайский край). Почвы северной тайги и южной тундры в данное сообщение не включены вследствие очень слабой изученности их органического вещества.

### *Результаты и обсуждение*

Приведенные в таблице 1 усредненные данные показывают, что суммарное значение обменных катионов Са и Mg, среди которых  $Ca^{2+}$  является преобладающим, что типично для почв данного автоморфного ряда. Оно возрастает от почв подзолистого типа к черноземным, достигая максимальных значений в черноземах оподзоленных и выщелоченных. Относительно щелочной вытяжки следует отметить, что она представляет смесь неразделенных гумусовых кислот (свободных, связанных с подвижными полуторными окислами и тех кислот, что до декальцирования были связаны кальцием). Кстати, в последнее время показано, что количество ГК – Са, как правило, закономерно коррелирует с содержанием обменного Са [13], а также Са и Mg [14]. Примечателен факт, что извлекаемость смеси гумусовых веществ в пересчете к общему органическому углероду почв трансекта заметно возросла при продвижении с севера на юг от 30 % в подзоле до 55 % в черноземах. Во всех почвах, кроме подзола и дерново-подзолистых почв, большая часть смеси гумусовых кислот представлена веществами, которые осаждаются минеральными кислотами, т.е. гуминовыми и фульво кислотами (ГК+ФК) в общепринятом понимании, причем в их составе преобладают кислоты, связанные со щелочноземельными элементами (ГК–Са, Mg). Кстати, ФК принимаются за гидролизуемую форму ГК. Приведенные в таблице данные ГК+ФК–Са по результатам состава гумуса показывают, что они составляют подавляющую часть всех гумусовых кислот и определяют ЕКО всей органической части почвы, а, следовательно, и ЭУ гуминовой системы [10, 11, 15].

Мы склонны так считать, поскольку ЕКО (вернее пределы её значений) обычно для каждого типа почв относительно постоянна и несколько варьирует только в зависимости от рН почвы. В целом же ЕКО как стабильная величина может измениться с только с изменением природы самой почвы. Учитывая это

обстоятельство, можно считать, что ЭУ гуминовой системы и её ЕКО как постоянной величины представляют собой устойчивые взаимозависимые показатели.

Таблица 1

Извлекаемость щелочноземельных элементов и органического С из почв трансекта и индекс ЭУ гуминовых систем почв

Почвы, природная зона	Выход катионов при декальцировании, мг-экв/100 г почвы			Выход С после декальцирования, % к С почвы			Индекс ЭУ гуминовой системы почвы
	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup> + Mg <sup>2+</sup>	всего	ГК + ФК	(ГК+ФК)–Ca, Mg	
Подзолы, средняя тайга	11	1	12	31	9	3	0,1
Дерново-подзолистые, южная тайга	15	3	18	37	18	12	0,4
Серые лесные, подтайга	23	3	26	43	25	20	0,6
Черноземы оподзоленные и выщелоченные, лесостепь	39	4	44	55	37	30	1,0
Черноземы обыкновенные, степь	31	6	37	52	29	25	0,8
Черноземы южные, степь	21	4	25	47	27	23	0,8
Каштановые, степь	21	5	26	50	27	23	0,8

Итак, фракция ГК–Са, связанная со щелочноземельными элементами и составляющая совсем незначительную часть в составе гумуса почв подзолистого типа северных подзон (не более 5 % от всего гумуса) и черноземов и каштановых почв южных подзон (не более 1/3 гумуса), может служить не только надежным показателем ЕКО органической части почвы, но и надежным критерием ЭУ всей гумусовой системы. Другие гуминовые вещества, в частности ГК и ФК (фракция 3), образующие комплексные соединения с гидроксидами полуторных окислов, не участвуют в реакциях обмена и не определяют ЭУ гуминовой системы. Кроме того, прочносвязанный с минеральной частью почвы гумин (ГМ), невзирая на повышенную химическую стойкость, не отличается повышенной ЭУ в силу

наличия в своем составе не только веществ гуминовой природы, подобных гуминовым кислотам, но и негуминовой (жирных кислот и даже микробных метаболитов, доступных для микроорганизмов) [16]. Можно также отметить, что величины гуматов кальция в каждом изученном типе почв (подзолы, дерново-подзолистые и серые лесные почвы, черноземы и каштановые почвы) трансекта четко вписываются в ареалы их распространения. С известной долей условности максимальное значение  $GK-Ca$ , равное 30 для черноземов оподзоленных и выщелоченных, можно принять за 1,0 как за самый высокий индекс ЭУ гуминовой системы почвы. Полученные значения ЭУ гуминовой системы будут несколько ниже (0,8) для почв южной части трансекта и существенно ниже для почв его северной части (0,1–0,4). Данные значения можно принять при разделении ЭУ гуминовой системы почв на следующие группы:

1. Экологически слабоустойчивые гуминовые системы (индекс ЭУ 0,1–0,4), подзона средней тайги
2. Экологически устойчивые гуминовые системы (индекс ЭУ 0,4–0,6), подзона южной тайги
3. Экологически сильноустойчивые гуминовые системы (индекс ЭУ 0,6–1,0), лесостепная и степная зоны.

Предполагается, что такое разделение ЭУ (по величине индекса ЭУ) может быть также приемлемо для гуминовых кислот почв других типов, в том числе гидроморфных, интразональных.

### ***Заключение***

Таким образом, в настоящем исследовании нам удалось показать, что в многокомпонентной гуминовой системе далеко не все органические соединения определяют ее катионообменную способность и экологическую устойчивость. Эта активная часть почвы в виде гумусовых кислот составляет от всего органического углерода почвы 30 % в подзолах и более 50 % в черноземах. Среди изученных гумусовых кислот значительный интерес представляют их соединения с щелочно-земельными катионами почвы. Кроме того, они служат не только надежным показателем ЕКО органической части почвы, но и надежным критерием ЭУ всей гумусовой системы. Другие гуминовые вещества, образующие комплексные соединения с гидроксидами полуторных окислов, не участвуют в реакциях обмена и не определяют ЭУ гуминовой системы. Кроме того, прочносвязанный с минеральной частью почвы гумин (ГМ), невзирая на повышенную химическую стойкость, не отличается повышенной ЭУ в силу наличия в своем составе веществ гуминовой природы, подобных гуминовым кислотам, а также негуминовой (жирных кислот и даже микробных метаболитов, доступных для микроорганизмов). На основании рассмотренных данных гуматов Ca и Mg предложено выделять индексы экологической устойчивости гуминовых систем.

### ***Благодарности***

Работа выполнена по государственному заданию ИПА СО РАН при финансировании Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Тюрин И. В. Органическое вещество почв. – М.: Сельхозгиз, 1937. – 288 с.
2. Ваксман С. А. Гумус: происхождение, химический состав и значение в природе. – М.: Сельхозгиз, 1937. – 471 с.
3. Кононова М. М. Органическое вещество почвы, его природа, свойства и методы изучения. – М.: Изд-во АН СССР, 1963. – 314 с.
4. Тейт Р. III Органическое вещество почвы. – М.: Мир, 1991. – 400 с.
5. Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1990. – 326 с.
6. Murphy B. W. Soil organic matter and soil function – Review of the literature and underlying data. – Department of the Environment, Canberra, Australia, 2014. – 155 p.
7. Grinhut T., Hadar Y., Chen Y. Degradation and transformation of humic substances by saprotrophic fungi: processes and mechanisms // *Fungal Biology Reviews*, 2007. – Vol. 21. – P. 179–189.
8. Almendros G., Tinoco P., De la Rosa J. M., Knicher H., Gonzalez-Perez J. A., Gonzalez-Vila F. J. Selective effect of forest fires on the structural domains of soil humic acids as show by dipolar dephasing <sup>13</sup>C NMR and graphical-statistical analysis of pyrolysis compounds // *J. Soils Sediments*. 2018. – Vol. 18. No. 4. P. 1303–1313. doi 10.1007/s11368-016-1595-y.
9. Орлов Д. С. Почвенные фульвокислоты: история их изучения, значение и реальность // *Почвоведение*. – 1999, № 9. – С. 1165–1171.
10. Кленов Б. М., Якутин М. В. Кальций в гумусе почв Западно-Сибирского трансекта // *Интерэкспо ГЕО-Сибирь. XVI Междунар. науч. конгресс, 18 июня – 8 июля 2020 г., Новосибирск: сб. материалов в 8 т. Т. 4. Национальная науч. конф. с междунар участием «Дистанционные методы зондирования Земли и фотограмметрия, мониторинг окружающей среды, геоэкология»*. – Новосибирск: СГУГиТ, 2020. – С. 64–70. DOI:10.33764/2618-981X-2020-4-2-64-70
11. Кленов Б. М., Якутин М. В. Емкость катионного обмена гумусовой части почв Западно-Сибирского трансекта. *Интерэкспо Гео-Сибирь. XVII Междунар. науч. конг., 19–21 мая 2021г., Новосибирск. Сб. материалов в 8 т. Т. 4. Междунар. науч. конф. «Дистанционные методы зондирования земли и фотограмметрия, мониторинг окружающей среды, геоэкология»*. – Новосибирск: СГУГиТ, 2021. – С. 80–87. DOI: 10.33764/2618-981X-20/21-4-2-80-87
12. Орлов Д. С., Гришина Л. А. Практикум по химии гумуса. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1981. – 272 с.
13. Литвинович А. В., Павлова О. Ю., Лаврищев А. В., Буре В. М. Влияние возрастающих доз известкового удобрения на закрепление кальция в составе гуминовых кислот // *Агрохимия*. – 2016, № 4. – С. 3–9.
14. Воеводин О. В. Взаимосвязь обменных катионов кальция и магния с органическим веществом черноземных почв // *Пути повышения эффективности орошаемого земледелия, 2018. – Вып. 3 (63). – С. 156–160.*
15. Кленов Б. М., Якутин М. В. Экологическая устойчивость гумуса почв Западной Сибири // *Интерэкспо ГЕО-Сибирь-2019. XV Междунар. науч. Конгресс, 24–26 апреля 2019 г., Новосибирск: сб. материалов в 9 т. Т. 4: Междунар. науч. конф. «Дистанционные методы зондирования Земли и фотограмметрия, мониторинг окружающей среды, геоэкология»*. – Новосибирск: СГУГиТ, 2019. – С. 10–16. DOI:2618-981X-2019-4-2-10-16.
16. Nebiosso A, Vinchi G., Drosos M., Spaccini R., Piccolo A. Unveiling of molecular composition of the unextractable soil organic fraction (humins) humeomics // *Bio. Fertil. Soils*. – 2015. DOI: 10.1007/s00374-014-0991-y.

© Б. М. Клёнов, М. В. Якутин, 2022