

В. В. БУЙЛОВ

К ВОПРОСУ О КРУГОВОРОТЕ ИЗОТОПОВ СЕРЫ В ПОЧВАХ

(Представлено академиком Е. Н. Мишустиним 17 II 1976)

Сера является одним из элементов, играющих существенную роль в круговороте веществ в биосфере. Она имеет ряд изотопов, среди которых в природных соединениях наиболее распространены ^{32}S (95,06%) и ^{34}S (4,18%). В результате биогеохимических и биологических процессов происходит изменение в соотношении этих изотопов ($^{1-4}$). Установлены значительные колебания относительного содержания изотопов серы в породах, минералах и водах различного происхождения.

Изучение изотопного состава серы в почвах имеет особое значение в связи с огромной биогеохимической ролью почвы в жизни биосферы. Однако есть лишь единичные данные по этому вопросу ($^5, ^6$). В лаборатории биогеохимии почв и ландшафтов нашего института впервые показано, что биогенные процессы круговорота в верхних горизонтах почв приводят к существенному изменению изотопного состава минеральных форм серы (5). Особенно заметно это изменение по сравнению с сульфатами почвенно-грунтовых и гидравлически связанных с ними нижележащих подземных вод, поставляющих соли в почвенную толщу ($\delta^{34}\text{S}$ от +20,3 до 23,5‰ в подземных водах на глубине 9—43 м и от +0,2 до +15,2‰ в иловато-болотной солончаковой почве и солонце-солончаке сульфатно-содовом).

Использование данных масс-спектрометрического анализа * позволяет решить ряд вопросов, связанных с круговоротом серы в почвах. Водорастворимые сульфаты из верхних горизонтов солонца-солончака сульфатно-содового характеризуются значениями $\delta^{34}\text{S}$ от +11,2 до +15,2‰. Эта почва отличается малой биологической активностью, незначительным содержанием гумуса, малым количеством десульфуризаторов и постоянной величиной Eh (350—400 мВ) в течение всего теплого периода (табл. 1).

Ниже 50 см, где резко уменьшилось содержание гумуса и количество десульфуризаторов, изменилось и соотношение изотопов (на глубине 60—70 см $\delta^{34}\text{S} = +20,7\%$), приблизившись к сульфатам подземных вод. Этот факт, по-видимому, может свидетельствовать о том, что интенсивный биологический круговорот в данной почве ограничен верхней полуметровой толщей.

Как отмечалось (5), самые «легкие» сульфаты ($\delta^{34}\text{S} = \pm 0,2\%$) ** были найдены в водной вытяжке из верхнего слоя горизонта А (0—10 см) иловато-болотной солончаковой почвы. Этот слой характеризуется высоким

* Анализы проводили А. Г. Матросов и И. В. Буйлова в Институте биологии и физиологии микроорганизмов АН СССР. Абсолютная ошибка измерения для проб из почв равна $\pm 0,5\%$, из подземных вод $\pm 2,0\%$. Значение $\delta^{34}\text{S}$ — отклонение изотопного состава серы образца от метеоритной серы, принимаемой за стандарт:

$$\delta^{34}\text{S} = \frac{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{обп}} - (^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{ст}}}{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{ст}}} (‰).$$

** Необходимо отметить, что мы использовали воздушно-сухие образцы почвы. Следовательно, кроме сульфатов, находящихся в «живой» иловато-болотной почве, определялась и та часть серы, которая перешла из восстановленных форм в сульфаты при высыхании почвы.

содержанием гумуса, большим количеством сульфатредуцирующих бактерий (табл. 1) и благоприятными условиями для их жизнедеятельности, о чем свидетельствуют периодическое накопление весной и ранним летом в этой почве сульфидов железа и пониженные величины окислительно-восстановительного потенциала. Засоление почвы хлоридно-сульфатное, плотный остаток равен 2,5 г. Чуть ниже по профилю (горизонт А, 10—20 см), где содержание гумуса резко снизилось и уменьшилось число сульфатредуцирующих бактерий, изотопный состав серы водорастворимых сульфатов заметно изменился ($\delta^{34}\text{S}=8,4\text{‰}$).

Таблица 1

Содержание гумуса и количество сульфатредуцирующих бактерий
в почвах *

Почва	Глубина, см	С, %	Сульфатредуцирующие бактерии, тыс. на 1 г сухой почвы		
			май	июнь	октябрь
Солонец-солончак сульфатно-содовый	0—0,5	0,53	0,066	0,265	1,580
	0,5—10		0,066	0,273	0,244
	10—15	0,32			
	40—50		0,029	Нет	0,028
Иловато-болотная солончаковая почва	76—112	0,21	0,007	0,286	0,007
	0—5	4,43	12 370	4670	62,5
	5—10		473	11 000	625
	10—20	2,47	42,2	418	113
	20—30	2,37	96	39,5	97,8

* Учет проведен Л. В. Евтиковой.

Сера, полученная по Р. Х. Айдиняну и др. ⁽⁷⁾ из органической части почвы верхнего слоя горизонта А, характеризовалась большим содержанием легкого изотопа ^{32}S ($\delta^{34}\text{S}=\pm 2,5\text{‰}$). Сульфаты, извлеченные солянокислой (0,2 N) вытяжкой из почвы, также содержат много легкого изотопа. При этом гипс из верхней части горизонта А содержит больше легкого изотопа ($\delta^{34}\text{S}=+4\text{‰}$) по сравнению с гипсом нижележащего слоя этого горизонта ($\delta^{34}\text{S}=+9,2\text{‰}$), где отмечено резкое снижение количества десульфуризаторов и содержания гумуса.

На основании полученных данных можно считать, что сера гипса прошла здесь через биологический цикл, так как процессы обогащения легкой ^{32}S в верхней части земной коры в значительной мере связаны с бактериальной сульфатредукцией и другими биогенными факторами ⁽²⁾. Следовательно, образование гипса в данной почве — не просто геологический процесс отложения солей из восходящих грунтовых вод, как это часто указывается в литературе, а процесс сугубо почвенный.

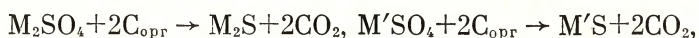
Близкие к поверхности (0,6 м) почвенно-грунтовые воды несомненно должны испытывать влияние верхних горизонтов почвы, в результате чего в них увеличилось содержание облегченных сульфатов ($\delta^{34}\text{S}=+9,5\text{‰}$) по сравнению с питающими их подземными водами.

Полученные результаты, на наш взгляд, могут быть полезны для понимания процессов, протекающих в почве при участии сульфатредуцирующих бактерий. Многие исследователи придают этим процессам универсальный характер ⁽⁸⁾ при объяснении причин содового засоления почв. Однако строгих доказательств нет. Существует и другая точка зрения, согласно которой в результате биохимических восстановительных процессов должно в конце концов произойти резкое подкисление почвенной среды ^(3, 9).

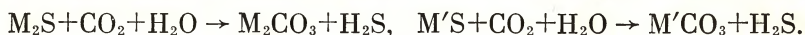
Наши многолетние (1969—1974 гг.) исследования свидетельствуют о том, что в переувлажненной илово-болотной солончаковой почве идут

интенсивные восстановительные процессы с участием сульфатредуцирующих бактерий. Однако сезонные наблюдения за динамикой засоления этой почвы не выявили накопления соды. С годами и по сезонам не менялась величина pH, оставаясь в пределах 6,5—7,1, т. е. ни подкисления, ни подщелачивания почвы не происходило. Опираясь на многочисленные исследования по вопросам сульфатредукции в почвах (³, ⁸⁻¹¹) и используя наши результаты по изотопному составу серы, можно представить следующую схему процессов, ответственными за которые являются сульфатредуцирующие бактерии.

Весной и ранним летом в прогретой и переувлажненной почве идет интенсивное разложение большой массы растительного опада и корней. Процесс разложения растительных остатков в первой своей стадии связан с разложением легкоокисляющихся веществ, находящихся в свежем органическом материале, таких как моно-, дисахара, крахмал, клетчатка и др. Разложение органического вещества сопровождается поглощением кислорода из почвенного воздуха, что и приводит к анаэробным условиям в поверхностном горизонте почвы. При наличии сернокислых солей в иловато-болотной солончаковой почве стимулируется активность сульфатредуцирующих бактерий, восстанавливающих сульфаты в присутствии органического материала:

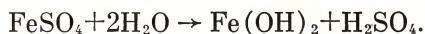
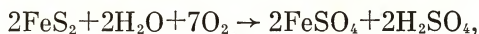
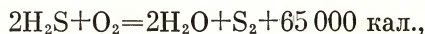


где M — одновалентные, а M' — двухвалентные катионы. В переувлажненной среде в присутствии CO₂ протекают обменные реакции:

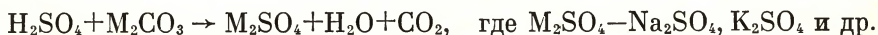


Труднорастворимые соединения (CaCO₃ и др.) выпадают в осадок, легко-растворимые (Na₂CO₃ и др.) и сероводород поступают в раствор. Этот период характеризуется наибольшим количеством десульфуризаторов в почве (табл. 1).

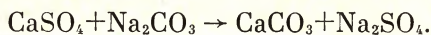
При постепенном обсыхании почвы и некоторой ее аэрации в летне-осенний период идет заметное изменение окислительно-восстановительных условий верхнего горизонта. Этому способствует и снижение интенсивности процессов разложения опада в связи с убыванием количества легкодоступной органики (сахаров и др.). Значение Eh в горизонте А возрастает с 180 до 400 мв, на несколько порядков уменьшается количество сульфатредуцирующих бактерий в верхней части горизонта (табл. 1), резко уменьшается содержание сульфидов (с 722 до 325 мг на 100 г почвы). По-видимому, в условиях изменившегося окислительно-восстановительного режима лимитируется деятельность сульфатредукторов и происходит химическое и биохимическое окисление сульфидов до серы и серной кислоты. Отмечено некоторое уменьшение величины pH (6,5 против 7,2).



Серная кислота нейтрализуется карбонатами с образованием вторичных сульфатов. Отмеченные выше обогащенные ³²S сульфаты (извлеченные из почвы 0,2 N солянокислой вытяжкой) своим происхождением, вероятно, обязаны следующим процессам:



В последующий весенне-летний период, когда вследствие реакции восстановления образуются свежие порции соды, наличие в почве CaSO_4 и др. предохраняет почву от содового засоления:



Таким образом, в результате переменного окислительно-восстановительного режима в почве не происходит накопления соды, продуктивность почвы не ухудшается, биологическая активность остается высокой. Убедительным доказательством достоверности вышеприведенной схемы является наличие в почве сульфатов (в том числе и гипса) с высоким относительным содержанием легкой ^{32}S , свидетельствующих о прошедших биохимических процессах восстановления и последующих окислительных условиях.

В результате активного вовлечения десульфуризаторами (по данным ряда авторов ⁽²⁾) также растительностью, животными и др.) легкой среды в биологический круговорот происходит ее накопление в почве. Размеры этого накопления столь значительны, что обогащение ^{32}S обнаруживается не только в лабильной части почвы — жидкой фазе, но и в более стабильных, консервативных образованиях типа органического вещества почвы, минеральной части почвы (гипсе). При этом в жидкой фазе происходит наиболее интенсивный биологический круговорот серы, связанный с жизнедеятельностью сульфатредукторов, на что указывает наибольшее обогащение легкой серы. Водорастворимая сера легко доступна для питания, и при отмирании микроорганизмов она вновь поступает в водный раствор. Следует отметить, что вторичные сульфаты, образовавшиеся при окислении серы биогенного происхождения, по-видимому, являются одним из существенных источников облегчения серы континентальных и грунтовых вод.

Автор благодарен чл.-корр. АН СССР В. А. Ковде за руководство работой.

Институт агрохимии и почвоведения
Академии наук СССР
Пушино Московской обл.

Поступило
17 II 1976

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. П. Виноградов, В. А. Гриненко, В сб.: Химия земной коры, т. 2, М., «Наука», 1964. ² Н. А. Еременко, Р. Г. Панкина и др., Стабильные изотопы в геохимии, М., «Недра», 1974. ³ В. А. Ковда, Основы учения о почвах. Кн. 1, М., «Наука», 1973. ⁴ М. В. Иванов, Роль микробиологических процессов в генезисе месторождений самородной серы, М., «Наука», 1964. ⁵ И. В. Буйлова, В. В. Буйлов и др., В сб.: Мелиорация почв Средней Азии, Казахстана и Западной Сибири в связи с переброской части стока сибирских рек в южные районы страны, Пушино-на-Оке, 1973. ⁶ А. Л. Рабинович, Н. В. Веселовский, Тез. докл.: Пятый Всесоюз. симп. по геохимии стабильных изотопов, М., 1974. ⁷ Р. Х. Айдинян, М. С. Иванова, Т. Г. Соловьева, Методы извлечения и определения различных форм серы в почвах и растениях, М., 1968. ⁸ И. Н. Антипов-Каратаев, В кн.: Мелиорация солонцов в СССР, М., Изд-во АН СССР, 1953. ⁹ В. А. Ковда, В сб.: Докл. симп. по содовому засолению почв, т. 14, Будапешт, 1965. ¹⁰ П. А. Керзум, С. И. Васильчикова и др., Докл. АН ТаджССР, т. 15, № 9, 54 (1972). ¹¹ Я. В. Пейве, Биохимия почв, М., Изд-во с.-х. лит., 1961.