

Д. С. ОРЛОВ

ХИМИЯ ПОЧВ

Допущено Министерством высшего и среднего специального образования СССР в качестве учебника для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности «Агрохимия и почвоведение»

ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКОВСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА
1985

Орлов Д. С. Химия почв: Учебник. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. — 376 с. ил.

В учебнике последовательно излагаются вопросы истории химии почв, ее использования в практике сельского хозяйства, химические свойства и состав главных типов почв, ведущие химические процессы и химические равновесия в почвах, фундаментальные законы ионообменной способности почв, формирования кислотности и щелочности, окислительно-восстановительных режимов. Изложены основы строения и формирования специфических гумусовых веществ и глинистых минералов. Рассматриваются прикладные проблемы химической мелиорации почв и охраны почв от техногенных нагрузок.

Рецензенты:

доктор географических наук С. В. Зонн;
кафедра почвоведения ТСХА
(зав. кафедрой академик ВАСХНИЛ Н. П. Панов)

Дмитрий Сергеевич Орлов
ХИМИЯ ПОЧВ

Зав. редакцией Н. М. Глазкова
Редактор Н. А. Жук
Переплет художника В. Б. Гордона
Художественный редактор М. Ф. Евстафиева
Технические редакторы Е. Д. Захарова, К. С. Чистякова
Корректоры Н. В. Картышева, С. Ф. Будаева

ИБ № 2118

Сдано в набор 20.11.84. Подписано в печать 10.11.85. Л-104458. Формат 70×100/16. Бумага тип. № 1. Гарнитура литературная. Высокая печать. Усл. печ. л. 30,55. Уч.-изд. л. 31,21. Тираж 4400 экз. Заказ 562. Цена 1 р. 40 к. Изд. № 3215

Ордена «Знак Почета» издательство Московского университета. 103009, Москва, ул. Герцена, 5/7. Типография ордена «Знак Почета» изд-ва МГУ. 119899, Москва, Ленинские горы

О 3802020000— 161 172—85
077(02)—85

© Издательство Московского университета, 1985 г.

Химия почвы является разделом почвоведения, изучающим химические основы почвообразования и плодородия почв. Химические свойства почв и показатели химического состояния почв используются почвоведом всех направлений, независимо от их узкой специализации, для решений вопросов генезиса, классификации почв, бонитировки почв, при разработке мелиоративных мероприятий и рекомендаций по химизации земледелия. В последние годы исключительно актуальной стала новая задача — разработка теоретических основ и методов охраны почв от химического загрязнения. Решение практически всех задач химии почв основывается на использовании законов почвоведения, современной теоретической химии и инструментальных экспрессных методов химического исследования и анализа почв.

В современной химии почв можно выделить четыре главных направления: учение о почвенной массе, химия почвообразовательных процессов, химические основы плодородия и аналитическая химия почв. Все эти направления освещены в настоящем учебнике, хотя из-за ограниченного объема многие положения обсуждаются только на отдельных примерах.

В двух первых главах дан краткий очерк истории химии почвы и рассмотрены фундаментальные понятия об элементном и фазовом составе почвы. В последующих главах обсуждаются роль и функции отдельных элементов и их соединений в формировании свойств почв и их генезисе. Химические элементы рассматриваются последовательно в соответствии с их положением в периодической системе Д. И. Менделеева. Специфические свойства почв, такие как ионообменная способность, почвенная кислотность, окислительно-восстановительный потенциал, гумусное состояние и др., обсуждаются после той группы химических элементов, которая играет наиболее важную роль в проявлении данного свойства. Такое расположение материала позволяет более четко выявить функции элементов каждой группы и связать их с общими химическими свойствами элементов.

Следует обратить внимание, что формы соединений химических элементов и химическая характеристика почв даются преимущественно на примере почв бореальных, суббореальных и некоторых субтропических поясов; почвы полярных и тропических поясов почти не затрагиваются, хотя общие закономерности химии почв могут быть распространены и на эти почвы.

В основу учебника положен курс лекций, который автор читает много лет на факультете почвоведения Московского университета. Настоящий учебник может быть также использован как учебное пособие

для студентов ряда специальностей географических и биологических факультетов университетов, почвенно-агрохимических факультетов сельскохозяйственных вузов, а также для аспирантов и слушателей ФПК.

Автор глубоко благодарит за ценные советы и замечания при подготовке рукописи профессора С. В. Зонна, профессора А. Д. Фокина, профессора В. И. Савича, профессора Т. А. Соколову, доцента Л. А. Воробьеву. Автор выражает благодарность сотрудникам кафедры химии почв факультета почвоведения МГУ, оказавшим неоценимую помощь при подготовке рукописи к печати: Я. М. Аммосовой, О. Н. Бирюковой, Г. И. Глебовой, Е. И. Горшковой, М. И. Зарубовой, Е. Ю. Милановскому, Г. В. Мотузовой, Н. Н. Осиповой, Н. И. Сухановой, а также студентам М. Вечерской и С. Орлову.

ГЛАВА 1

КРАТКИЙ ОЧЕРК ИСТОРИИ И ЗАДАЧИ ХИМИИ ПОЧВ

Знакомство с историей науки позволяет понять диалектику ее развития, оценить причины успехов и неудач, выявить движущие силы, ее связь с развитием общества в целом. Изучение прошлого необходимо для понимания настоящего; как отмечал В. И. Вернадский, именно в старом таятся и подготавливаются элементы нового, часто проявляющиеся сразу и внезапно. Ближайшую и дальние перспективы развития науки легче увидеть и, следовательно, легче ее правильно планировать, когда известны закономерности, определявшие движение науки в прошлом; сколько ошибок и ненужных повторений можно было бы избежать на той же основе.

Полная история химии почв еще не написана, и ниже освещены только главные этапы ее развития.

Развитие химии почв, как и многих наук, началось в глубоком прошлом. Первый этап — по сути предыстория химии почв — заключался в накоплении коллективного опыта, знаний об особенностях почв, их свойствах по мере развития сельскохозяйственного производства. Среди большого набора свойств почв, которые еще земледельцы древности различали и учитывали, отчетливо прослеживаются и те, которые в настоящее время мы называем химическими свойствами. В практике земледелия применялись и химические средства улучшения почв. Ведущий почвовед-историограф И. А. Крупеников приводит данные о том, что еще в начале II тыс. до н. э. в Ассирии, Вавилоне, Шумере применялись способы борьбы с вторичным засолением почв. Примерно в тот же период народы Центральной Америки использовали мергель, снижавший кислотность почвы. Засоленные почвы были хорошо известны земледельцам и философам античного Рима. П. Вергилий (70—19 гг. до н. э.) в знаменитой поэме о земледелии, садоводстве, скотоводстве и пчеловодстве «Георгики» писал: «Почва соленая есть, она называется «горькой». Нехороша для хлебов (она не смягчается вспашкой)», и даже описал способ определения солености почвы по вкусу водной вытяжки (цит. по Крупеникову, 1981). Древнегреческий ботаник Теофраст (примерно 372—287 гг. до н. э.) наряду с глинистыми, песчаными и т. п. выделяет также соленые почвы.

Хорошо известна была и способность почв поглощать и удерживать различные химические вещества, получившая впоследствии название поглотительной способности почв. Об опреснении морской воды после ее соприкосновения с почвой писал древнегреческий философ Аристотель (384—322 гг. до н. э.), а позже очень образно охарактеризовал

это явление в поэме «О природе вещей» римский философ-материалист Тит Лукреций Кар (99—55 гг. до н. э.):

«Влага морская становится сладкой и пресной по вкусу
Там, где сквозь толщу земли проникает она в водоемы,
Там под землей свои горькие части вода оставляет,
Так как последним легко зацепиться в неровности почвы».

Конечно, это описание выглядит сейчас несколько наивным, но если мысль Тита Лукреция Кара выразить современными терминами, то окажется, что она неплохо выражает существующие представления о механизме ионного обмена. Ионнообменная способность почв реально использовалась жителями северо-западной Африки для опреснения морской воды.

В земледельческой практике издавна различали кислые почвы и умели улучшать их качество. Мел, мергель и карбонатную глину в Англии использовали в качестве удобрений более 2000 лет назад, а первые документальные упоминания об известковании почв на Британских островах встречаются в «Естественной истории» римского писателя и натуралиста Плиния Старшего (24—79 гг.). Он описал шесть типов мергеля, использование которых должно соответствовать особенностям почвы. Песчаный мергель он рекомендует для влажных почв, «жирный» мергель — для сухих и упоминает о необходимости одновременного внесения навоза. Сохранились старые законы и арендные договоры XII—XIII вв., которые регламентируют условия добывания и применения мергеля в сельском хозяйстве Англии. Известкованию придавали значение и в других странах. Эдикт императора Италии Карла Лысого (824 г.) запрещал крестьянам отказываться возить мергель на поля (Крупенников, 1981).

В XV—XVI вв. начинают формироваться более определенные представления о химических свойствах почв, появляется сельскохозяйственная литература, в которой делаются попытки систематизации накопленных знаний и приводятся сведения о первых экспериментах по изучению химических свойств почв. В 1580 г. во Франции вышла книга Б. Палисси «Как находить и распознавать землю, называемую мергелем», в которой не только описаны разные типы мергелей и их месторождения, но приведены инструкции по разведке месторождений, добыче мергеля и внесения на поля. Заметный вклад в изучение почвы внес английский философ-материалист и государственный деятель Ф. Бэкон (1561—1626), которого К. Маркс назвал родоначальником английского материализма и всей опытной науки новейшего времени. Опираясь на народный опыт, Ф. Бэкон поставил специальные опыты и добился опреснения морской воды, пропустив ее через 20 сосудов с почвой. Как отмечает И. А. Крупенников, это было первое экспериментальное исследование поглотительной способности почв.

Развитие химии почв в XVIII—XIX вв.

Начало систематических исследований химических свойств почвы и составляющих ее веществ относится к XVIII в. Многие исследования конца XVIII — начала XIX в. оказали решающее влияние на ход дальнейшего развития науки. Главное значение имели исследования трех важнейших проблем: 1) почвенного гумуса; 2) поглотительной способности почв; 3) теории минерального питания растений.

В числе важнейших следует назвать работу Ф. Ахарда (1786), который действием раствора щелочи на почву и на торф получил темно-

бурый раствор. Прибавление к щелочному экстракту серной кислоты вызвало выпадение темного, почти черного, осадка. Это вещество позже получило название гуминовой кислоты, а способ ее выделения, использованный Ахардом, с некоторыми модификациями сохранился до наших дней. Десятью годами позже Л. Вокелен выделил аналогичное вещество из ствола старого вяза, из щелочного экстракта камеди, выделенной старым вязом. Т. Томсон в 1807 г. назвал это вещество ульмином (от *ulmus* — вяз).

Постановка экспериментальных работ по выделению и анализу специфических темноокрашенных органических веществ из почвы в той или иной мере была связана с гумусовой теорией питания растений, которую очень четко сформулировал шведский ученый И. Валлерниус в книге «Основы сельскохозяйственной химии» (1761). Он считал, что главным питательным веществом для растений является гумус, тогда как прочие составные части почвы только создают благоприятные условия для поглощения гумуса растениями. Эту теорию сформулировал и широко пропагандировал профессор Берлинского университета А. Тэер (1752—1828), но после исследований Ж. Б. Буссенго во Франции и Ю. Либиха в Германии возможность прямого усвоения растениями сложных органических веществ почвы была практически отвергнута агрохимиками, хотя в середине XX в. эта проблема вновь приобретает дискуссионный характер. Исследования 60—70-х гг. XX в. с применением гумусовых веществ, меченых ^{14}C , подтвердили возможность поступления высокомолекулярных гумусовых кислот в растения через корневые системы, хотя размеры такого поступления и его реальная роль в естественных или агробиоценозах остаются невыясненными.

Исследования Ахарда и его современников имели не только агрономическое, но и самостоятельное почвенно-химическое значение. Уже с начала XIX в. появляется целая серия экспериментальных исследований своеобразных, не известных в то время, органических соединений — гумусовых кислот, которые извлекали из почв или природных вод.

Подробные исследования состава, растворимости, взаимодействия гумусовых кислот с солями и аммиаком были выполнены И. Дёберейнером (1822), К. Шпренгелем (1826), И. Я. Берцелиусом (1833), а в период с 1840 до 1860 г. — Г. Мульдером и русским исследователем Р. Германом. Одновременно делаются попытки получения искусственных гуминовых кислот (Булле, Малагути и др.).

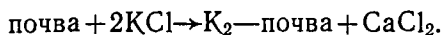
Следует подчеркнуть, что в XVIII и XIX вв. вопросы сельскохозяйственной химии, и химии почв в частности, находились в центре внимания многих великих химиков. В их числе был И. Я. Берцелиус, детально исследовавший свойства гумусовых кислот.

Йенс Якоб Берцелиус (1779—1848), великий шведский ученый, был одним из лучших химиков своего времени. Он был членом многих академий, в том числе иностранным членом Петербургской Академии наук. Берцелиус создал электрохимическую теорию химических соединений, с высокой точностью определил атомные веса около 50 элементов, подтвердил закон постоянных и кратных отношений, создал таблицу атомных масс, открыл ряд новых элементов, разработал новые методы анализа и оборудование для химических работ (промывалка, химические стаканы и др.). Им была создана номенклатура, предложены символы химических элементов и способы начертания химических формул, используемые с небольшими изменениями и до настоящего времени. Для химии почв наибольший интерес представляют его исследования минералов. Берцелиус впервые ввел термин «силикаты» для кремнийсодержащих минералов и установил, что соотношение окислов металлов и

кремния в силикатах различное и составляет 1:1, 1:2 и 1:3. Это позволило разделить силикаты на три большие группы. Разработанный им способ выражения состава минералов по числу входящих в них окислов не утратил своего значения и теперь. Второе важнейшее для почвоведения направление в работах Берцелиуса — изучение гумусовых кислот. Из природных вод он выделил два новых вещества и предложил для них названия «креновая» и «апокреновая» кислоты, а из разлагающейся древесины выделил гуминовую кислоту. В «Учебнике химии» (1839) Берцелиус отводит большой раздел химии гумусовых веществ. Он рассматривает процессы превращения растительных остатков в перегной, описывает свойства выделенных им гумусовых кислот и их соединений с калием, натрием, аммонием, барием, кальцием, магнием, глиноземом, марганцем, железом, свинцом, медью, ртутью, серебром. В современных учебниках химии важнейшему классу природных органических соединений — гумусовым кислотам — не уделяется, к сожалению, практически никакого внимания.

Второй важнейший этап в развитии экспериментальной химии почв связан с изучением явления катионообменной способности почв. Английский фермер Г. С. Томпсон установил, что если промывать колонку с почвой, к которой предварительно добавлен $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$, водой, то в вытекающем из колонки растворе появляется CaSO_4 . Результаты опытов были опубликованы в 1850 г. Одновременно Томпсон сообщил о своих опытах химику Королевского сельскохозяйственного общества Дж. Т. Уэю, который немедленно развернул экспериментальные исследования и в 1850 и 1852 гг. опубликовал полученные результаты. Уэй сделал следующие важнейшие выводы.

1. Катионы Na^+ , K^+ , NH_4^+ , добавленные к почве в виде солей сильных кислот, поглощаются почвой, и вместо них в растворе появляются эквивалентные количества кальциевых солей, т. е. происходит реакция, описываемая уравнением:



2. Катионы в виде гидроксидов или карбонатов поглощаются почвой полностью без вытеснения из почвы кальция или анионов.

3. Кальциевые соли сильных кислот (нитраты, хлориды и сульфаты) почвой не поглощаются.

4. Поглощение катионов осуществляется глинистыми частицами почвы, тогда как песок и органическое вещество не играют существенной роли.

5. Нагревание почвы или обработка ее кислотой нарушают способность почвы поглощать катионы.

6. Поглощение происходит очень быстро, практически мгновенно.

7. Увеличение концентрации добавленной соли повышает количество поглощенных почвой катионов.

8. Поглощение катионов происходит необратимо.

9. Почвы способны поглощать фосфаты.

Далеко не все выводы Уэя были впоследствии подтверждены; явно ошибочным было заключение о роли органического вещества, о неспособности почвы поглощать кальций. В реакциях обмена, очевидно, участвовали ионы водорода, что могло создать впечатление о полном поглощении карбонатов и гидроксидов без сопутствующей обменной реакции. Несмотря на это, основные положения остаются справедливыми и в наши дни, а выполненные Томпсоном и Уэем эксперименты послужили отправной точкой для развития нового научного направления, которое в настоящее время представлено не только учением о поглощении

тельной способности почвы, но и широким применением в различных отраслях науки и производства методов и технологических процессов с применением ионообменников. Значение работ Уэя для последующего развития науки оказалось столь большим, что профессор университета штата Кентукки (США) Г. Томас назвал его «отцом химии почв».

Открытие ионного обмена в почвах не сразу и далеко не полностью было оценено современниками. Даже такой опытный и эрудированный химик, как Ю. Либих, отказался признать эксперименты правильными, а затем потребовалось около 30 лет для того, чтобы сделать новый шаг в изучении закономерностей обмена. Только в период 1877—1888 гг. Ван Беммелен показал, что и другие катионы, кроме Ca^{2+} , могут быть вытеснены из почв растворами солей.

Якоб-Мартен ван Беммелен (1830—1911) — знаменитый голландский химик, один из основателей учения об адсорбции. Он провел обширные исследования химии природных тел, изучал почвы и природные воды. Особое значение в формировании поглотительной способности почв Беммелен придавал физическому состоянию почвенного мелкозема, опираясь на свойства коллоидных систем вообще. В почвах, по его мнению, содержатся коллоидные аморфные вещества, которые дают соединения переменного состава, не подчиняющиеся стехиометрическим законам. Такого рода соединения он назвал «адсорбционными соединениями». В качестве конкретных носителей поглотительной способности почв Беммелен указывал на цеолитоподобные силикаты, коллоидную кремнекислоту, гидроокиси железа, гумус, остатки организмов.

К началу XIX в. относится и развитие представлений о кислотно-основных свойствах почв. В 1813 г. вышла книга крупнейшего английского химика **Гемфри Дэви** (1778—1829), впоследствии президента Лондонского Королевского общества, «Основы сельскохозяйственной химии». В этой книге подчеркивалась особая роль извести, которая, по Дэви, растворяет твердый растительный материал и тем самым улучшает условия питания растений и способствует созданию хорошей структуры почвы. Он предложил метод определения карбоната кальция в почве путем обработки почвы кислотой и последующего определения в кислотной вытяжке кальция (методом осаждения) или по объему выделившейся двуокиси углерода. Американский исследователь Э. Руффин попытался применить метод Дэви к американским почвам и в результате специальных опытов пришел к выводу, что задача известкования заключается в нейтрализации почвенной кислотности. Книга Руффина «Этюды об известковых удобрениях» вышла в 1832 г., но только к началу XX в. были продолжены исследования почвенной кислотности.

Развитие третьего направления в химии почв — теории минерального питания растений — связано с именем Ю. Либиха. **Юстус фон Либих** (1803—1873) сыграл очень большую роль в развитии теоретической и экспериментальной химии почв. Интересы Либиха были весьма разносторонними; его часто относят к специалистам в области органической химии, и считается, что его вклад в развитие органической химии сравним лишь со значением работ Берцелиуса в неорганической химии. Вместе с тем трудно переоценить значение его работ для развития физиологической химии, биохимии и агрохимии. Либих провел многочисленные анализы растений и опыты по влиянию калийных и фосфатных солей на развитие культурных растений на песчаной почве. В книге «Органическая химия в приложении к земледелию и физиологии» 1840 он показал, что растения нуждаются не только в углероде, кислороде, водороде и азоте, но также в фосфоре, калии, кальции, сере,

магнии, железе и даже кремнии. Изучая вопросы агрохимии, Либих не ограничился только решением теоретических вопросов, но на основе расплавов карбоната калия и натрия приготовил искусственное удобрение. Первые фабричные удобрения, правда, оказались не эффективными. Было бы неверно, однако, сводить значение трудов Либиха в области агрономической химии только к проблеме минерального питания растений и внесения удобрений. Работы Либиха повлияли на последующее развитие проблем доступности элементов минерального питания растениям, их подвижности в почвах и, как следствие, проблемы химического равновесия минеральных компонентов в системе почва — почвенный раствор.

Работы по химии почв в России в XVIII—XIX вв.

В России уже к XV в. был накоплен большой народный опыт в оценке свойств почв, и в материалах XV—XVII вв. можно найти немало рекомендаций по органическим удобрениям; упоминаются такие почвы, как солончаки, соленые озера. Стоит сказать и о том, что в Древней Руси накопленные в области земледелия знания систематизировались и фиксировались. Известен, в частности, сельскохозяйственный календарь IV в. — глиняный кувшин, на поверхности которого пиктографическим способом нанесены основные этапы сельскохозяйственных работ и благоприятные для них погодные условия.

Быстрым развитием знаний о свойствах почв характеризуется Россия XVIII в., когда издаются сочинения М. И. Афонина, И. И. Комова, А. Т. Болотова, В. Н. Татищева, А. Н. Радищева и др. Особенная роль в изучении почв принадлежит, как известно, М. В. Ломоносову (1711—1765), который ввел в научную литературу термин «чернозем», используя его не только для обозначения определенных почв, но и как синоним термина «перегной». М. В. Ломоносов дал объяснение образованию перегноя и обрисовал условия его накопления; наряду с органическим веществом почв он уделял внимание солононакоплению в почвах и влиянию солей на плодородие. В 1755 г. был открыт Московский университет, созданный по замыслу и плану М. В. Ломоносова; видимо, не случайно начало почвенно-агрономических исследований в Московском университете датируется уже 1770 г. когда был организован первый курс «сельскохозяйственного домоводства», который читал профессор М. И. Афонин (1739—1810). М. И. Афонин немало внимания уделял химическим свойствам почв; он высказал представления о происхождении гумуса из остатков «трав и растений» под влиянием воды, атмосферного воздуха и населяющих почву живых организмов. Классифицируя «черноземы», он выделяет почвы с повышенной кислотностью и указывает, что зола сожженного торфа может служить хорошим удобрением.

В начале XIX в., практически одновременно с западноевропейскими исследователями, а зачастую и опережая их, в России развиваются взгляды на гумусовое и минеральное питание растений, начинаются экспериментальные работы по химии почв. В 1825 г. профессор Московского университета М. Г. Павлов (1793—1840) издает книгу «Земледельческая химия», а в 1837 г. выходит его «Курс сельского хозяйства».

Первые глубокие исследования химии гумуса принадлежат, видимо, московскому химику Р. Герману, который сделал значительный шаг вперед по сравнению со своими предшественниками и современниками Берцелиусом, Мульдером и др. Он внес важные усовершенствования в методику химического исследования почв, в частности заменил высушивание гумусовых веществ при 195°С, что вызывало их деструкцию, на

сушку при 100° С; для характеристики гумуса черноземных почв он использовал водную вытяжку («чернозем был настоен с перегнанной водой и потом пропущен через ситило» и вытяжку раствором углекислого натрия; кроме того, он определял содержание углерода в нерастворившемся остатке почвы. Эти приемы близки к современным методам изучения качественного состава гумуса. В числе теоретических выводов Германа следует отметить установление многообразия видов гумусовых веществ, что отвечает современным представлениям о групповом составе гумуса, и довольно стройную классификацию гумифицированных органических веществ, которая включала три обширных класса соединений: продукты гниения, продукты процесса углеобразования и продукты воздействия вулканического пепла на растительные остатки. Продукты гниения были подразделены на ряд групп, различающихся по растворимости в щелочах, минеральных кислотах и уксусной кислоте. Р. Герману принадлежит также идея о конституционной роли азота в гумусовых веществах, причем если Мюллер считал, что азот входит в состав гумусовых веществ только в аммонийной форме (т. е. образуется гуминовоокислый аммоний), то, по Герману, азот замещает кислород, образуя, следовательно, ковалентные связи. Особенность исследований Германа состояла еще и в практической направленности; он выяснил причины снижения плодородия длительно распахиваемых почв и установил, что содержание перегноя в пахотных черноземах по сравнению с целинными снижается на 17—25%. О приемах химической характеристики почв в этот период свидетельствует перечень анализов чернозема, выполненных Германом. Кроме изучения органического вещества он определял в черноземе содержание кремнезема, глинозема, окиси железа, извести, магнезии, воды и фосфорной кислоты.

Во второй половине XIX в. внимание к химическим свойствам и химической характеристике почв возрастает. Кафедра сельского хозяйства в Московском университете заменяется в 1863 г. кафедрой агрономической химии, которой с 1872 по 1890 г. заведовал профессор Н. Е. Лясковский. В этот период при кафедре была создана почвенно-химическая лаборатория. Идеи химии все больше проникают в описание генезиса и классификации почв.

Химические свойства почв широко использовал основоположник генетического почвоведения В. В. Докучаев для решения вопросов происхождения почв, закономерностей их географического распространения и правильного использования. В трудах В. В. Докучаева мы находим подробнейшие сведения о валовом химическом составе черноземов и других почв, включая данные о содержании органического вещества, K_2O , Na_2O , CaO , MgO , Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CO_2 , N , P_2O_5 , SO_3 . Оценено количество $NaCl$, $CaCO_3$. Анализы почв выполнялись, в частности, в Петровской земледельческой и лесной академии, а также в лаборатории Петербургского университета под руководством Д. И. Менделеева.

Необходимо подчеркнуть, что Д. И. Менделеев проявлял большой интерес к проблемам сельского хозяйства. Это выражалось не только в многочисленных и разнообразных химических анализах сельскохозяйственных объектов и постановке опытов, но и в критике концепции Мальтуса, а также в активной поддержке предложений В. В. Докучаева об открытии специальных кафедр почвоведения. Характерно, что в трудах Докучаева можно встретить десятки ссылок на результаты работ Менделеева. Много занимаясь химическими анализами почв, Менделеев указывал, что тщательный анализ почвы составляет очень сложную процедуру, при которой всегда можно ожидать разнообразных случайностей.

Для понимания свойств и генезиса почв во второй половине XIX в. уже становится недостаточным знание только валового химического состава почв, и В. В. Докучаев использует подразделение ряда элементов по формам их соединений в почвах, различая, например, кремнезем, растворимый в горячем растворе едкого натра, разлагаемый 33%-ной HF, и остаток (кварцевый песок), нерастворимый в HF.

В. В. Докучаев дал интереснейший анализ процесса гумификации как функции биоклиматических (экологических) условий, и сформированные им принципы лежат в основе современных представлений. Закономерности гумусообразования Докучаев рассматривает как средство для раскрытия генезиса чернозема и границ его распространения, исходя при этом из двух основных положений: условий произрастания растений как фактора накопления биомассы для гумификации, с одной стороны, и условий разложения (трансформации) органических остатков и закрепления гумуса в почве, с другой стороны. Очень четко эти положения сформулированы, например, в связи с выяснением причин отсутствия черноземов на песках: «... пески ... являются плохой почвой для растительности; следовательно, на почвах песчаных, при всех остальных одинаковых условиях растительности, всегда будет скопляться меньше гумуса, чем, например, на суглинках. Мало того, и тот гумус, который попал в песчаную породу, имеет сравнительно немного шансов, чтобы сохраниться там: во-первых, здесь гумусу не с чем соединяться, а во-вторых, благодаря пористости песков, он скорее сгорит на воздухе и даст конечные продукты гниения» (Докучаев. Избр. соч., 1949, т. 3, с. 103—104). Докучаев отмечает, что для накопления гумуса не столь важны видовые различия растений, сколько их масса, размеры годового прироста и условия перегнивания, причем как на воздухе, так и в самой почве. Отсутствие чернозема в северной части России, малогумусность северных почв он объясняет следующими причинами: меньшее количество растительных остатков, низкие температуры и избышек воды в почве при слабом доступе воздуха. При таких условиях конечные продукты гниения существенно отличаются от продуктов разложения органических остатков в черноземах. Опираясь на работы предшественников, Докучаев указывает, что при неблагоприятных условиях гниение приводит к образованию болотного газа и свободного азота, тогда как при доступе воздуха образуются благоприятные для растений азотная и угольная кислоты и аммиак. В южных и юго-восточных районах образованию чернозема (накоплению гумуса) препятствуют скудная растительность, недостаток влаги, особенный характер ее выпадения, избыток света и теплоты; в таких условиях растительные остатки окисляются на воздухе или разносятся суховеями. Эта очень четкая концепция лежит в основе последующих гипотез гумусообразования в зональном ряду почв, хотя новейшие работы и отличаются значительной конкретизацией и детализацией химических механизмов гумификации. Интересна и такая оценка Докучаевым природы гумуса: «Прежде всего здесь следует помнить, что перегной не есть какое-либо определенное тело, которое можно было бы выразить постоянной формулой; как известно, под гумусом разумеют смесь химически малоисследованных продуктов разложения организмов...» (Докучаев. Избр. соч., 1949, т. 3, с. 210).

Наряду с глубоким использованием химических показателей для характеристики почв и решением генетических проблем Докучаев четко сформулировал свои представления о принципах отбора проб для химического анализа. Изучая характер географического распространения чернозема, он, в частности, показал неоднородность почвенного по-

кровя как функцию рельефа — на вершинах холмов встречаются «почвы красноватые каменистые, редко — слабые следы чернозема», в низинках — чернозем толще нормального. В связи с этим он писал: «... можно сделать десятки анализов почв, собранных на черноземной полосе России, можно строить на них самые остроумные и логические выводы о черноземе и в практическом и теоретическом отношении, но все это может оказаться напрасной, бесцельной работой, так как данный образчик, может быть, ничего общего с нормальным черноземом и не имеет. Только анализ здорового организма, только признаки неискаленного животного, *только исследование нормально построенного и нормально залегающего чернозема могут и должны лечь в основу и их определения, и их классификации, и, наконец, их правильного утилизирования.* Сколько времени, труда и остроумия было бы сохранено, если бы исследователи чернозема не забывали этого простого правила!» (Докучаев. Избр. соч., 1949, т. 3, с. 99).

Несмотря на расширение химических знаний о почвах на протяжении XIX в. и на большой объем экспериментальных исследований, химия почв как самостоятельная дисциплина в этот период еще не сформировалась. Химические исследования почв выполнялись для решения генетических, классификационных или агрономических проблем, а собственно задачи химии почв, как правило, не ставились. Исключение составляют исследование катионного обмена и химии гумусовых веществ, о которых было сказано выше.

Только в конце XIX — начале XX в. химия почв приобретает черты, характерные для самостоятельной дисциплины, для особого раздела почвоведения. Это выражается прежде всего в тематике исследований, направленных на изучение химических свойств и строения составляющих компонентов почвы и на выявление законов, согласно которым протекают в почвах химические процессы. Необходимость дифференциации почвоведения и обособление отдельных разделов, в том числе химии почв, были, конечно, обусловлены внутренней логикой развития науки: большим объемом накопленных знаний, совершенствованием теории и методов исследования. Другой не менее, а, может быть, более важной причиной стала потребность в достаточно полной и теоретически обоснованной оценке химических свойств почв в связи с расширением сельскохозяйственного производства, освоением новых земель, внедрением в практику сельского хозяйства минеральных удобрений и средств химической мелиорации почв.

Экспериментальные исследования первой половины XX в.

В числе наиболее крупных направлений химии почв, разрабатывавшихся в начале XX в., следует назвать проблему почвенной кислотности, вопросы поглотительной способности почв, химии почвенных коллоидов, исследования почвенных растворов, химические и биохимические основы процесса гумификации. Отметим некоторые вехи развития этих проблем.

Начало систематических исследований природы почвенной кислотности обычно связывают с публикациями работ американского исследователя Т. П. Вейтча (1904) и японского ученого Г. Дайкухара (1914), показавших, что при взаимодействии кислой почвы с нейтральным раствором NaCl (или другой аналогичной соли) в раствор переходят ионы алюминия и их количество близко совпадает с титруемой кислотностью вытяжки. Сущность происходящей при этом реакции обсуждается и до настоящего времени. Были высказаны две противоположные гипотезы,

объясняющие природу обменной кислотности. Одна из них — гипотеза обменного водорода — объясняет кислотность присутствием способных к обмену ионов водорода, а появление в вытяжке Al^{3+} связывает с вторичной реакцией растворения некоторых соединений алюминия. Другая — гипотеза обменного алюминия, сущность которой в признании прямого вытеснения обменного Al^{3+} катионами раствора и вторичного подкисления равновесного раствора за счет гидролиза алюминиевых солей.

Сторонниками гипотезы обменного водорода в 30—50-е гг. были К. К. Гедройц, С. Н. Алешин, Н. П. Ремезов. Гипотезу обменного алюминия развивали А. В. Соколов, Х. Каппен, К. Маршалл и др. Фундаментальное исследование этой проблемы выполнил советский ученый В. А. Чернов. Его книга «О природе почвенной кислотности» (1947) определила направление дальнейших исследований, выполнявшихся в последующие годы учеными многих стран. В результате тонкого химического эксперимента В. А. Чернов установил, что в большинстве кислых почв преобладают обменные ионы Al^{3+} , тогда как обменные ионы H^+ характерны преимущественно для высокогумусированных и торфяных почв. Эта точка зрения, несмотря на продолжающуюся дискуссию, в настоящее время наиболее широко распространена.

Проблема почвенной кислотности разрабатывалась не только в теоретическом, но и в прикладном направлении. Большой вклад в практику регулирования кислотности сельскохозяйственных почв внес Д. Л. Аскинази — один из инициаторов работ по известкованию почв и автор первой в нашей стране инструкции по известкованию. Он, видимо, первым установил влияние рН на емкость поглощения и показал, что известкование влияет на фосфатный режим почвы.

Поглотительной способности почв были посвящены интереснейшие исследования А. Н. Сабанина (1847—1920). **Алексей Николаевич Сабанин** заведовал кафедрой агрономии Московского университета с 1890 по 1920 г.; он начал читать в 1906 г. самостоятельный курс почвоведения и в 1909 г. выпустил учебник, озаглавленный «Краткий курс почвоведения». Кафедра агрономии в 1922 г., уже после смерти А. Н. Сабанина, была разделена на кафедру почвоведения (с 1922 по 1953 г. кафедра заведовал профессор В. В. Геммерлинг) и кафедру агрохимии. Круг научных интересов Сабанина был очень широк. Он исследовал химический состав зерна, тепловые свойства почв, гуминовую кислоту. В 1908 г. он опубликовал статью о поглотительной способности почв, различая три типа поглощения: химическое, физическое и физико-химическое. Эта классификация впоследствии была развита К. К. Гедройцем. Немало сделал Сабанин для разработки методов исследования почв. Хорошо известны и используются до сих пор модификации предложенных им методов определения механического состава почв и содержания гумуса в почвах.

Дальнейшее развитие исследований в области изучения почвенных коллоидов и поглотительной способности почв должно быть по праву связано прежде всего с именем академика К. К. Гедройца.

Константин Каэтанович Гедройц (1872—1932) — выдающийся советский ученый, агрохимик, физико-химик, почвовед, создавший фундаментальные основы химии и химического анализа почв. Он окончил в 1897 г. Петербургский лесной институт, а в 1903 г. экстерном и Петербургский университет, получив разностороннее образование. Первую научную работу он выполнил под руководством крупного почвовед-химика П. С. Коссовича (1862—1915), заведовавшего кафедрой и химической лабораторией в Петербургском лесном институте. Эта работа

была посвящена электрическим методам определения влажности почв, температуры и концентрации почвенного раствора. Отличительной чертой научных исследований Гедройца было стремление познать почву с тем, чтобы управлять ее свойствами, добиваясь повышения плодородия и урожайности сельскохозяйственных культур.

Начиная с 1908 г. К. К. Гедройц опубликовал серию работ по вопросам коллоидной химии в почвоведении, а в 1922 г. вышла книга «Учение о поглотительной способности почв», определившая направление развития физикохимии почв и оказавшая большое влияние на мировую науку. В этой книге он обосновал стройную классификацию видов поглотительной способности, сформулировал и экспериментально подтвердил важнейшие закономерности поглощения веществ почвой. Многие из этих закономерностей вошли в число основных законов и понятий химии почв. В разработке и решении теоретических проблем химии почв Гедройц, как правило, исходит из практических задач. Так в 1911 г. он публикует статью «На каких почвах действует фосфорит. Почвы насыщенные и ненасыщенные основаниями», задача которой заключалась в том, чтобы выяснить на каких почвах и при каких их свойствах применение фосфоритов «будет давать положительный и экономически выгодный эффект». Решая эту практическую задачу, Гедройц не только вскрывает главное условие эффективности фосфоритов — ненасыщенность почв основаниями, но объясняет химический механизм эффективности и дает научно обоснованное определение ненасыщенности почв. Если ранее Раманн относил к абсорбтивно ненасыщенным почвы, имеющие кислую реакцию, то Гедройц кислую реакцию (по действию на индикаторы) считает лишь частным признаком и указывает, что основным признаком ненасыщенности почв надо считать способность таких почв освобождать из нейтральных растворов солей кислоты. Иными словами, как мы и понимаем в настоящее время, ненасыщенные основаниями почвы обладают потенциальной кислотностью. Анализ работ Гедройца показывает, что тесная связь с практикой позволяет ускорить решение теоретических проблем, способствует открытию новых закономерностей в природе.

Большой вклад внес Гедройц в решение задач оценки потребности почв в удобрениях, доступности растениям различных элементов, химической мелиорации почв. В 1925 г. он сформулировал принципы классификации почв, основанной на составе поглощенных катионов и особенностях почвенного поглощающего комплекса. Им была разработана физико-химическая гипотеза генезиса солонцов. Изучая действие обменных катионов на растения, он испытал не только традиционные макроэлементы — Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , H^+ , Al^{3+} , но и такие элементы как Pb, Cu, Cd, Ba, Sr, Co, Ni, Mn, Fe, которые теперь относят к группе микроэлементов. В частности, им было показано, что Cd при низких концентрациях вызывал повышение урожая овса (зерна и соломы), но повышение концентрации Cd снижало урожай, а при полном насыщении поглощающего комплекса кадмием овес или не всходил вовсе или всходы быстро погибали. Сходные результаты давало полное насыщение почвы и рядом других элементов. Этими работами Гедройца были заложены основы методологии изучения микроэлементов и нормирования тяжелых металлов в почвах, т. е. проблем, занявших одно из центральных мест в химии почв в 50—70-е гг.

Очень много сделал Гедройц для развития химического анализа почв. Еще в 1909 г. было опубликовано краткое руководство по химическому анализу почв, а в 1923 г. вышла книга «Химический анализ почвы», переиздававшаяся несколько раз и ставшая настольной в поч-

венных и агрохимических лабораториях. В те же годы издавались и другие руководства (например, в 1923 г. вышла книга В. И. Виноградова «Сельскохозяйственный анализ. Ч. 1. Анализ почв»), но книга и методы Гедройца вытеснили другие руководства. Это объясняется не только тем, что книга Гедройца была подготовлена на основе огромного личного лабораторного опыта автора и превосходного знания мировой литературы. В «Химическом анализе почвы» Гедройц дал стройную группировку методов анализа в связи с характером решаемых задач («Валовый анализ почвы», «Исследование почвенного поглощающего комплекса», «Солянокислые вытяжки», «Водные вытяжки» и т. д.), раскрыл влияние условий определения на результаты анализа, изложил именно те методы, которые были в первую очередь необходимы для агрохимических и почвенно-генетических исследований. Благодаря этой книге стало возможным проводить химический анализ почвы в любых лабораториях, причем пользуясь одинаковыми или сопоставимыми приемами. Это существенно расширило химические исследования в почвоведении. И хотя в современных лабораториях в большинстве применяются иные, более совершенные, методы анализа (иначе и быть не может, ибо после последнего прижизненного издания книги прошло уже более 50 лет), но до сих пор к «Химическому анализу почвы» К. К. Гедройца постоянно обращаются почвоведы.

Избранный в 1929 г. действительным членом АН СССР К. К. Гедройц стал директором Почвенного института. Научное значение трудов Гедройца и его международный авторитет были столь велики, что он был избран президентом Международной ассоциации почвоведов, его книги переводятся на немецкий язык. Высокой оценкой его вклада в науку явилось и учреждение специальной «Золотой медали имени Гедройца», которую Президиум ВАСХНИЛ один раз в 3 года присуждает ученым за выдающиеся работы в области агрохимии. Этой медалью были награждены крупный агрохимик академик ВАСХНИЛ Н. С. Авдонин, крупнейший специалист в области физикохимии и минералогии почв профессор Н. И. Горбунов и другие ученые.

В первые десятилетия XX в. большой вклад в теорию коллоидной химии почв и ионного обмена внесли швейцарский ученый Г. Вигнер (1883—1935) и шведский ученый С. Э. Маттсон (1886—1945). В 1912 г. Вигнер публикует первую статью по ионному обмену в почвах и с этого времени почти полностью занимается только свойствами коллоидных систем почвы и закономерностями обмена катионов. Для объяснения ионного обмена Вигнер использует представление о строении коллоидной мицеллы как шарового конденсатора с двумя ионными оболочками, содержащими ионы противоположного заряда (двойной электрический слой). Он развивает идею об экстрамицеллярном и интрамицеллярном ионном обмене, исследует суспензионный эффект (эффект Вигнера), дает математический анализ процессов коагуляции почвенных коллоидов. Среди работ Вигнера следует особо выделить исследования химизма влияния почв на цемент и бетон, выполненные в связи с многочисленными фактами разрушения цементных и бетонных труб и других технических сооружений, соприкасающихся с почвой. Вигнер доказал, что эти разрушения в природных почвах влажного климата обусловлены наличием в почвах ионов H^+ , Mg^{2+} и SO_4^{2-} ; разрушение цементных дренажных труб происходит при кислой реакции среды (pH ниже 6,0), высокой обменной кислотности и при содержании в почве более 0,2% SO_3 и более 2% MgO , переходящих в горячую солянокислую вытяжку. Тем самым были заложены важные разделы прикладного почвоведения, изучающего химическую агрессивность почв.

В основе работ С. Э. Маттсона лежит воззрение на почвенный коллоидный комплекс как на амфотерный электролит (амфолитоид); как считал Маттсон, этот подход позволяет удовлетворительно объяснить «два типа выветривания, приводящие к образованию почв подзолистого и латеритного типа».

Взгляды Вигнера и Маттсона существенно повлияли на развитие химии почв и долгое время были господствующими в вопросах коллоидной химии и катионного обмена в почвах. Избранные труды этих выдающихся ученых были переведены и изданы на русском языке.

1930—1940-е гг. характеризуются интенсивными поисками уравнений, описывающих закономерности обмена катионов в почвах. Большой вклад в решение этой проблемы внесли советские ученые Е. Н. Гапон, И. Н. Антипов-Каратаев, Б. П. Никольский.

Евгений Никитич Гапон (1904—1950) — крупнейший специалист в области физикохимии почв. После окончания Харьковского института народного хозяйства он заведовал кафедрой общей химии медицинского института, а в 1930 г. был избран заведующим кафедрой физической химии ТСХА. Им выполнены оригинальные работы по фиксации атмосферного азота, строению почвенных коллоидов. Наибольшую известность получили работы по изучению закономерностей ионного обмена. Е. Н. Гапон дал объяснение нелинейного характера изотерм катионного обмена в почвах и предложил уравнение (уравнение Гапона), широко используемое исследователями всех стран мира. Немало сделал Гапон и для разработки теории ионообменной хроматографии.

Термодинамически обоснованное уравнение катионного обмена в почвах предлагает в 30-е гг. Б. П. Никольский. Решение задач ионного обмена, как и других химических равновесий в почвах, базируется уже не на величинах концентраций, а на величинах активностей ионов и солей. Этому способствовало создание ионселективных электродов для прямого экспериментального измерения активностей катионов в почвах и почвенных суспензиях. Стеклообразные электроды для измерения активностей водородных ионов были широко известны почвоводам. Никольский разрабатывает общую теорию стеклянного электрода и показывает условия его применимости для измерения активностей ионов Na^+ . В период 1939—1948 гг. американец К. Маршалл разрабатывает глинистые мембранные электроды, приготовленные на основе бентонитовых мембран, насыщенных катионами одного рода. Однако эти электроды не были достаточно селективны и не вошли в практику почвенно-химических исследований. Только ионселективные стеклянные электроды, а позже пленочные мембранные электроды позволили перейти к измерениям активностей катионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , других катионов и анионов в лабораторных экспериментах и к наблюдениям за их динамикой в полевых условиях.

Многие проблемы физикохимии почв разрабатывает в те же годы И. Н. Антипов-Каратаев.

Иван Николаевич Антипов-Каратаев (1888—1965) — выдающийся исследователь в области химии и физикохимии почв, один из основоположников учения о химической мелиорации солонцов. Он оценил вклад адсорбционных и хемосорбционных явлений в реакциях взаимодействия катионов с почвенным поглощающим комплексом. Кроме катионов щелочных и щелочно-земельных металлов он изучал и поведение катионов таких элементов, как Hg, Cu, Pb, и установил для последних элементов, в отличие от щелочей и щелочных земель, характерное хемосорбционное поглощение соответствующих гидроксидов или основных солей.

И. Н. Антипов-Каратаев разработал методы электродиализа и электролиза почв, сорбции газов и паров почвами, предложил оригинальную методику изучения адсорбционных явлений в динамических условиях. С его именем связано совершенствование методов выделения почвенного раствора, рентгеноструктурного и термического анализа почв.

Исследования пептизации и коагуляции почвенных коллоидов, их перезарядки, ионного обмена привели Антипова-Каратаева к решению вопросов теории структурообразования и основ создания агрономически ценной структуры. Важное значение имели многолетние исследования солонцовых почв. Были разработаны теоретические основы происхождения и географического распространения солонцов в СССР, вопросы их диагностики и классификации, практические приемы мелиорации солонцовых почв в богарных и орошаемых условиях. Итогом этих работ явилась монография «Мелиорация солонцов в СССР» (М., 1953), научная редакция которой и первая часть принадлежит И. Н. Антипову-Каратаеву.

В 30-х гг. начинает развиваться учение об окислительно-восстановительных процессах в почвах. Первые экспериментальные работы в этом направлении выполнил Н. П. Ремезов, который в 1929—1930 гг. опубликовал две статьи об измерении и динамике окислительных потенциалов почвы. **Нил Петрович Ремезов** (1899—1961) был разносторонним и очень одаренным ученым. Его перу принадлежат более 100 печатных работ, в том числе по вопросам генезиса почв и биологического круговорота элементов. Его исследования биологического круговорота элементов получили признание мировой научной общественности и именно Ремезовым были созданы научные основы этого нового направления в почвоведении. Первые работы его были посвящены вопросам химии почв. Он изучал кислотность почв, буферность (им предложен метод определения кислотнo-основной буферности почв), известкование и окислительно-восстановительные свойства почв, состав органического вещества и обменных катионов в почвах СССР. Интерес к химии почв Н. П. Ремезов сохранил до конца жизни. В 1955 г. он издал «Описание новых методов анализа почв» как дополнение к «Химическому анализу почв» К. К. Гедройца. В 1957 г. вышла монография Ремезова «Почвенные коллоиды и поглощательная способность почв», до сих пор остающаяся крупным обобщением этой проблемы. Много сделал он и для пропаганды новейших достижений физикохимии почв и их внедрения в отечественную науку. И хотя, говоря о вкладе Ремезова в науку, чаще оценивают его роль в развитии лесного почвоведения, мы вправе считать его одним из крупнейших почвоведов-химиков и физикохимиков.

Начатые Н. П. Ремезовым исследования окислительно-восстановительных процессов в почвах приобретают в последующие десятилетия особенно широкий размах в связи с развитием орошения, осушительных мелиораций, исследования затопляемых рисовых почв и почв полей орошения. Разрабатываются два главных аспекта проблемы. Первый из них — типизация окислительно-восстановительных режимов, их влияние на свойства почв и роль восстановительных условий в развитии элювиально-глеевого процесса. Основополагающие теоретические решения в этом направлении были созданы профессором ТСХА И. С. Кауричевым и его учениками на основе полевых и экспериментальных работ, выполнявшихся с 1947 г. по настоящее время. И. С. Кауричевым была разработана группировка почв по окислительно-восстановительному режиму и сформулирована концепция элювиально-глеевого процесса как основы формирования ряда почв.

Второй аспект проблемы связан с изучением влияния окислительно-восстановительных условий на состояние и трансформацию соединений химических элементов с переменной валентностью в почвах. Советские и зарубежные ученые — Г. Брюммер, С. В. Зонн, Ф. Поннамперума, У. Патрик, Д. Маклеод, И. П. Сердобольский, У. Линдсей и др. — установили параметры зависимости между окислительным потенциалом почв и окислительным состоянием элементов, определили граничные условия существования конкретных форм соединений и типы реакций, по которым осуществляется изменение форм соединений элементов при смене окислительного потенциала. Этими исследованиями был охвачен большой набор элементов: Мп, Fe, S, N, Cu, Cr, Se, а также соединения фосфора и органические вещества. Результаты проведенных исследований позволили поставить на повестку дня задачу направленного регулирования окислительных условий в почвах средствами химизации и агротехники. Результаты исследований отечественных и зарубежных ученых до 1980 г. были обобщены в монографии И. С. Кауричева и Д. С. Орлова «Окислительно-восстановительные процессы и их роль в генезисе и плодородии почв» (1982).

Наряду с проблемами физикохимии почв в первой половине XX в. интенсивно разрабатываются вопросы химии и биохимии органического вещества почв. Эти исследования ведутся широким фронтом и по различным направлениям. Американские ученые О. Шрейнер и Е. Шори в 1908—1930 гг. идентифицировали в составе почвенного гумуса большой набор индивидуальных органических соединений, в том числе различные углеводы, органические кислоты, альдегиды, жиры и представители других классов веществ. Всего ими было найдено более 40 различных соединений. Эти работы продемонстрировали сложность состава органического вещества почв и необходимость разработки методов фракционирования почвенного гумуса в целях более глубокого понимания его свойств и происхождения. Аналогичный вывод по отношению к специфическим гумусовым веществам сделал Р. Герман.

Второе направление было связано с изучением коллоидно-химических свойств гумусовых веществ, наиболее ярким представителем которого был С. Оден. Он использовал метод потенциометрического титрования для оценки кислотных свойств гуминовой кислоты и на основе результатов кондуктометрического титрования пришел к выводу, что гуминовая кислота является трех- или четырехосновной кислотой. Эти работы Одена были выполнены в 1912—1919 гг. Лишь немного позже, в начале 20-х гг., профессор Московского университета В. В. Геммерлинг выдвигает оригинальную гипотезу о полидисперсности гумусовых веществ, представленных коллоидными формами, и объясняет неодинаковую окраску гуминовых кислот, выделенных из различных почв, степенью их дисперсности. Идеи В. В. Геммерлинга были экспериментально подтверждены уже в 50—60-е гг., и, в частности, была установлена зависимость окраски (коэффициентов экстинкции) гуминовых кислот от их молекулярных масс. В первой четверти XX в. формулируются также теоретические представления и выполняются экспериментальные исследования по происхождению гумусовых веществ. Экспериментальный синтез гуминовых кислот путем взаимодействия аминокислот с углеводами пытаются осуществить в 1912—1917 гг. Л. Майард (реакция меланинообразования). Модельные опыты по гумификации различных растительных остатков в 1914—1916 гг. выполняет А. Г. Трусов. Несколько позже результаты оригинальных исследований строения и свойств гумусовых веществ публикует А. А. Шмук. К числу важнейших итогов его работ относится экспериментальное доказательство при-

сутствия в гуминовых кислотах карбоксильных групп (по реакции этерификации этанолом) и фенольных групп (по реакции взаимодействия с хлористым бензоилом — образование сложных эфиров бензойной кислоты). А. А. Шмук сформулировал концепцию о конституционной роли азота в гуминовых кислотах и определил формы соединений азота в гумусовых веществах. В 1924 г. Шмук в продуктах сплавления гуминовой кислоты с КОН нашел ароматические соединения; надо сказать, что Е. П. Троицкий, будущий профессор и заведующий первой кафедрой химии почв Московского университета, а тогда молодой ученик профессора А. Н. Сабанина, еще в 1915 г. из продуктов окисления гуминовой кислоты выделил терефталевую кислоту. Ароматические продукты окисления гуминовых кислот Ф. Фишер и Г. Шрадер идентифицировали позже, только в 1921 г. В результате этих исследований было доказано присутствие в молекуле гуминовых кислот циклических бензойдных структур, что дало основание в последующем говорить об ароматической природе гумусовых кислот.

Дальнейшее, очень интенсивное развитие проблемы почвенного гумуса в 40—50-е гг. XX в. до нашего времени проходит под влиянием работ академика И. В. Тюрина и его учеников.

Иван Владимирович Тюрин (1892—1962) — крупнейший советский почвовед-генетик и почвовед-химик. Он создал стройную систему взглядов на органическое вещество почв, рассматривая гумус как группу высокомолекулярных веществ специфической природы, образование которых обязано биологическим процессам. Им разработаны методы определения органических соединений углерода и азота в почвах; определение содержания гумуса по И. В. Тюрину является в настоящее время основным методом и принято во всех лабораториях. Исследование гумуса почв Тюрин тесно связывает с практическими задачами земледелия. Им сформулированы важнейшие принципы использования азотного фонда почвы, поставлена задача создания бездефицитного азотного баланса пахотных почв. Наряду с химическими проблемами он решал многие генетические проблемы. В 1927 г. к I конгрессу Международного общества почвоведов в Вашингтоне Тюрин подготовил обзор «Успехи русской науки в области химии почв». Выдающаяся роль Тюрина в генезисе и химии почв получила высокую оценку. В 1946 г. он избран членом-корреспондентом, а в 1953 г. — академиком АН СССР. С 1949 г. и до конца жизни И. В. Тюрин был директором Почвенного института им. В. В. Докучаева, президентом Всесоюзного общества почвоведов. В монографии «Органическое вещество почв и его роль в почвообразовании и плодородии» (1937) он обобщил материалы по источникам органического вещества почв и процессам гумификации.

И. В. Тюрин и его ученики создали учение о групповом и фракционном составе гумуса, впервые раскрывшее качественные особенности почвенного гумуса. Согласно этому учению главными компонентами почвенного гумуса, отражающими зонально-генетические условия и особенности гумификации, являются специфические гумусовые вещества: гуминовые кислоты, фульвокислоты и гумин. Эта концепция оказалась весьма плодотворной и позволила выявить закономерности изменения состава гумуса по типам почв. Ранние попытки выявить качественные особенности гумуса различных типов почв по содержанию в них неспецифических соединений не были успешными, тогда как метод Тюрина позволил установить общую закономерность изменения соотношения количества гуминовых кислот и фульвокислот ($C_{гк} : C_{фк}$) как функции факторов почвообразования. Это позволило использовать величину $C_{гк} : C_{фк}$ как диагностический и классификационный признак почв.

В 40—50-е гг. в исследованиях почвенного гумуса складываются три основных направления: эколого-биохимическое, структурно-аналитическое и синтетическое.

Синтетическое направление характеризуется поиском путей синтеза гуминовых кислот из простых мономерных соединений: фенолов, хинонов, моносахаров, аминокислот. Такие опыты проводятся во многих странах; наиболее яркий представитель этого направления — В. Фляйг (ФРГ), которому удалось выявить некоторые механизмы окисления и поликонденсации фенолов и аминокислот с образованием темноокрашенных гуминоподобных веществ. Аналогичные опыты проводились в СССР и других странах.

Структурно-аналитическое направление характеризуется углубленными исследованиями состава и строения выделенных из почв препаратов гумусовых кислот. В этих исследованиях установлен элементный состав гуминовых кислот и фульвокислот, функциональные группы, состав продуктов деструкции, молекулярные параметры (включая молекулярные массы). На основе полученных данных были предложены схемы строения гумусовых кислот. В нашей стране большой вклад в развитие этого направления внесли А. А. Шмук, С. С. Драгунов, В. И. Касаточкин, Т. А. Кухаренко, Л. Н. Александрова. Аналогичные исследования за рубежом выполняли В. Фляйг, Г. Бейтельшпахер (ФРГ), Г. Фельбек, В. Форсит (США), М. Шнитцер (Канада), Т. Хаяси, Т. Нагаи, К. Кумада (Япония) и др. В многочисленных экспериментальных работах этого направления широко используются наиболее совершенная аппаратура и новейшие методы исследования.

Наибольшими успехами характеризуется эколого-биохимическое направление (И. В. Тюрин, М. М. Кононова, В. В. Пономарева, Л. Н. Александрова), рассматривающее реальные процессы трансформации органических остатков и гумусовых веществ в ходе почвообразования и использующее с этой целью все достижения химии почв. К числу наиболее важных достижений эколого-биохимических исследований следует отнести две гипотезы формирования гуминовых кислот, предложенные М. М. Кононовой и Л. Н. Александровой. Эти гипотезы получили признание в нашей стране и за рубежом и лежат в основе современных представлений о путях и механизмах превращения неспецифических органических соединений в специфические гумусовые вещества.

Успехи изучения органического вещества почв в период после 1940 г. связаны с именами трех замечательных ученых, энтузиастов науки, обладавших не только талантом и даром научного предвидения, но и замечательным педагогическим и организаторским мастерством, — М. М. Кононовой, В. В. Пономаревой и Л. Н. Александровой.

Мария Михайловна Кононова (1898—1979) — крупнейшей исследователь органического вещества почв. Основные итоги работ М. М. Кононовой были изложены в монографиях «Проблема почвенного гумуса и современные задачи его изучения» (1951) и «Органическое вещество почвы. Его природа, свойства и методы изучения» (1963). М. М. Кононовой была создана стройная схема процесса гумификации, основанная на представлениях о реакции конденсации хинонов и аминокислот. Схема включает первоначальные этапы превращений исходных растительных остатков под влиянием животных и микроорганизмов. Взгляды Кононовой оказали большое влияние на развитие проблемы в 50—70-х гг. и получили признание практически во всех странах мира. Характерной особенностью исследований Кононовой было применение новых методов для решения проблем географических закономер-

ностей и биохимии гумусообразования. Книги М. М. Кононовой были удостоены Государственной премии, переведены на ряд языков и изданы в Англии, ГДР, Польше, Японии, КНР.

Вера Владимировна Пономарева (1908—1978) создала основы учения о связи содержания, состава и свойств гумуса различных типов почв с их генезисом и плодородием. Ею изучены процессы формирования гумусного профиля главнейших типов почв: черноземов, каштановых, серых лесных, бурых лесных, подзолов и других почв. На основе развития биохимических представлений о сущности почвообразования Пономарева выдвинула оригинальную концепцию теории подзолообразовательного процесса. Очень велико значение методических работ Пономаревой; ею созданы новые методы исследования группового и фракционного состава гумуса, широко используемые всеми исследователями органического вещества почв в нашей стране и за рубежом.

Людмила Николаевна Александрова (1908—1983) выполнила фундаментальные исследования по механизмам органо-минеральных взаимодействий. Она разработала теорию взаимодействия гумусовых веществ с катионами металлов, гидроксидами и слоистыми алюмосиликатами, а на этой основе создала классификацию органо-минеральных производных гумусовых кислот. Изучение закрепления гумусовых веществ в почве привело Л. Н. Александрову к выводу о необходимости систематического обогащения дерново-подзолистых почв органическим веществом. В 1966 г. Александрова сформулировала основы новой гипотезы процесса гумификации, согласно которой этапами этого процесса являются окислительное кислотообразование, формирование азотистой части молекулы, фракционирование и дальнейшая трансформация новообразованных гумусовых кислот. Итогом ее многолетних теоретических и экспериментальных исследований стала монография «Органическое вещество почвы и процессы его трансформации» (1980).

В первой половине XX в. были установлены основные положения химии почв. Подробно изучен химический состав главных типов почв, состав их илистых фракций, установлено кристаллическое строение минералов тонкодисперсных фракций и определен минералогический состав почв. Выявлены важнейшие закономерности катионного обмена, поглощения фосфатов почвами, вскрыта природа и формы проявления почвенной кислотности, изучен состав почвенных растворов. Охарактеризованы закономерности гумификации, выявлена качественная неоднородность гумуса различных типов почв, вскрыты важнейшие элементы строения гуминовых кислот. Наконец, что очень важно, создана система методов химического анализа и химической характеристики почв.

В кратком очерке нет возможности даже перечислить все наиболее важные работы, выполненные в этот период; проблемы химии почв разрабатываются не только химиками, но также специалистами в области генезиса почв, географии, агрохимии и агрономии. Но приведенные примеры в достаточной мере обрисовывают характер исследований, выполнявшихся в рассмотренный период.

О том, насколько быстро развивается в этот период химия почв в СССР можно судить по данным И. В. Тюрина (1927): за 80 дореволюционных лет (начиная с работ Р. Германа) в России было опубликовано всего 80 почвенно-химических работ; за первые 10 лет Советской власти было опубликовано уже 55—60 печатных работ, а к 20-летию Октябрьской революции, по данным И. Н. Антипова-Каратаева, вопросам химии почв было посвящено более 500 работ. Столь быстрое развитие химических исследований в почвоведении было обусловлено запросами планового сельского хозяйства, задачами освоения новых зе-

мель и повышения почвенного плодородия. С этой целью в СССР были созданы специальные химические и физико-химические почвенные лаборатории в системе АН СССР и ВАСХНИЛ. О повышении роли химии почв в решении важнейших практических задач сельскохозяйственного производства говорят публикации таких работ, как статьи А. Н. Соколовского «Задачи производственных анализов почв» (1932), И. В. Тюрина «Программы анализов при почвенных исследованиях, выполняемых с производственными целями» (1933), А. Т. Кирсанова «Развитие в СССР химических методов характеристики плодородия почв в целях химизации» (1937).

Многие теоретические разработки находят широкое применение в практике социалистического сельского хозяйства, например рекомендации по известкованию кислых почв, гипсованию солонцов и другие приемы химической мелиорации. Химическая характеристика почв все шире используется для оценки их плодородия и разработки рациональных приемов применения минеральных и органических удобрений. Методы и законы химии почв служат основой для классификации почв, теории их генезиса, для разработки проектов орошения и осушения почв, промывок засоленных почв.

В период 30—40 гг. происходит становление химии почв как самостоятельного раздела почвоведения. В это время создаются учебные курсы и учебные пособия по химии почв. Первый университетский курс химии почв начал читать в 1935 г. профессор Московского университета Е. П. Троицкий. Химия почв, как часть курса агрохимии, читалась и в сельскохозяйственных институтах. Курс химии почв в Пермском сельскохозяйственном институте в 1926—1931 гг. читал профессор А. Ф. Тюлин, а в 1932—1934 гг. — А. Е. Возбуждая, на основе этого курса А. Е. Возбуждой было создано первое учебное пособие «Химия почвы» (1935), выдержавшее несколько изданий.

Дальнейшее развитие химии почв шло как путем углубления знаний в области ставших уже традиционными проблем, так и путем развития новых направлений. Для этого периода характерно особо быстрое внедрение в почвоведение новейших технических средств, новых приборов и методов. В то же время происходит быстрое проникновение в химию почв идей и принципов других наук, особенно органической и физической химии. В почвоведении начинают систематически использоваться термодинамические подходы; математические методы постепенно становятся обычным средством решения почвенно-химических задач. Широко применяются теоретические основы и методы химии высокомолекулярных соединений и биохимии.

В числе новых проблем, быстрое развитие которых происходит в конце 40-х — начале 50-х гг., следует упомянуть проблему микроэлементов. Необходимость изучения микроэлементов возникла в связи с тем, что была установлена их необходимость, а зачастую и незаменимость во многих жизненно важных физиологических процессах. Недостаток микроэлементов замедляет рост и развитие, вызывает многие болезни растений, животных и человека. Практически единственным источником большинства микроэлементов для живых организмов служит почва. Постановка микроэлементной проблемы в СССР связана главным образом с именами академиков В. И. Вернадского и А. П. Виноградова, определенное внимание микроэлементам уделяя К. К. Гедройц. В 1957 г. вышла книга А. П. Виноградова «Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах»; в том же году состоялось I Межвузовское совещание по микроэлементам в почвах СССР, которое наметило перспективный план совместных исследований различных

вузов страны. Большой вклад в микроэлементную проблему внес академик Я. В. Пейве.

Ян Вольдемарович Пейве (1906—1976) — один из основоположников нового направления в советском почвоведении: биохимии микроэлементов. Еще в 30-е гг. он исследует роль бора, меди и других микроэлементов в повышении урожайности льна. Особенно активно эта проблема разрабатывается в период 1946—1958 гг. в созданной им лаборатории биохимии почв и микроэлементов (ЛатвССР). Я. В. Пейве связывает содержание и распределение микроэлементов в почвах с процессами почвообразования и химическими особенностями самих элементов, выявляет основные закономерности, управляющие состоянием микроэлементов в почвах. Основные итоги работы были изложены им в монографии «Биохимия почв» (1961). Я. В. Пейве разработал также новые методы определения в почве подвижных соединений калия, алюминия, гумусовых веществ, методы определения микроэлементов.

Советские и зарубежные ученые определили необходимые для растений уровни содержания микроэлементов, распределение ряда элементов по формам соединений, закономерности их миграции и аккумуляции в почвенном профиле. Для ряда регионов СССР были составлены картограммы валового содержания микроэлементов в почвах и подвижных форм соединений. Развивая учение академика В. И. Вернадского, член-корреспондент ВАСХНИЛ В. В. Ковальский разработал принципы и схемы биогеохимического районирования и выделил на территории СССР биогеохимические провинции с избыточным или недостаточным содержанием микроэлементов.

Успехи в изучении микроэлементов были в значительной мере обусловлены широким внедрением в почвоведение быстрых инструментальных методов анализа. Совершенствование техники исследований начинается еще в 40-е гг., и оно быстро нарастает в 50—60-е гг.

Массовый аналитический материал, необходимый для решения микроэлементной проблемы, а также для внедрения в почвоведение математических методов, оказалось возможным получить только с помощью таких методов, как полярография, спектрофотометрия, эмиссионный спектральный анализ, атомно-абсорбционный анализ, рентгенофлуоресцентный анализ, дифрактометрия, ионометрия и т. п.

Бурное развитие промышленности, транспорта, широкое применение удобрений и ядохимикатов поставили перед химией почв еще одну задачу, которая становится особенно острой в 60—70-е гг. Это проблема химического техногенного загрязнения окружающей среды, в том числе и почв. К числу загрязняющих веществ относятся продукты сгорания различных видов топлива, атмосферные выбросы промышленных предприятий, промышленные и бытовые стоки, вынос и смыв компонентов минеральных удобрений и некоторые другие. В настоящее время решаются вопросы о допустимых уровнях загрязнения почв в различных регионах страны, трансформации и закреплении в почвах химических веществ техногенного происхождения, податливости почв к загрязнению, влиянии техногенных веществ на растительный покров. Ведется поиск путей предотвращения вредного влияния загрязняющих веществ на урожай и качество растительной продукции. Большой вклад в решение этой проблемы внесли ученые Московского университета (Г. В. Добровольский, Н. Г. Зырин, М. А. Глазовская, Ф. А. Тихомиров).

Актуальной стала задача почвенно-химического мониторинга.

Современная химия почвы призвана решать задачи, связанные с происхождением, свойствами и использованием почв. Поэтому в качестве наиболее общего ее определения можно дать следующее: *химия почвы — это раздел почвоведения, изучающий химические основы почвообразования и плодородия почв*. Основой для решения этих вопросов служит исследование состава, свойств почв и протекающих в почвах процессов на ионно-молекулярном и коллоидном уровнях.

Согласно определению, предметом изучения химии почв является особое естественно-историческое тело — почва. Химия почв, как и почвоведение в целом, использует сравнительно-географический и профильно-генетический методы, но не располагает особыми методами, позволяющими качественно отграничить химию почв от других разделов почвоведения. Разработаны методы и показатели, характеризующие специфические свойства почв. К их числу можно отнести показатели поглощательной способности почв, групповой состав гумуса, профильное распределение элементов, распределение элементов по группам подвижности и доступности растениям, нитрификационная способность почв, но все же эти методы не выводят химию почв за рамки почвоведения.

Неверно было бы рассматривать химию почв и как раздел химии, поскольку ее главное целевое назначение — решение почвенных задач. Правильное решение вопроса о месте химии почв в системе наук имеет важное методологическое значение, так как оно определяет пути развития химии почв, ее роль в решении народнохозяйственных задач.

Современную химию почв можно подразделить на четыре главных направления: химия почвенной массы, химия почвенных процессов, химические основы почвенного плодородия, аналитическая химия почв (табл. 1).

В каждом из перечисленных направлений можно выделить ряд подразделов; иногда химию почв сводят к первому (химия почвенной массы) и четвертому из указанных разделов (аналитическая химия почв). Это неоправданно сужает химию почв и даже отвлекает внимание от ее главных задач — химии почвообразования и химических основ плодородия. Аналитическая химия почв поставлена в этом перечне на последнее место не случайно. Несмотря на исключительную важность методов, без которых невозможно решение проблем и задач первых трех направлений, аналитическая химия выполняет служебную роль, давая исследователю средства и инструменты для решения основных вопросов. И хотя методическая работа предшествует собственно эксперименту, не следует забывать, что метод должен подбираться и разрабатываться применительно к задачам исследования.

Химия почвенной массы охватывает большой круг вопросов. Среди них фундаментальное значение имеет учение о химическом составе почв, сведения о котором лежат в основе практически любых вопросов почвоведения.

К настоящему времени накоплен обширный фактический материал, полученный преимущественно почвоведомы генетического и географического направлений. Хорошо известен средний элементный состав почв, состав различных генетических горизонтов, закономерности изменения элементного состава по профилю главнейших типов почв СССР, причем эти сведения касаются не только традиционных макроэлементов (Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, P, S, Cl, C, N), но и большого набора микро-

Содержание современной химии почв

Химия почв			
Химия почвенной массы	Химия почвообразовательных процессов	Химические основы почвенного плодородия	Аналитическая химия почв
1. Учение о химическом составе почвы Элементный состав почв Фазовый состав Состав твердых фаз Состав жидких фаз Состав газовой фазы Равновесие в системе фаз	1. Трансформация вещественного состава при почвообразовании Синтез и разложение минералов Разложение органических остатков Синтез гумусовых веществ Химия новообразований	1. Запасы элементов питания Валовые запасы Резервы элементов питания 2. Балансы элементов питания Балансы элементов в целлинных ландшафтах Балансы элементов в агрофитоценозах	1. Методы идентификации и количественного определения элементов и веществ (специфические методы) 2. Методы измерения свойств почв
2. Строение и свойства почвенных компонентов Простые соли Окислы и гидроокислы Глинистые минералы Гумус Органоинеральные вещества	2. Химические процессы дифференциации почвенного профиля 3. Миграция и аккумуляция химических соединений в почвенных профилях и ландшафтах	3. Химические основы подвижности и доступности элементов растений Формы соединений и их подвижность Термодинамические основы подвижности и доступности элементов	Определение pH Определение окислительно-восстановительного потенциала Определение коллоидно-химических характеристик
3. Свойства почвы Погложительная способность Реакция среды Коллоидно-химические свойства Окислительно-восстановительные режимы	4. Зависимость свойств и состава почв от гидротермических и биологических условий	3. Методы определения специфических почвенных показателей Групповой и фракционный состав гумуса 4. Химические приемы регулирования почвенного плодородия	3. Методы определения специфических почвенных показателей Групповой и фракционный состав гумуса Обменные катионы Групповой состав минеральных компонентов Виды кислотности и щелочности почв

элементов; в поле зрения почвоведов постоянно находится не менее 25 микроэлементов.

Для важнейших биогенных элементов оценены их запасы в почвах. Эти сведения служат важнейшей фактической основой для решения вопросов генезиса почв, валовой обеспеченности их элементами питания растений, долгосрочных прогнозов продуктивности ландшафтов, а также для оценки состояния ландшафтов, не затронутых влиянием техногенеза или изменяющихся в результате техногенеза. Менее подробно изучен фазовый, или вещественный, состав почв, хотя для управления почвенно-химическими процессами необходимы исследования на молекулярном и надмолекулярном уровнях, первые этапы которых заключаются в идентификации и количественном определении индивидуальных органических, минеральных и органо-минеральных веществ, составляющих почвенную массу.

Методы идентификации разработаны для ряда почвенных компонентов: тонкодисперсных минералов, легкорастворимых солей, групп специфических гумусовых веществ, некоторых неспецифических органических соединений.

Идентификация индивидуальных соединений различных элементов в нативных почвах возможна на основе изучения фазовых равновесий или стационарных состояний. Такие работы были выполнены на примере почвенных фосфатов, гидроокисей алюминия и железа, карбонатов и сульфатов. Но для большого числа активных в почвообразовании элементов пока преобладают общие фракционные характеристики, основанные на различиях в растворимости. Например, различают соединения железа силикатные, рыхло- или прочносвязанные в минералах, соединения несиликатные, включая сильно- и слабокристаллизованные, аморфно-свободные и аморфно-гумусово-железистые. Такие классификации необходимы, но не могут заменить идентификации индивидуальных соединений. Разработка учения о вещественном (фазовом) составе почв — одна из главных задач химии почв.

В нашей стране и за рубежом все чаще появляются монографии, посвященные изучению отдельных элементов. Например, книга К. Е. Гинзбург «Фосфор основных типов почв СССР» (1981), монография С. В. Зонна «Железо в почвах» (1982). Систематическое изучение химии отдельных элементов в почвах составляет один из перспективных разделов химии почв. Это направление смыкается с проблемой фазовых равновесий, которая решается в настоящее время на основе принципов термодинамики; критерием равновесия в системе или направления процесса служит изменение свободной энергии Гиббса.

Те же общие принципы положены в основу определения важнейших показателей химического состояния элементов в почвах; химический потенциал и потенциальная буферная способность почв в отношении калия, фосфора и других элементов (Р. Скофилд, П. Бекетт). Эти показатели основаны на термодинамических характеристиках ведущей реакции, определяющей химическое состояние элемента в системе «твердые фазы почвы — почвенный раствор».

В изучении строения и свойств почвенных компонентов главное внимание почвоведы уделили глинистым минералам и гумусовым веществам. Учение о почвенном гумусе развивалось в двух направлениях: первое из них изучает гумусное состояние почв в связи с их генезисом и факторами почвообразования, второе — исследование структуры и реакционной способности специфических гумусовых кислот. В качестве практического выхода ставится задача определения рациональных приемов воздействия на почвы для достижения стабильной и наиболь-

шей продуктивности при условии оптимального использования благоприятных качеств нативного почвенного гумуса. Групповой и фракционный состав гумуса сейчас рассматривается как один из наиболее информативных признаков почв при решении генетических и классификационных задач; этот показатель наряду с составом поглощенных оснований относится к числу тех признаков (свойств), которые присущи только почве как особому естественно-историческому телу.

Очень далеко продвинулись почвоведы и в познании реакционной способности органических веществ почвы. С помощью физико-химических методов определены кажущиеся константы устойчивости продуктов взаимодействия гумусовых кислот с катионами важнейших для почвы металлов, изучены изотермы адсорбции гумусовых веществ минералами и вскрыта природа их взаимодействия. Для теории почвообразования особенно важны сведения о растворяющем действии гумусовых веществ на минералы (В. В. Пономарева). Особую область охватывают исследования фотохимической деструкции гумусовых веществ, которую можно рассматривать не только как новый инструмент познания строения гумусовых веществ, но и как прием практического воздействия на процессы гумификации в используемых почвах.

К химии почвенной массы следует отнести и исследования различных свойств почв и почвенных генетических горизонтов, на основе которых разработаны многие мелиоративные мероприятия, особенно в области освоения солонцовых и засоленных почв и орошения.

С учением о поглотительной способности тесно смыкается проблема почвенной кислотности, практическая значимость которой определяется высокой эффективностью известкования почв и необходимостью предварительного известкования кислых почв при длительном применении минеральных удобрений, однако не все аспекты кислотности и щелочности почв достаточно ясны. В связи с программой расширенного применения минеральных удобрений, осушения заболоченных земель и расширения орошаемого земледелия требуют ответа вопросы об источниках кислых и щелочных компонентов почвы, их природе, механизмах поддержания реакции почв в природной обстановке на том или ином уровне (природной динамической буферности), а также о наиболее радикальных приемах регулирования реакции среды без разрушения почвенного поглощающего комплекса и без нарушения главных биогеохимических циклов, обуславливающих стационарное состояние почвы и ландшафта.

Интенсификация земледелия в Нечерноземной зоне, как и расширение площадей поливных земель, выдвигает на одно из первых мест в химии почв проблему окислительно-восстановительных режимов целинных и мелиорируемых почв.

До сих пор недостаточно изучены химические механизмы дифференциации профиля на генетические горизонты, условия и формы миграции веществ, механизмы формирования новообразований и, наконец, зависимость почвенно-химических процессов от общей экологической обстановки.

Химические аспекты почвенного плодородия (см. табл. 1) включают четыре важнейших раздела, с которыми прямо связано плодородие почв или его оценка: запасы элементов питания, баланс элементов питания в естественных и культурных ландшафтах, химические механизмы доступности элементов питания растениям и регулирования питательного режима почв.

Химия почв разрабатывает особые подходы к решению этих проблем. Так, запасы элементов питания, по Н. И. Горбунову, оцениваются

с позиций потенциального и эффективного плодородия: учитываются непосредственный, ближний, потенциальный и общий резервы элементов, соответствующие содержанию элементов в агрохимических вытяжках, в илистой фракции, во фракции более 0,001 мм и их валовым запасом соответственно.

Составление баланса элементов питания не является, конечно, новой проблемой. Известны исследования И. В. Тюрина по балансу азота и сформулированные им принципы дифференцированного применения приемов регулирования азотного баланса. В настоящее время приобретает большое значение детализация отдельных статей баланса, показывающая пути оптимального использования запасов элементов в культурных и мелиорированных ландшафтах и меры обеспечения бездефицитного баланса.

К числу важнейших показателей почвенного плодородия относится доступность элементов питания растениям и запасы доступных форм соединений. Если длительное время главным приемом оценки доступности растениям химических элементов были различного рода вытяжки, имитирующие действие корневых систем, то в последние два — три десятилетия развиваются новые термодинамические подходы (А. В. Соколов, Н. П. Карпинский), согласно которым доступность или обеспеченность оцениваются с помощью химических потенциалов или активностей компонента в нативной почве при естественной влажности (мгновенная обеспеченность растений тем или иным компонентом). Не менее важна способность почвы поддерживать свойственный ей уровень активности компонента по мере его потребления растениями (буферная способность по отношению к данному элементу). Особенность такого подхода заключается в его теоретической обоснованности, в отличие от системы эмпирически подбираемых вытяжек.

Химические основы почвенного плодородия не могут не включать вопросов регулирования питательного и в более общей форме биохимического режима. Практически необходимо регулирование величины и режима окислительно-восстановительного потенциала, величины рН, гумусного состояния почв, состава поглощенных катионов в более широких пределах и с большей степенью точности, чем это делалось до сих пор.

Крупное направление химии почв — аналитическая химия почв. Особенность этого направления в том, что если в других разделах почвоведения методы исследования рассматриваются только как средство решения поставленных задач, то в химии почв они имеют и самостоятельное значение. Поскольку задачи аналитической химии почв заключаются в разработке методов, то для этого необходима глубокая теоретическая проработка основ методов, поиски новых принципов. Поэтому аналитическая химия почв равноправна по своему положению и значению с другими направлениями химии почв.

Проблемы аналитической химии почв четко подразделяются на две группы. С одной стороны, разрабатываются методы идентификации и определения содержания элементов и веществ в почвах (и их фракциях) и таких свойств, которые хорошо известны для различных природных и технических объектов (валовой элементный состав, рН, набор солей и пр.). С другой стороны, разрабатываются методы, позволяющие получить специфические, только почвам свойственные характеристики. К числу таких анализов относится, например, определение группового и фракционного состава гумуса.

Основы классического химического анализа почв были созданы К. К. Гедройцем, а затем значительно расширены и усовершенствованы

ны, что нашло отражение в руководствах Е. В. Аринушкиной и Л. А. Воробьевой. Для последних двух—трех десятилетий, как отмечалось выше, характерно быстрое развитие экспрессных и высокочувствительных инструментальных методов. Внедрение инструментальной техники на несколько порядков повысило минимально обнаруживаемые в почвах количества элементов и позволило получить массовые материалы, на основе которых составлены обзорные картосхемы содержания ряда элементов и вместе с тем внедрены методы статистической характеристики для изучения пространственной изменчивости почв.

Новые инструментальные методы открыли огромные возможности не только количественного анализа почв, но и изучения их свойств и строения почвенных компонентов. Рентгенодифрактометрия стала признанным методом определения состава глинистых минералов, а в последние годы наряду с термографией и электронной микроскопией в этих целях используется и инфракрасная спектроскопия.

Расширился арсенал методов изучения природы гумусовых веществ. Методы определения элементного состава и функциональных групп дополнены исследованиями структурных фрагментов на основе газожидкостной хроматографии, определения молекулярных масс с помощью светорассеивания, ультрацентрифугирования, гель-хроматографии, прямых наблюдений агрегатов и структуры гумусовых кислот в электронных просвечивающем и растровом микроскопах, а также методов электронного парамагнитного и ядерного магнитного резонанса и др. Развитие методических работ шло преимущественно по пути использования и внедрения в почвоведение методов, разработанных для иных целей и объектов. Новые методы модифицировались и дорабатывались применительно к специфическим условиям почвенных исследований. Это ускорило темпы исследования и существенно расширило границы познания. Вместе с тем очевидна необходимость значительно большего внимания к разработке специфических характеристик почв, таких как состав поглощенных катионов, различные виды почвенной кислотности и щелочности, способы выделения почвенных растворов, методы анализа группового и фракционного состава гумуса, группового состава фосфатов, нитрификационной способности почв. Нет оснований думать, что все специфические признаки почв уже известны, поэтому работа в этом направлении продолжает оставаться важной составной частью химии почв.

ГЛАВА 2

ЭЛЕМЕНТНЫЙ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОЧВ

Элементный состав почв — первая и необходимая химическая характеристика почв, на которой базируется понимание свойств почв, их генезиса и плодородия. Без знания элементного состава почв глубокие почвенно-химические исследования невозможны.

Элементным составом почв называют набор и количественное соотношение химических элементов в почвенной массе. В качестве синонима «элементного состава» иногда употребляют термин «валовой состав почвы», но он менее точен, поскольку не поясняет, о каком именно составе (химическом, механическом) идет речь. Слово «валовой» означает «общий», состоящий из всех компонентов. Поэтому часто говорят о валовом, или общем, содержании элемента в почве, имея в виду все его количество в почве независимо от форм соединений.

Элементный состав в химии почв и в почвоведении — важнейший показатель химического состояния почв, их свойств и генезиса. Он используется для оценки потенциального плодородия почв, а также при выборе и разработке методов химического анализа почв.

Рассмотрим эти направления более подробно.

1. Элементный состав отражает многие и наиболее важные итоги почвообразовательного процесса. По элементному составу различаются генетические горизонты почв; в частности, перегнойно-аккумулятивные горизонты отличаются повышенным содержанием С, Р, N; в иллювиальных горизонтах накапливается Fe, Al и ряд других элементов. В элювиальных горизонтах повышено количество кремния и понижено содержание многих других элементов. Иными словами, можно воспользоваться элементным составом как диагностическим признаком при определении вида генетического горизонта.

Совокупность элементных составов генетических горизонтов одного почвенного профиля служит показателем направления почвообразовательного процесса. В качестве примера на рис. 1 показано распреде-

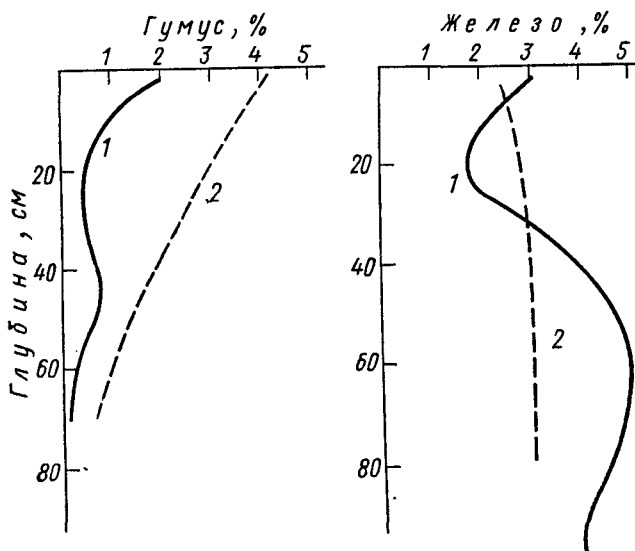


Рис. 1. Распределение гумуса и железа по почвенному профилю.
1 — дерново-подзолистая почва, 2 — чернозем

ление углерода органических соединений и валового содержания железа по профилю чернозема и дерново-подзолистой почвы. Для чернозема характерно постепенное убывание с глубиной количества углерода органических соединений и равномерное распределение железа. Это свидетельствует о том, что в черноземной почве не произошло заметного перераспределения по профилю железа (и других минеральных компонентов), а одним из главных процессов является прогрессирующее накопление гумуса без последующего его переноса в профиле.

В дерново-подзолистой почве уже только по этим данным выявляются иные процессы: интенсивное гумусонакопление идет только в самой верхней части профиля с частичным выносом органического вещества в иллювиальный горизонт. Распределение железа указывает на его потерю элювиальным горизонтом (возможно, с разрушением алюмоси-

ликатов) и накопление в иллювиальном горизонте. Верхний максимум накопления железа совпадает с перегнойно-аккумулятивным горизонтом; одна из вероятных причин появления этого максимума — биологическое накопление элемента. Даже эти немногие данные элементного состава позволили высказать некоторые положения о наиболее важных процессах, формирующих почвенный профиль. Полный анализ элементного состава позволяет во многих, хотя и не во всех случаях определить главное направление процесса, результат почвообразования. Однако элементный состав ничего не говорит о механизмах протекающих реакций и не дает возможности выявить те процессы, которые связаны только с трансформацией, перестройкой веществ в почве, если эта трансформация не сопровождается пространственной дифференциацией почвенной массы.

2. Элементный состав позволяет в некоторой степени судить о потенциальном плодородии почв. Высокое содержание углерода органических соединений и азота обычно считают признаком плодородной почвы. Высокий уровень накопления хлора — показатель неблагоприятных для растений свойств. Конечно, растениям доступна только часть (и не всегда большая) находящаяся в почве элементов питания растений. Элементы, входящие в кристаллические решетки алюмосиликатов, в состав труднорастворимых соединений или в состав негидролизующихся компонентов гумусовых веществ, становятся доступными растениям только после их мобилизации, т. е. после полного или частичного разрушения исходной структуры и перехода элемента в форму легкорастворимого соединения. Тем не менее валовое содержание или запасы элемента показывают, как долго та или иная почва потенциально может обеспечивать растения при условии полной мобилизации запасов.

Расчет потенциальной обеспеченности типичного чернозема азотом, фосфором и калием приведен в табл. 2. Только в слое 0—20 см запасы азота достигают 6—11 т/га,

Таблица 2

Запасы и вынос N, P и K пшеницей при урожае зерна 30 ц/га (типичный чернозем)

Элемент	Запасы, т/га	Ежегодный вынос, кг	Потенциальная обеспеченность, годы
		слой 0—20 см	
N	6—11	105	60—105
P	1,5—4,5	18	85—250
K	40—65	75	530—870
		слой 0—50 см	
N	12—18	105	115—170
P	3,5—10,5	18	195—580
K	90—150	75	1200—2000

и при урожае пшеницы в 30 ц/га этого может быть достаточным на 60—100 лет. Еще больше относительная обеспеченность по фосфору и тем более по калию. Сделанный расчет позволяет оценить только некоторую условную потенциальную возможность почвы при использовании всех запасов. Практически полная мобилизация всех запасов невозможна, но даже мобилизация ближних резервов, как следует из этих расчетов, в течение десятилетий приводит к истощению поч-

вы. Полная мобилизация элементов означает полную деградацию, разрушение почвы, превращение почвы в бесплодную смесь оксидов. Следовательно, даже из данных элементного состава почв вытекает необходимость обеспечения бездефицитного баланса всех элементов питания в пахотных почвах.

3. Элементный состав — один из важнейших факторов, который обуславливает выбор методов химического и физико-химического ана-

лиза почв. Любая почва содержит большой набор элементов, причем содержание их колеблется от десятков процентов до 10^{-9} — $10^{-10}\%$. Многие элементы оказывают взаимное мешающее влияние при химическом анализе, причем соотношение мешающих и определяемых элементов часто складывается очень неблагоприятно. Поэтому при химическом анализе почв широко используются методы концентрирования и различные приемы отделения определяемых элементов от мешающих выполнению анализа.

Элементный состав почвы и ее гранулометрических фракций может быть использован как дополнительный диагностический признак при идентификации почвенных минералов, особенно в тонкодисперсных фракциях.

Особенности элементного состава почв

Почвы содержат практически все природные элементы периодической системы Д. И. Менделеева. По набору элементов и их количественному содержанию они существенно отличаются от живых организмов, минералов и горных пород, за исключением некоторых рыхлых осадочных горных пород, прошедших, видимо, в прошлом через стадию почвообразования. Живые организмы состоят главным образом из элементов-органогенов — С, N, H, O, P, S; так называемые минеральные компоненты входят в их состав в сравнительно небольших количествах. Индивидуальные минералы содержат, как правило, небольшой набор элементов; в оксиды входят по два элемента, простейшие силикаты содержат 5—7 элементов, иногда 9—11. Минералы-соли состоят из 2—5 элементов. Правда, минералы включают небольшие количества и других элементов, но это — примеси, не играющие конституционной роли и не обязательные для каждой конкретной кристаллической решетки.

В почвах практически все входящие в их состав химические элементы являются обязательными и необходимыми; большой набор элементов — первая отличительная особенность почв. Вторая особенность заключается в сочетании высокого содержания С и Si, что отражает одновременное влияние двух факторов почвообразования: растительного и животного мира, с одной стороны, и почвообразующих пород — с другой. Третья особенность, как уже отмечалось, большой диапазон концентраций, охватывающий 4—5 порядков, и даже достигающий 9—10 порядков.

В табл. 3 приведен средний элементный состав метрового слоя некоторых важнейших почв. Усреднение элементного состава для метровой толщи, которая включает 2—3 генетических горизонта (а иногда и более), конечно, дает очень обобщенное представление о роли отдельных элементов. Особенно сильно профильная дифференциация сказывается на элементном составе в тех случаях, когда в профиле формируются органогенные (торфянистые), элювиальные, карбонатные или засоленные горизонты. Резко выражено влияние механического состава, которое хорошо видно в табл. 3 при сопоставлении подзолистых почв различной гранулометрии. Интервалы содержания отдельных элементов довольно широки. Содержание Si, не принимая во внимание торфянистые почвы, колеблется от 22 до 44%. Диапазон содержания Al (без красноземов) — 1—8%, Fe — 0,5—5%. Несмотря на значительные колебания, для каждого элемента выявляется типичный интервал концентраций. Ниже приведены соответствующие интервалы концентраций, исключая торфяные почвы (в скобках указаны значения для красноземов, если они резко отличаются от средних величин).

Si	26—44% (22)	Ti	0,2 —0,5
Al	1—8 (14)	Mn	0,01—0,3
Fe	0,5—6 (12)	Сорг	0,5 —4
Ca	0,3—5	N	0,05—0,2
K	0,2—3	P	0,02—0,1
Na	0,2—2	S	0,02—0,2
Mg	0,1—2	H	0,04—0,2

Средний элементный состав метрового слоя почв европейской части

Почвы	О	Н	С		N	P
			гумуса	карбонатов		
Тундровые	47,86	0,25	3,49	нет	0,125	0,105
Торфяные	36,86	5,33	53,33	нет	1,900	0,200
Подзолистые:						
суглинистые	49,60	0,06	0,66	нет	0,080	0,054
супесчаные	50,66	0,05	0,67	нет	0,066	0,022
песчаные	52,20	0,04	0,64	нет	0,060	0,022
Подзолисто-глеевые	49,10	0,08	1,12	нет	—	0,105
Перегнойно-глеевые	49,10	0,08	1,17	нет	—	—
Серые лесные	49,27	0,09	1,25	0,04	0,115	0,044
Перегнойно-карбонатные	50,12	0,08	1,21	0,93	—	0,100
Черноземы разные	48,74	0,16	2,20	0,38	0,200	0,071
Черноземы						
выщелоченные	49,9	0,17	2,36	0,10	—	0,061
типичные	48,0	0,22	3,09	0,30	—	0,100
обыкновенные	49,3	0,15	2,05	0,48	—	0,070
южные	49,4	0,11	1,50	0,67	—	0,064
предкавказские	48,8	0,12	1,62	0,25	—	0,048
приазовские	49,6	0,10	1,37	0,59	—	0,052
Каштановые	48,85	0,08	1,15	0,86	0,115	0,067
Бурые пустынно-степные						
песчаные	52,14	0,04	0,52	—	0,050	0,022
Коричневые	49,04	0,16	2,17	0,86	—	—
Бурые лесные	47,93	0,11	1,59	0,25	0,150	0,062
Красноземы	48,37	0,13	1,81	нет	0,110	0,079
Сероземы	50,00	0,04	0,50	1,24	0,070	0,074
Почва в среднем	49,09	0,10	1,40	0,24	—	0,06
Материнские породы (суглинистые и глинистые)	51,03	0,10	нет	0,40	—	0,04

Механический состав резко влияет на содержание Si, Al, Fe, щелочей и щелочных земель. В легких почвах повышена концентрация Si и снижена доля всех прочих элементов (за исключением кислорода) — основную массу составляет SiO₂. Углерод карбонатов характерен только для непромысловых почв и почв на карбонатных породах. Сера ведет себя сходно с неорганическим углеродом. Резко отличны от других почв по составу красноземы, в них понижена доля Si и повышено содержание Al и Fe. По сравнению со средним составом пород почвы относительно обогащены органическим углеродом, азотом, фосфором, серой, т. е. биогенными элементами, накапливающимися с гумусом. Такие элементы, как Si, Al, Fe, Mg, K, Na, практически унаследованы от почвообразующей породы, и в процессе почвообразования они перераспределяются в почвенной толще. Поэтому их среднее содержание в метровой толще почвы близко к среднему содержанию в материнских породах. Обособленное место занимают элементы, образующие простые соли, такие как CaCO₃, CaSO₄, MgSO₄, NaCl, NaHCO₃. Вместе с легко- или труднорастворимыми солями они выносятся за пределы почвенного профиля в элювиальных ландшафтах или накапливаются.

бессточных понижениях. Их распределение в профиле почв и ландшафтах обусловлено в значительной мере характером водного режима.

В ходе почвообразования дифференциация элементного состава происходит не только по вертикали (по генетическим горизонтам), но и в горизонтальном направлении. Сильно выражена дифференциация

Таблица 3

СССР, % на абсолютно сухую навеску (по Кудрину, 1963)

S	Si	Al	Fe	Ti	Mn	Ca	Mg	K	Na
—	29,70	6,65	3,58	0,24	0,29	2,14	0,90	2,07	1,88
0,240	1,00	0,12	0,50	—	0,05	1,20	0,13	0,30	0,07
0,031	34,86	6,33	3,02	0,28	0,20	0,78	0,72	2,04	1,28
0,020	39,57	4,31	1,16	—	—	0,58	0,70	1,81	0,90
0,026	43,77	1,72	0,55	—	0,06	0,28	0,09	0,33	0,16
0,056	33,85	6,98	3,11	—	0,20	0,80	0,60	2,50	1,43
—	33,02	7,39	3,12	—	0,09	1,15	0,81	2,64	1,41
0,076	33,45	6,67	3,80	0,45	0,06	1,24	1,02	1,60	0,76
0,056	30,14	6,80	3,15	—	0,11	3,60	1,83	1,18	0,75
0,156	31,71	6,86	3,59	0,46	0,08	2,36	0,95	1,36	0,65
0,018	31,94	6,84	3,79	0,52	0,08	1,22	0,82	1,38	0,68
0,136	31,28	7,09	3,71	0,36	0,16	2,00	0,97	1,71	0,83
0,168	31,32	6,88	3,69	0,47	0,05	2,47	1,00	1,32	0,57
0,220	31,23	6,40	3,04	0,50	0,02	4,20	1,19	0,97	0,44
0,172	31,29	8,14	3,50	—	0,05	2,10	0,95	1,75	1,19
0,048	31,80	6,65	2,94	—	0,31	3,10	0,88	1,53	0,94
0,194	29,90	6,53	3,64	0,51	0,18	3,70	1,09	1,58	1,06
0,076	43,77	1,08	0,70	—	0,01	0,28	0,18	0,27	0,30
0,100	30,00	6,49	3,78	0,32	0,09	3,26	0,80	1,67	1,05
0,150	28,89	8,23	5,77	0,38	0,17	1,98	1,08	1,41	1,09
—	21,50	14,15	11,50	—	0,18	0,34	0,93	0,23	0,08
0,080	25,86	7,21	3,89	—	0,20	5,04	1,44	1,80	1,16
0,09	32,94	6,60	3,24	0,38	0,16	1,76	0,92	1,70	1,02
0,03	33,00	6,25	3,30	—	0,10	2,05	0,91	1,91	1,00

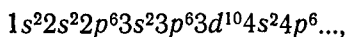
почвенной массы в пределах горизонта с такими новообразованиями, как орштейны, примазки, карбонатные конкреции.

Карбонатные конкреции степных почв на 60—80% состоят из CaCO_3 , в них содержится значительное количество SiO_2 — до 15—30%, 2—5% Al_2O_3 , около 1% Fe_2O_3 , десятые доли процента Na, K, S, сотые доли процента P.

По абсолютному содержанию в почвах все элементы могут быть объединены в несколько групп. Первая группа включает Si и O, содержание которых составляет десятки процентов, а в сумме они могут составлять 80—90% (и более) почвенной массы. Вторая группа включает элементы, содержание которых в почве меняется от десятых долей до нескольких процентов; это Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, S. Первые две группы — типичные макроэлементы. В третью группу входят Ti, Mg, N, P, S, H; их количество в почвах выражается сотыми и десятными долями процента, и по содержанию они составляют переходную группу к микроэлементам. Микро- и ультрамикроэлементы содержатся в почвах в количествах $n \cdot 10^{-3}$ — $n \cdot 10^{-10}\%$, к ним относятся Ba, Sr, B, Rb, Cs, V, Cr, Ni, Co, Li, Mo, Cs, Se и другие элементы.

Концентрационная группировка составляющих почву химических элементов не единственно возможная и наиболее простая. Она полезна при выявлении роли отдельных элементов в формировании почвенной массы и удобна для выбора методов химического анализа почв. Но концентрационная группировка при решении многих почвенных задач оказывается довольно условной. Так, *макроэлементы* и *микроэлементы* формально различают по уровням их содержания в почвах или в живых организмах. Обычно микроэлементами называют такие элементы, которые нужны живым организмам в малых (микро-) количествах, но при этом выполняют важные физиологические функции. Условность такого определения вытекает уже из того факта, что один и тот же элемент может выступать и как микроэлемент, и как макроэлемент. Характерный пример — кальций. Кальций в почвах — типичный макроэлемент, он содержится в количестве целых процентов (иногда десятых долей). В живых организмах кальций также выполняет макроэлементные, конституционные функции, входя в качестве строительного материала в состав костей, известковых панцирей и т. п. В то же время Ca^{2+} выполняет функции микроэлемента, входя в состав фермента амилазы. Другой пример — железо, магний. Для почв — это типичные макроэлементы, их содержание находится в пределах единиц процента (иногда десятых долей процента), но в живых организмах — это типичные микроэлементы, входящие в состав гемоглобина или хлорофилла. Учитывая эти обстоятельства, проф. Е. П. Троицкий предлагал относить к микроэлементам те химические элементы, которые, независимо от уровня их содержания, выполняют в живых организмах функции инициаторов и активаторов биохимических процессов. С этой точки зрения микроэлементом можно считать Fe, входящие в состав каталазы, цитохрома, Си — в полифенолоксидазе, Со — в витамине B_{12} и т. п.

Высокая биохимическая активность микроэлементов обусловлена, по Е. П. Троицкому, тем, что многие из них принадлежат к «d-семейству», т. е. входят в группу элементов с незаполненной электронной орбитой $3d$. Обычный порядок заполнения электронных орбит в атомах определяется формулой:



т. е. сначала заполняется устойчивая оболочка гелия — $1s^2$, затем устойчивая оболочка неона — $1s^2 2s^2 2p^6$, наконец аргона, в атоме которого завершается построение внешнего уровня $3p^6$. Далее вакантной является орбита $3d$, однако уже у калия валентный электрон располагается на орбите $4s^2$, у Са — два валентных электрона на орбите $4s^2$, тогда оболочка $3d$ остается незаполненной. Затем от Sc до Ni постепенно, хотя и неравномерно, заполняется оболочка $3d$. При переходе от Ni и Си на оболочку $3d$ добавляется сразу 2 электрона (один из них как бы берется с внешней орбиты $4s$), и электронная конфигурация меди описывается формулой $3d^{10} 4s^1$; этим объясняется неустойчивость валентного состояния меди. По Е. П. Троицкому, нестроенность орбиты $3d$ объясняет переменную валентность элементов, их склонность к комплексообразованию, к поляризации, что и обуславливает особую биохимическую и физиологическую роль микроэлементов.

В зависимости от задач исследования возможны не только концентрационные, но и другие группировки элементов. Геохимические классификации характеризуют поведение элементов в различных оболочках Земли. Так, по классификации В. М. Гольдшмидта (1924) все элементы разделяются на четыре группы: литофильные, халькофильные, сидерофильные и атмофильные. Литофильные элементы отлича-

ются сродством к кислороду и в условиях биосферы образуют минералы типа оксидов, гидроксидов, солей кислородных кислот. К их числу относятся Si, Ti, S, P, F, Cl, Al, Se, Na, K, Ca, Mg и др. (всего 54 элемента). Халькофилы склонны давать соединения с серой, это Cu, Zn, Pb, Cd, Ag, Mn, Fe и др. Сидерофильные элементы растворяются в железных расплавах и дают сплавы с железом, к их числу относятся Fe, Ni, Co, P, C, Pt, Au, Sn, Mo и др. И наконец, группу атмофилов составляют элементы земной атмосферы (H, N, C, O, He, Ne, Ar, Kr, Xe, Cl, Br, I). В особую группу В. М. Гольдшмидт выделил биофильные элементы, т. е. элементы, концентрирующиеся в живых организмах. К биофильным элементам, по Гольдшмидту, относятся главным образом C, H, O, N, P, S, Cl, I и в меньшей мере B, Ca, Mg, K, Na, V, Mn, Fe, Si. Классификация В. М. Гольдшмидта характеризует поведение элементов преимущественно в жидких растворах и распределение элементов между твердой и жидкой фазами, но она мало полезна для решения почвенных задач.

Для почвоведения больший интерес представляет классификация элементов по особенностям и путям их миграции в ландшафтах. Такая классификация была разработана А. И. Перельманом, и в ней все элементы делятся на две большие группы: *воздушные мигранты* и *водные мигранты*. Воздушные мигранты представлены пассивными элементами (инертные газы He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) и активными, т. е. способными к образованию химических соединений в условиях биосферы (O, H, C, N, I).

Водные мигранты, по А. И. Перельману, разделяются на несколько подгрупп, различающихся по подвижности элементов в природной обстановке, причем принимается во внимание влияние на подвижность окислительных и восстановительных условий, присутствие сероводорода. К подвижным и очень подвижным относятся Cl, Br, S, Ca, Na, Mg, Sr, Ra, F, B. Слабоподвижные катионы и анионы образуют K, Ba, Rb, Li, Be, Cs, Tl, Si, P, Ge, Sn, Sb, As. В восстановительной глеевой среде подвижны Fe, Mn, Co. Подвижны и слабоподвижны в окислительной и глеевой обстановке и инертны в восстановительной сероводородной среде такие элементы, как Zn, Cu, Ni, Pb, Cd. Малоподвижны в большинстве природных обстановок такие элементы, как Al, Ti, Cr, Bi, W, лантаноиды. Эти примеры ясно обрисовывают принцип построения классификации, которая позволяет в общей форме прогнозировать поведение элементов в биосфере в целом и в почвенном профиле в частности. Однако для конкретного анализа химических процессов в почвах эта классификация, направленная на решение геологических и геохимических проблем, недостаточна.

По степени биофильности А. И. Перельман располагает химические элементы в следующий ряд: максимальная биофильность — C, выходящая — N, H, средняя — O, Cl, S, P, B, Br и др., низкая — Fe, Al. Группировка элементов по степени биофильности необходима для выявления роли живых организмов в миграции химических элементов, но принципы оценки биофильности еще недостаточно разработаны. Способность растений избирательно поглощать химические элементы называют *коэффициентом биологического поглощения* и вычисляют его как отношение содержания данного элемента в золе растения к его содержанию в литосфере или в той почве, на которой произрастает данное растение. Условность коэффициента биологического накопления для оценки биогеогенной миграции элементов вытекает из неодинаковой доступности растениям химических элементов, представленных в почве различными соединениями. Например, увеличение содержания кварца

в почве может резко снизить общую концентрацию многих элементов, участвующих в питании растений, и повысить вследствие этого расчетную величину коэффициента биологического накопления, хотя реальное потребление элементов растениями может и не измениться.

Это говорит о том, что почвенно-химические и почвенно-генетические группировки элементов еще должны изучаться и разрабатываться, равно как и показатели миграционной способности элементов в пределах почвенного профиля.

Оценивая роль отдельных элементов в почвообразовании в ряде случаев удобно выделять группу элементов, играющих *конституционную роль*, т. е. тех элементов, которые входят в структуру решетки минералов или молекулы тех компонентов, из которых реально складывается масса почвы. В первую очередь это такие элементы, как Si, Al, O, составляющие основу почвенных силикатов и алюмосиликатов, C, H, N, O — важнейшие компоненты органического вещества. Упомянутые выше микроэлементы при их важнейших физиологических функциях заметной конституционной роли в почвах не играют.

Специального внимания заслуживает группа педоморфных элементов, которые существенно влияют на строение почв.

Химический состав и окраска почв

В числе педоморфных элементов следует выделить особую подгруппу элементов, соединения которых влияют на окраску почв, — C, Fe, Mn, Ca. К ним относится и Si, поскольку соединения кремния образуют главную часть почвенной массы и придают ей исходную белесоватую окраску.

Рассмотрим подробнее закономерности формирования почвенной окраски и соответственно роль отдельных химических элементов в этом явлении.

Вещества, придающие окраску почве и почвенным горизонтам, можно называть *почвенными пигментами*. Главнейшие почвенные пигменты — соединения углерода, железа, марганца, отчасти серы.

Соединения углерода оказывают двойственное (и противоположное) влияние на почвенную окраску. Минеральные соединения углерода — почвенные карбонаты — белого цвета; это карбонаты кальция и магния преимущественно. Карбонаты щелочных земель или диффузно распределены в почвенной массе (пропитывают ее), или образуют различного рода новообразования: псевдомицелий, белоглазку, дутики, журавчики и т. п. Их общее влияние заключается в осветлении окраски, но при дискретных скоплениях карбонатов (псевдомицелий, белоглазка) окраска приобретает еще и неоднородный, пятнистый характер.

Марганец обычно придает почве темные, почти черные тона за счет пиролюзита MnO_2 , но эта окраска неоднородна, проявляется в примазках, ортштейнах. Темный, почти черный цвет почве или новообразованиям придают сульфиды некоторых металлов, но они встречаются преимущественно в восстановительных условиях.

Органические соединения углерода окрашивают почву в желтоватые, бурые или почти черные тона; эта окраска предельно выражена в черноземах.

Наиболее разнообразную и яркую окраску почвенному профилю придадут соединения железа. Гамма цветов и оттенков, обусловленная соединениями железа, очень широка. Это желтые, палевые, красноватые, бурые, оливковые, зеленые, почти черные тона. Обычно почти все рыхлые почвообразующие породы в той или иной степени покрашены

соединениями железа. Этот общий палевый или буроватый тон сохраняется и в почвенном профиле, но в связи с перераспределением железа по генетическим горизонтам эта окраска ослабевает или усиливается, а во многих почвах становится неоднородной за счет формирования железистых ортштейнов, различного рода примазок, прожилок и пр. Особенно ярко неоднородность окраски, вызванная железом, проявляется в почвах с временными или постоянными восстановительными процессами, у верхней границы капиллярной каймы.

Оценка роли отдельных элементов и их соединений в формировании почвенной окраски и количественная характеристика цвета почвы могут быть даны на основе международной системы измерения цвета, в которой цветность определяется долями условных цветов (синего, зеленого и красного) в изучаемой окраске. Во многих случаях более удобен и информативен путь прямого использования кривых спектральной отражательной способности.

Спектральная отражательная способность почв. Почвы, как и любые другие тела, отражают часть падающей на них энергии электромагнитных колебаний. При характеристике цветности почв принимают во внимание только видимый глазом интервал электромагнитных колебаний, т. е. диапазон длин волн от 400 до 750 нм.

Всякая почва имеет шероховатую поверхность, и поэтому падающий на нее световой луч отражается (рассеивается) во всех направлениях. Такое отражение, в отличие от зеркального, называют диффузным.

Для количественной характеристики диффузного отражения используют две величины: коэффициент отражения и коэффициент яркости. *Коэффициент отражения* равен отношению интенсивности отраженного во всех направлениях излучения к интенсивности падающего на поверхность почвы потока излучения; его обозначают символом ρ :

$$\rho = \frac{\Phi_1}{\Phi_0},$$

где Φ_1 — поток излучения, рассеянный поверхностью почвы во всех направлениях, Φ_0 — падающий поток излучения.

Коэффициентом яркости называют отношение потока излучения (и интенсивности излучения), отраженного поверхностью почвы в одном каком-нибудь направлении, к падающему потоку излучения. Коэффициент яркости находят при дистанционных измерениях отражательной способности почв, когда изучаемый участок почвенной поверхности наблюдают под каким-либо заданным углом.

Чтобы найти коэффициент отражения необходимо измерить излучение, рассеянное (отраженное) во всех направлениях. Это можно осуществить с помощью интегрирующей сферы, или шара Тейлора. Интегрирующая сфера представляет собой полый шар, внутренняя поверхность которого покрыта стандартным веществом, отражающая способность которого близка к 100%. Это может быть MgO , $BaSO_4$ или специальные стекла. В кювету помещают подготовленный образец почвы, и кювету вставляют в отверстие сферы так, что поверхность почвы образует продолжение внутренней поверхности сферы (рис. 2). Отраженный от поверхности почвы лучистый поток Φ_1 полностью остается внутри шара, многократно отражаясь от внутренней поверхности. При этом облученность внутренней поверхности шара, а следовательно, и приемника излучения оказывается пропорциональной интенсивности излучения, рассеянного почвой. Аналогично могут быть изучены коэффициенты отражения любых других тел.

Различают интегральную и спектральную отражательную способность. *Интегральный коэффициент* отражения характеризует поток излучений в сравнительно широком интервале длин волн. Обозначают его ρ_x и чаще всего измеряют для интервала 400—750 нм.

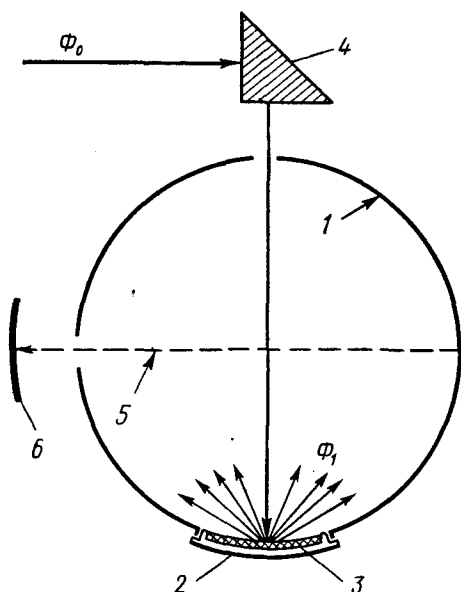


Рис. 2. Устройство интегрирующей сферы:
1 — внутренняя поверхность сферы, 2 — кювета, 3 — слой почвы, 4 — призма, 5 — поток излучения, попадающий на фотоэлемент, 6 — фотоэлемент;
 Φ_0 — падающий поток излучения, Φ_1 — отраженный поток излучения

Спектральный коэффициент отражения определяют для монохроматического (или близко к монохроматическому) излучения и обозначают ρ_λ , где λ — длина волны излучения. Если, например, коэффициент отражения измерен при 620 нм, то его обозначают ρ_{620} .

Почвы неодинаково отражают излучение с различными длинами волн, и величины ρ_λ непрерывно меняются в интервале 400—750 нм и зависят от длины волны. Графическое изображение зависимости ρ_λ от длины волны называют *спектром отражения*, который служит наиболее полной характеристикой спектральной отражательной способности почв. Можно дать и другое определение: спектром отражения называют упорядоченное расположение по длинам волн относительной энергии отраженных излучений.

Для большинства почв и их генетических горизонтов характерны три типа спектров отражения. Первый тип спектров (рис. 3, А) представлен пологими кривыми, сравнительно медленно поднимающимися от синей (400 нм) к красной (750 нм) части спектра. Такие кривые

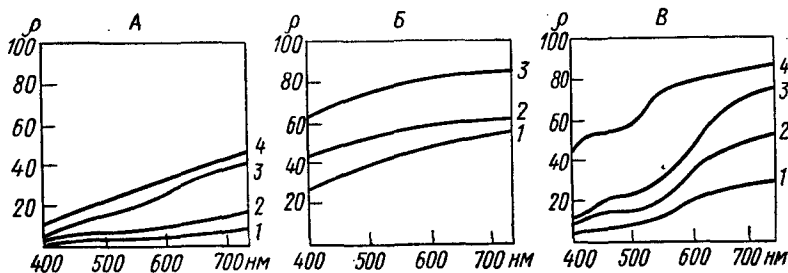


Рис. 3. Типичные кривые спектральной отражательной способности почв:
А — гумусные горизонты: 1 — чернозем обыкновенный, 2 — чернозем южный, 3 — бурая лесная почва, 4 — краснозем;
Б — некоторые осветленные горизонты: 1 — гор. А₂ подзолистого почвенного горизонта, 2 — кварцевый песок, 3 — каолинит;
В — ожелезненные горизонты: 1 — гор. В коричневой почвы, 2 — гор. В чернозема южного, 3 — гор. В краснозема, 4 — смесь каолинита и гидроксида железа

свойственны гумусо-аккумулятивным горизонтам, причем в области 400 нм значения ρ_λ находятся в пределах 8—15%, а при 750 нм коэффициенты отражения сильно зависят от содержания гумуса. В черноземах значения ρ_{750} колеблются от 15 до 20%, а в малогумусных подзолистых почвах — от 35 до 45%. Спектральные кривые второго типа (см. рис. 3, б) сходны с кривыми первого типа, но отличаются быстрым нарастанием спектральных коэффициентов отражения от 20—25% до 50—60% (при 400 и 750 нм соответственно). Это спектры осветленных элювиальных горизонтов. Третий тип спектральных кривых (см. рис. 3, в) характеризуется более или менее четко выраженным перегибом в области 500—600 нм, который появляется благодаря быстрому увеличению коэффициентов отражения в этом интервале длин волн. Такого рода спектры обычны для иллювиальных и других ожелезненных горизонтов, имеющих желто-бурую, бурую или красно-бурую окраску.

Окраска перегнойно-аккумулятивных горизонтов обусловлена преимущественно гумусом. В черноземах ее можно считать ахроматической — серой или темносерой. В малогумусных почвах в составе отражений относительно нарастает доля длинноволновых излучений, т. е. красных тонов; цвет таких почв правомерно считать буровато-серым или даже серо-бурым.

Наиболее сильно органическое вещество почвы влияет на отражательную способность в области 700—750 нм. Зависимость между спектральным коэффициентом отражения ρ_{750} и содержанием органического вещества (H) показана на рис. 4 и выражается экспоненциальным уравнением:

$$\rho_{750} = \rho_0 + ne^{-kH}$$

или

$$\ln(\rho_{750} - \rho_0) = \ln n - kH,$$

где ρ_0 — минимальный коэффициент отражения при наиболее возможном содержании органического вещества; n и k — постоянные уравнения. Параметры уравнения n и k можно считать постоянными только для таких почв, которые имеют общий (химически и морфологически) тип гумуса. Так одним уравнением (с постоянными коэффициентами) описывается интенсивность окраски гумусных горизонтов степных почв. Однако для почв Нечерноземья (дерново-подзолистые, дерновые, луговые, торфянистые) коэффициенты уравнения приобретают иные значения. Это объясняется тем, что в гумусе степных почв повышено содержание гуминовых кислот, которые, в свою очередь, обладают более интенсивной красящей способностью, чем гуминовые кислоты подзолистых почв. Кроме того, в органическом веществе почв Нечерноземья больше доля слабогумифицированных растительных остатков.

Зависимость между отражательной способностью почв и содержанием в них гумуса одинаково хорошо описывается как с помощью величин ρ_λ , так и ρ_x , с той лишь особенностью, что интегральное отражение ρ_x изменяется в меньшем интервале величин, чем ρ_{750} , при одинаковом диапазоне содержания гумуса.

По величинам интегрального отражения почвы зонально-генетического ряда образуют строгую последовательность и хорошо различимы (табл. 4). Наименьшее отражение свойственно черноземам и темно-серым лесным почвам. В наибольшей степени отражают лучистую энергию сероземы.

Наращение отражательной способности почв при переходе от типичных черноземов к более южным почвам компенсирует до некоторой степени увеличение инсоляции в том же направлении.

Минеральные соединения углерода — почвенные карбонаты — в отличие от органических соединений повышают спектральную отражательную способность. Практически эту функцию выполняют CaCO_3 и частично MgCO_3 . Другие карбонаты присутствуют в небольших количествах. По данным О. Н. Бирюковой отражательная способность лёссовых пород прямолинейно нарастает по мере увеличения содержания CaCO_3 .

Спектры третьего типа связаны с накоплением в почвах оксидов и гидроксидов железа. Чистый каолин характеризуется сравнительно медленным нарастанием спектральных коэффициентов отражения от

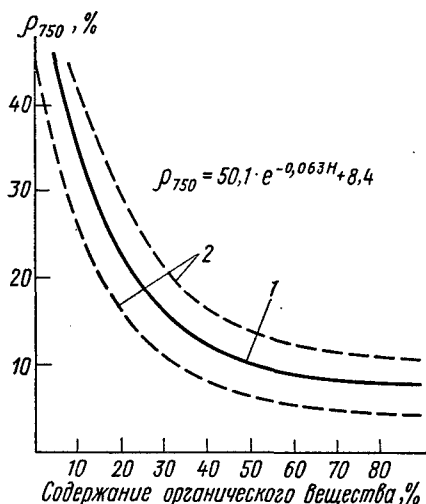


Рис. 4. Зависимость отражательной способности почв Нечерноземья от содержания органического вещества:
1 — средние величины, 2 — пределы колебаний

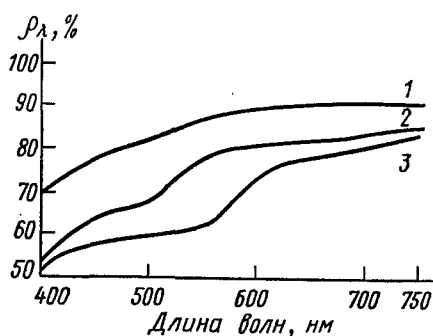


Рис. 5. Влияние соединений железа на отражательную способность:
1 — каолинит, 2 — каолинит + $\text{Fe}(\text{OH})_3$,
3 — каолинит + Fe_2O_3

400 до 550 нм, а затем значения ρ_λ почти не изменяются до 750 нм (рис. 5). Введение в каолин гидроксида железа резко снижает отражательную способность при 400 нм, а в области от 480 до 600 нм значения ρ быстро растут, образуя на кривой характерный изгиб. Если каолин с $\text{Fe}(\text{OH})_3$ прокалить при 300°C , то гидроксид железа переходит в оксид Fe_2O_3 . В спектре каолина с оксидом железа также виден перегиб, но значительно сдвинутый в сторону больших значений длин волн. Визуально это отвечает изменению окраски от желто-бурых до красно-бурых тонов.

По величине перегиба на кривой спектральной отражательной способности можно в некоторых случаях судить о валовом содержании железа в почвах (по спектрам прокаленных образцов почв) или об относительном распределении по профилю почвы оксидов и гидроксидов железа, расположенных на поверхности механических элементов.

Используя спектральную отражательную способность почв для характеристики их химического состава, для диагностики и дистанционного картографирования приходится учитывать, что величины ρ_λ и ρ_z очень сильно зависят от влажности почвы и гранулометрического состава.

**Средние значения и границы колебаний интегрального
отражения света гумусовыми горизонтами почв**

Почвы	Средняя арифметическая величина интегрального отражения, %	Ошибка среднего арифметического	Вероятные границы колебаний при $P=0,95$
Тундровые	9,3	0,31	6,9—11,7
Торфа	7,9	0,49	4,7—11,1
Дерново-луговые и лугово-болотные	13,1	0,52	9,5—16,7
Дерново-подзолистые	16,9	0,78	10,5—23,3
Светло-серые лесные	21,1	0,57	17,2—25,0
Серые лесные	18,1	0,54	13,9—22,3
Темно-серые лесные	7,4	0,41	4,1—10,7
Типичные черноземы	8,2	0,25	6,4—10,0
Обыкновенные черноземы	7,9	0,18	6,4—9,4
Предкавказские черноземы	11,6	0,32	8,9—14,3
Каштановые	13,2	0,21	11,6—14,8
Светло-каштановые	21,8	0,32	19,3—24,3
Сероземы	27,7	0,28	25,7—29,7
Красноземы	18,6	0,17	17,4—19,8
Желтоземы	16,6	0,45	13,4—19,8

Способы выражения элементного состава почвы

Наиболее распространен простейший и традиционный способ вычисления результатов анализа валового элементного состава почвы в процентах (весовых) высших окислов элементов, входящих в состав почвы. Этот способ употребляют главным образом для макроэлементов. При полном валовом анализе почвы учитывают следующие окислы: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , Na_2O , MnO , CaO , MgO , SO_3 , P_2O_5 , K_2O . Единственное достоинство этого способа заключается в возможности быстрой проверки правильности выполненного анализа. В первом приближении можно считать, что в пересчете на прокаленную навеску почвы сумма высших окислов должна быть близка к 100%; допустимые отклонения не должны превышать 1—1,5%. Такая проверка несколько условна, поскольку не во всех почвах и не всегда валентное состояние элементов отвечает их высшим окислам и не все элементы в почвах представлены кислородными соединениями. В разных степенях окисленности в почвах могут быть из перечисленных выше макроэлементов Fe, Mn, S. В восстановленных почвах некоторые элементы могут быть представлены сульфидами. Если, например, результаты анализа пирита FeS_2 выразить в окислах, то сумма окислов составит более 200%. Однако для большинства почв проверка правильности анализа элементного состава по сумме окислов оказывается вполне приемлемой.

Вместе с тем выражение результатов в окислах и в весовых процентах имеет существенные недостатки. Прежде всего, эта условная форма записи не соответствует реально присутствующим в почвах соединениям. Только Si, Ti, Fe и Al частично находятся в почвах в форме перечисленных окислов различной степени окристаллизованности. Остальные оксиды не могут существовать в почве в свободном состоянии.

Окисная форма искажает представление о соотношении количеств различных элементов в составе почвы, поскольку весовая доля кислорода в составе окислов различных элементов неодинакова. Например, доля S в составе SO_3 составляет только 40% от массы окисла, тогда как доля K в составе K_2O равна 83%. Если, например, найдено, что в почве содержится 1,5% K_2O и 0,3% SO_3 , то по таким данным содержание K_2O в почве в 5 раз больше, чем SO_3 ; в пересчете на элементы содержание K оказывается равным 1,25%, а S — 0,12%, т. е. количество калия в 10 раз превышает количество серы. Следовательно, содержание окислов не дает правильного представления о накоплении в почве химических элементов и их соотношении.

Правильному восприятию элементного состава почвы мешает и выражение результатов анализов в весовых процентах, даже если состав представлен в элементах, а не в окислах. В химических реакциях и процессах участвуют атомы, ионы и молекулы, конечный результат зависит от числа вступивших в реакцию молекул или от числа атомов, перенесенных из одного почвенного горизонта в другой. Иными словами, итог процесса, его интенсивность должны быть выражены числом частиц вещества, а не его массой.

Сравним поведение алюминия и железа в черноземе. В пахотном горизонте типичного чернозема (Курская обл.) содержится 9,2% Al_2O_3 и 3,7% Fe_2O_3 . В пересчете на элементы это составит 4,9% Al и 2,6% Fe. Но атомные массы этих элементов резко различны и равны 26,98 и 55,85 для Al и Fe соответственно. Следовательно, в 100 г почвы содержится 0,18 моля Al и 0,047 моля Fe. Если по массе содержание Al в 1,9 раза превышает содержание Fe, то по числу атомов — в 3,8 раза. Количественные соотношения между содержанием отдельных элементов широко используются почвоведом для решения многих генетических вопросов и разобранные примеры показывают, что решение задачи может зависеть от выбранного способа выражения результатов анализов.

В практике почвоведения нередки и такие случаи, когда выводы о преобладании того или иного элемента могут быть изменены на противоположные при правильном выборе способа выражения результатов анализа. Рассмотрим пример с дерново-подзолистой почвой, в гор. A₂ которой содержится 0,95% CaO и 0,75% MgO или в пересчете на Ca и Mg — 0,68 и 0,45% соответственно. Сравнение этих величин показывает преобладание Ca над Mg. Однако число молей Ca в 100 г почвы оказывается меньше, чем число молей магния — 0,017 и 0,019 соответственно.

Поэтому при исследованиях химического строения почвенных компонентов, их трансформации, закономерностей миграции и аккумуляции элементов результаты определения элементного состава следует выражать в молях на определенную массу (кг) и (или) объем почвы. Согласно Международной системе единиц измерений (СИ), моль — это количество простого или сложного вещества, содержащее такое количество структурных элементов (атомов, молекул, ионов или электронов), которое равно числу атомов в 12 г изотопа углерода ^{12}C , а именно $6,022 \cdot 10^{23}$ (число Авогадро). Чтобы найти число молей элемен-

та в 1 кг почвы, надо его процентное содержание в почве разделить на атомную массу (АМ) и умножить на десять:

$$\text{моль/кг} = \frac{\% \cdot 10}{\text{АМ}}.$$

Допустимо также пользоваться мольными долями или мольными процентами. Мольная доля — это число молей данного элемента (компонента) отнесенное к общему числу молей всех элементов (компонентов), составляющих почву. Мольная доля может изменяться от нуля до единицы. Мольный процент — то же, что и мольная доля, но выраженная в процентах; изменяется от нуля до 100%.

В табл. 5 приведен элементный состав дерново-подзолистой почвы, выраженный различными способами. Сумма окислов, как видно из таблицы, составляет от 89 до 97%. Недостающее до 100% количество приходится на MnO , P_2O_5 , SO_3 и на органические вещества. Наименьшая сумма — 89,35% — найдена для верхнего гор. A_1A_2 , в котором содер-

Таблица 5

Элементный состав дерново-подзолистой почвы; в расчете на абсолютно сухую навеску

I. Процентное (по массе) содержание окислов

Горизонт	Глубина, см	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Сумма
A_1A_2	2—11	73,04	8,74	2,57	1,02	0,66	2,22	1,10	89,35
A_2	11—27	78,43	10,02	2,69	0,92	0,73	2,37	1,20	96,36
A_2	33—42	81,34	7,83	2,65	1,19	0,72	2,23	1,17	97,13
B_1	60—87	73,85	11,52	4,39	1,12	1,28	2,71	1,04	95,91
B_2	90—100	72,49	12,34	4,88	1,17	1,30	2,70	1,10	95,98
B_3	170—190	70,00	13,59	5,26	1,03	1,76	2,62	1,07	95,33

II. Процентное (по массе) содержание элементов

Горизонт	Глубина, см	Si	Al	Fe	Ca	Mg	K	Na	O
A_1A_2	2—11	34,18	4,62	1,80	0,73	0,40	1,84	0,82	44,96
A_2	11—27	36,71	5,30	1,88	0,66	0,44	1,97	0,89	48,51
A_2	33—42	38,07	4,14	1,85	0,85	0,43	1,85	0,87	49,07
B_1	60—87	34,56	6,09	3,07	0,80	0,76	2,25	0,77	47,61
B_2	90—100	33,93	6,53	3,41	0,84	0,78	2,24	0,82	47,43
B_3	170—190	32,76	7,19	3,68	0,74	1,06	2,17	0,79	46,94

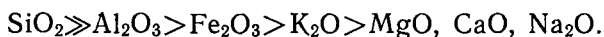
III. Содержание элементов, моль/кг

Горизонт	Глубина, см	Si	Al	Fe	Ca	Mg	K	Na	O
A_1A_2	2—11	12,17	1,71	0,32	0,18	0,16	0,47	0,36	28,10
A_2	11—27	13,07	1,96	0,34	0,16	0,18	0,50	0,39	30,32
A_2	33—42	13,55	1,53	0,33	0,21	0,18	0,47	0,38	30,67
B_1	60—87	12,30	2,26	0,55	0,20	0,31	0,58	0,33	29,76
B_2	90—110	12,08	2,42	0,61	0,21	0,32	0,57	0,36	29,64
B_3	170—190	11,66	2,66	0,66	0,19	0,44	0,56	0,35	29,34

IV. Мольные доли элементов, % от суммы молей

Горизонт	Глубина, см	Сумма, моль/кг	Si	Al	Fe	Ca	Mg	K	Na	O
A ₁ A ₂	2—11	43,47	28,0	3,9	0,7	0,4	0,4	1,1	0,8	64,6
A ₂	11—27	46,92	27,9	4,2	0,7	0,3	0,4	1,1	0,8	64,6
A ₂	33—42	47,32	28,6	3,2	0,7	0,4	0,4	1,0	0,8	64,8
B ₁	60—87	46,29	26,6	4,9	1,2	0,4	0,7	1,3	0,7	64,3
B ₂	90—110	46,21	26,1	5,2	1,3	0,5	0,7	1,2	0,8	64,1
B ₃	170—190	45,86	25,4	5,8	1,4	0,4	1,0	1,2	0,8	64,0

жится наибольшее количество органического вещества. По весовому содержанию окислы располагаются в следующий убывающий ряд:



При пересчете на элементы этот ряд сохраняется, но соотношение элементов меняется. Так, в гор. A₁A₂ отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ равно 8,4, тогда как отношение $\text{Si}/\text{Al}=7,4$. Еще резче это отношение выражено при сопоставлении кремния и железа. В том же горизонте отношение $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3=28,4$, а $\text{Si}/\text{Fe}=19,0$.

Пересчетные коэффициенты отношений зависят от атомных масс и формулы оксида. Ниже приведены некоторые массовые пересчетные коэффициенты.

Исходное отношение		Искомое отношение		Пересчетный коэффициент
$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	→	$\frac{\text{Si}}{\text{Al}}$	→	0,88
$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$	→	$\frac{\text{Si}}{\text{Fe}}$	→	0,67
$\frac{\text{SiO}_2}{\text{CaO}}$	→	$\frac{\text{Si}}{\text{Ca}}$	→	0,65
$\frac{\text{SiO}_2}{\text{MgO}}$	→	$\frac{\text{Si}}{\text{Mg}}$	→	0,77
$\frac{\text{SiO}_2}{\text{K}_2\text{O}}$	→	$\frac{\text{Si}}{\text{K}}$	→	0,56
$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}}$	→	$\frac{\text{Si}}{\text{Na}}$	→	0,63

Пересчетные коэффициенты неодинаковы и это означает, что выводы о накоплении, миграции элементов, их перераспределении в почвенном профиле будут различны в зависимости от выбранной формы выражения результатов анализа. Еще более контрастны заключения при использовании не весовых (массовых), а мольных величин.

В весовом выражении количество Al (по массе) в 2—3 раза превышает содержание Fe, а по числу атомов в 4—5 раз больше, чем Fe (см. табл. 5). По массе количество Ca в верхних горизонтах в 1,5—2 раза больше, чем Mg, но по числу атомов уровни содержания Ca и Mg соизмеримы, или даже Mg преобладает. Также сглаживаются различия между K и Na. Поскольку генетические вопросы в почвоведении во многом основаны на количественной химической характеристике почв и на соотношении элементов (или групп элементов), то выбор способа вычисления имеет принципиально важное значение.

В зависимости от решаемой задачи могут быть использованы различные способы расчета результатов анализов. Наиболее употребительны из них следующие:

1) вычисление на воздушно-сухую массу (навеску) почвы; 2) вычисление на абсолютно сухую (высушенную при 105° С) почву; 3) расчет на прокаленную почву; 4) расчет на безгумусную массу почвы; 5) расчет на бескарбонатную почву; 6) расчет на безгумусную и бескарбонатную почву; 7) вычисление на определенный объем почвы.

Кроме того, прибегают и к различным частным показателям. Например, пересчет ведется не на всю почву, а на ее часть. Так, содержание углерода и азота можно вычислять не на всю массу почвы, а только на количество содержащегося в ней органического вещества. Это позволяет выявить качественные особенности гумуса. Кроме перечисленных можно предложить множество других способов пересчета, но следует предостеречь начинающих исследователей от излишнего увлечения такими поисками. Каждый показатель и способ расчета должен опираться на определенный физический смысл, только тогда он будет полезен и не внесет путаницы в оценку химических свойств почвы.

Цель пересчета элементного состава почвы на высушенную навеску очевидна; он обусловлен необходимостью сопоставления почв в некотором условно выбранном стандартном состоянии. Влажность почв — величина переменная, зависит от срока и условий взятия образца в поле, его хранения, влажности воздуха в лаборатории. Поэтому принято расчет вести на почву, высушенную при 105° С. Считается, что при этом удаляется гигроскопическая вода (сорбированная из воздуха), но не затрагивается вода конституционная. Если для анализа была взята влажная или воздушно-сухая почва, то для пересчета на абсолютно сухую почву содержание определяемого элемента умножают на коэффициент $\frac{100 + A}{100}$, где A — влажность почвы в расчете на высушенную при 105° С навеску.

Для пересчета элементного состава на безгумусную, бескарбонатную почву и т. п. используется коэффициент иного вида, а именно $\frac{100}{100 - X}$, где X — процентное содержание в почве гумуса, карбонатов или любого другого компонента (или их суммы), влияние которого на элементный состав необходимо элиминировать. Различия в упомянутых способах расчета обусловлены тем, что содержание воды в почве вычисляют на безводную навеску, тогда как содержание гумуса (карбонатов и т. п.) — на всю массу почвы включая гумус (карбонаты и т. п.).

Пересчет элементного состава на безгумусную (бескарбонатную и т. п.) навеску осуществляют для того, чтобы выявить реальную профильную дифференциацию почвы по элементному составу. Дело в том, что неодинаковое содержание какого-либо элемента в двух сравниваемых генетических горизонтах может быть обусловлено тремя различными причинами: 1) неоднородностью почвообразующей породы; 2) абсолютным накоплением или потерей элемента за счет переноса его соединений в почвенном профиле; 3) относительным накоплением (потерей) элемента вследствие потери (накопления) в данном горизонте других химических веществ.

Анализ первого случая — влияния неоднородности породы — очень сложная задача, требующая специальных приемов для решения. Наиболее часто почвоведом приходится сталкиваться с необходимостью различать второй и третий случаи, т. е. отличать абсолютное накопление (потерю) от относительного.

Кажущееся обеднение генетического горизонта каким-либо элементом (относительная потеря) часто наблюдается при аккумуляции гумуса, карбонатов или легкорастворимых солей. Если, например, в верхнем перегнойно-аккумулятивном горизонте накопилось значительное количество органического вещества, то доля минеральных компонентов (не накапливающихся в составе органического вещества) окажется пониженной, если элементный состав выражать в молях или процентах на воздушно-сухую почву. Доля тех же элементов в нижележащем горизонте окажется уже повышенной. Это может повлечь за собой ложный вывод о миграционных процессах в профиле изучаемой почвы. Рассматриваемые способы пересчета и позволяют как раз избежать ложных выводов, сделать правильное заключение о процессах миграции и аккумуляции веществ в почвенном профиле.

В качестве примера рассмотрим элементный состав типичного чернозема из Курской области (табл. 6). Если рассматривать состав в рас-

Таблица 6

Распределение Si, Al и Fe по профилю типичного чернозема, мас. %

Горизонт, глубина, см	На абсолютно сухую навеску			На безгумусную навеску			На бескарбонатную навеску			На прокален- ную бескарбо- натную навеску		
	Si	Al	Fe	Si	Al	Fe	Si	Al	Fe	Si	Al	Fe
A 0—10	31,9	4,9	2,6	35,8	5,5	2,9	31,9	4,9	2,6	37,0	5,6	3,0
A 40—50	33,9	5,7	2,7	35,7	6,0	2,8	33,9	5,7	2,7	36,6	6,2	2,9
B _к 100—110	28,7	4,6	2,4	29,0	4,7	2,4	35,3	5,7	3,0	36,7	5,9	3,1

чете на всю массу почвы (абсолютно сухая навеска), то сразу обращает внимание дифференциация профиля: максимальная концентрация Si, Al, Fe приурочена к слою 40—50 см. Верхний и нижние горизонты ими обеднены. Однако вывод о перераспределении силикатов, Al и Fe по горизонтам был бы преждевременным. Для правильного решения вопроса следует обратить внимание на то, что верхний горизонт (0—10 см) этой почвы содержит около 11% гумуса; в слое 40—50 см его уже только 5,3%, а в B_к — 1,48%. В то же время в гор. B_к содержится до 19% карбонатов (в пересчете на CaCO₃). Нетрудно поэтому увидеть, что дифференциация профиля по содержанию Si, Al и Fe кажущаяся, не связана с переносом этих элементов по профилю, а вызвана накоплением органических веществ и CaCO₃. При пересчете на безгумусную навеску концентрация элементов в двух верхних горизонтах почти выравнивается (см. табл. 6). Когда элиминировано влияние карбонатов, то сближается состав двух нижних горизонтов. Если, наконец, учесть и влияние гумуса, и влияние карбонатов, как это сделано в последних столбцах табл. 6 (пересчет на прокаленную и бескарбонатную почву), то становится очевидным, что в пределах рассмотренной толщи типичного чернозема дифференциация элементного состава практически не происходила.

Почвообразовательный процесс сопровождается не только химическими изменениями; меняется также объемная масса (относительная плотность) почвы. Это может происходить за счет механического разрыхления или уплотнения почвообразующей породы, а также вследствие привноса вещества, заполняющего поры почвы. Выщелачивание ряда веществ может увеличивать порозность почвы, что, в свою очередь, снижает плотность горизонта. В таких условиях информация об элементном составе окажется неполной или неточной, если не принято

во внимание изменение объема почвы. Особенно важны эти параметры при решении балансовых задач.

Относительную плотность почвы можно учесть двумя путями: 1) выражением элементного состава не на единицу массы почвы, а на единицу ее объема; 2) подсчетом запасов элементов. Запасы обычно вычисляют для каждого горизонта почвы в отдельности в расчете на гектар или на призму площадью горизонтального сечения равной 1 м².

Для быстрого вычисления запасов можно воспользоваться формулой:

$$A = 1000 \cdot H \cdot V \cdot X,$$

где A — запас элемента в кг/га в слое почвы мощностью H , см; V — объемная масса почвы; X — содержание элемента в %.

Запасы элементов вычисляют послойно (на горизонт или на определенную мощность почвенного слоя). Общий запас элемента в почве (кг/га, т/га, г/см² и т. п.) находят суммированием запасов во всех генетических горизонтах:

$$A = A_{A_1} + A_{A_2} + A_{B_1} + \dots$$

Практически в большинстве случаев ограничиваются нахождением запасов элементов в пахотном слое почвы (0—20 см), в слое 0—50 или 0—100 см.

Анализ запасов элементов или веществ позволяет вскрыть причины некоторых изменений химического состава, происходящих при распашке почв, их окультуривании, мелиорации. Изучение только концентрации, или содержания, элементов в отдельных слоях почвы может привести к ошибочным выводам. Типичный пример — характер изменения содержания углерода органического вещества при распашке целинных почв. Практически в любых целинных почвах максимальное содержание органического углерода приурочено к самому поверхностному слою, чаще всего это слой 0—5 или 0—10 см.

Допустим, что содержание $C_{орг}$ в слое 0—10 см было равно C_1 , а в слое 10—20 см равно C_2 , причем $C_2 < C_1$. Запасы $C_{орг}$ тогда соответственно равны в слое 0—10 см:

$$A_1 = 1000 \cdot 10 \cdot V_1 \cdot C_1$$

и в слое 10—20 см

$$A_2 = 1000 \cdot 10 \cdot V_2 \cdot C_2$$

Общий запас в слое 0—20 см равен $A_1 + A_2 = 1000 \cdot 10 \cdot V(C_1 + C_2)$, если $V_1 = V_2 = V$.

После распашки на глубину 20 см усредненный запас $C_{орг}$ составит в гор. $A_{пах}$

$$A_3 = 1000 \cdot 20 \cdot V \cdot C_3$$

Но если суммарный запас органического вещества не изменился, то при условном равенстве объемных масс получим, что

$$1000 \cdot 10 \cdot V \cdot (C_1 + C_2) = 1000 \cdot 20 \cdot V \cdot C_3$$

или

$$C_3 = \frac{C_1 + C_2}{2}.$$

Следовательно, в результате распашки содержание органического вещества в пахотном слое можно рассчитать как средневзвешенную величину из содержания гумуса в слоях 0—10 и 10—20 см целинной почвы. Так как условием задачи было принято, что $C_2 < C_1$, то очевидно, что и $C_3 < C_1$.

Этот расчет иллюстрирует простой логический вывод, что формирование пахотного горизонта может характеризоваться уменьшением концентрации органического вещества в гор. $A_{\text{пах}}$ по сравнению с гор. A_1 даже без усиления минерализации гумуса, а только за счет перемешивания двух (или более) различных по составу горизонтов.

Мольные отношения элементов

В ходе почвообразовательного процесса соотношение элементов или остается постоянным, или закономерно изменяется. Анализ соотношений концентраций пар элементов позволяет получить принципиально важную и новую информацию о свойствах почв и протекающих в них процессах.

В почвоведении широко используются вычисление отношений таких пар, как $C : H$, $C : N$, $C : O$, $SiO_2 : Al_2O_3$, $SiO_2 : Fe_2O_3$. По отношению $C : H$ можно сделать заключение о типе строения органических веществ почв, отношение $C : N$ характеризует обогащенность гумуса азотом и позволяет судить о некоторых особенностях гумусообразования. Величина $SiO_2 : Al_2O_3$ характерна для различных типов глинистых минералов и может быть использована как дополнительный диагностический признак при определении минералогического состава. Отношения $SiO_2 : Al_2O_3$ или $SiO_2 : Fe_2O_3$ используются для разделения кор выветривания и почв на типы по их химическому составу.

Перечисленные выше отношения вычисляют как мольные (раньше говорили — атомные, молекулярные) величины. Чтобы получить мольные отношения элементов необходимо найденные при анализе содержания элементов (в процентах) разделить на их атомные массы. Принимая во внимание особенности почвы как объекта анализа и погрешности анализа вполне можно ограничиться округленными до целых чисел значениями атомных масс. Тогда получим следующие формулы для вычисления мольных отношений:

$$\text{для отношения } C : H — \frac{C(\%) \cdot 1}{12 \cdot H(\%)},$$

где $C(\%)$, $H(\%)$ — процентное содержание элемента в изучаемой пробе;

$$\text{для отношения } C : N — \frac{C(\%) \cdot 14}{12 \cdot N(\%)} = \frac{C(\%)}{N(\%)} \cdot 1,17;$$

$$\text{для отношения } C : O — \frac{C(\%) \cdot 16}{12 \cdot O(\%)} = \frac{C(\%)}{O(\%)} \cdot 1,33;$$

$$\text{для отношения } [SiO_2] : [Al_2O_3] — \frac{SiO_2(\%) \cdot 102}{60 \cdot Al_2O_3(\%)} = \frac{SiO_2(\%)}{Al_2O_3(\%)} \cdot 1,7;$$

$$\text{для отношения } [SiO_2] : [Fe_2O_3] — \frac{SiO_2(\%) \cdot 160}{60 \cdot Fe_2O_3(\%)} = \frac{SiO_2(\%)}{Fe_2O_3(\%)} \cdot 2,67.$$

При вычислении отношения $\frac{SiO_2}{R_2O_3}$ под R_2O_3 понимают сумму $Al_2O_3 + Fe_2O_3$; тогда сначала находят сумму молей $Al_2O_3 + Fe_2O_3$, которая равна $\frac{Al_2O_3(\%)}{102} + \frac{Fe_2O_3(\%)}{160}$. Затем на эту сумму делят число молей SiO_2 . Использование отношений $C : H$, $C : N$, $C : O$ для характерис-

тики органического вещества почв обсуждено в главе, посвященной элементному составу гумусовых веществ.

По С. В. Зонну, иллитная фракция аллитных кор (обогащенных алюминием) имеет отношение $\text{SiO}_2 : \text{R}_2\text{O}_3 < 2,5$. Кобы сииллитные характеризуются отношением $\text{SiO}_2 : \text{R}_2\text{O}_3$ (в иллитной фракции) $> 2,5$. Сииллитные коры подразделяются, в свою очередь, на сииллитные и феррсииллитные. Аллитные коры подразделяются на аллитные (Al_2O_3 резко преобладает над Fe_2O_3), ферраллитные (Al_2O_3 преобладает над Fe_2O_3) и ферритные (Fe_2O_3 преобладает над SiO_2 и Al_2O_3 во всей массе коры). Анализ мольных отношений в этом случае показывает, какие элементы накапливаются в породе в результате выветривания.

Для оценки потери и накопления щелочных или щелочноземельных элементов в продуктах выветривания вычисляют мольные отношения

$$\frac{\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3}, \quad \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{Al}_2\text{O}_3} \quad \text{или} \quad \frac{\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$$

Способ вычисления — аналогичный изложенному выше.

При использовании элементного состава как дополнительного признака для идентификации глинистых минералов также необходимо вычисление мольных отношений элементов или их окислов. Каолинит характеризуется мольным отношением $\text{Si} : \text{Al} = 1 : 1$ или $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2$; такое же отношение $\text{Si} : \text{Al}$ в мусковите. В минералах группы монтмориллонита отношение $\text{SiO}_2 : \text{R}_2\text{O}_3$ повышено до 4.

Следует обратить внимание на то, что при вычислении элювиально-аккумулятивных коэффициентов EA_R форма выражения результатов анализа не имеет значения. По А. А. Роде, величина EA_R для какого-либо элемента R (или его окисла) выражается формулой:

$$EA_R = \frac{R_1 S_0}{R_0 S_i},$$

где R_1 и R_0 — содержание элемента (его окисла) в изучаемом генетическом горизонте и в неизмененной почвообразующей породе соответственно; S_i и S_0 — то же для элемента (окисла) — стабильного свидетеля, не мигрирующего по почвенному профилю. В качестве свидетеля предлагалось использовать валовое содержание SiO_2 или SiO_2 кварца, а также наиболее устойчивых минералов (турмалин, циркон). В приведенной выше формуле содержание окисла (элемента) можно выражать в любой удобной форме, поскольку пересчетные коэффициенты окисла на элемент, процента на моли и т. п. входят и в числитель и в знаменатель, не влияя, следовательно, на величину коэффициента EA_R .

Фазовый состав почвы

Элементный состав почвы становится сравнительно мало информативным, когда приходится решать вопрос о механизмах почвенных процессов и о тех законах, которым эти процессы подчиняются.

Почвообразование осуществляется в результате множества протекающих одновременно или последовательно процессов и химических реакций. Полной и достаточно стройной классификации этих процессов пока нет.

В первом приближении почвенно-химические процессы можно подразделить на следующие большие группы.

1. Процессы трансформации органических и минеральных компонентов почвы.

2. Процессы переноса вещества.

3. Специфические сложные процессы формирования отдельных почвенных горизонтов или почвенного профиля.

Процессы трансформации объединяют химические реакции разложения, синтеза и перестройки различных веществ, входящих в почвообразующую породу, в состав почвы или привносимых в почвы извне. К ним относятся все реакции выветривания (разложения) минералов и горных пород, идущие путем растворения, окисления, восстановления, гидролиза и т. п. Сюда же входят реакции минерализации органического вещества, процессы гумификации, реакции образования и растворения осадков.

Процессы переноса вещества охватывают как внутрипочвенную миграцию (в том числе внутригоризонтную, внутрипедную) вещества, так и миграцию с переносом вещества через границу почва — сопряженная среда (атмосфера, воды, породы). Частными видами процессов этой группы являются элювирование и иллювирование, аккумуляция, выщелачивание, лессиваж.

Процессы преобразования почвы и ее отдельных горизонтов воспринимаются как целостное, специфическое явление, но состоящее из многих частных процессов и реакций. К ним можно отнести оглеение, оподзоливание и т. п.

Понимание всех этих процессов опирается уже не на элементный состав почвы, а на ее вещественный (молекулярный) состав. В конкретных реакциях участвуют не атомы, а ионы и молекулы, и поэтому химия почв реально базируется на свойствах молекул. Характерная черта любой почвы — ее многофазность, когда молекулы одного типа могут входить в разные фазы и поэтому в неодинаковой степени участвовать в химических реакциях.

Фазой называется совокупность гомогенных частей гетерогенной системы, обладающих одинаковым составом и одинаковыми термодинамическими свойствами, независимо от массы. Иногда фазу определяют как совокупность всех гомогенных частей системы, одинаковых во всех точках по составу и по всем химическим и физическим свойствам и отграниченных от других частей системы некоторой видимой поверхностью (поверхностью раздела).

Если исходить из этого определения, то становится ясно, что почва представляет собой многофазную систему. Излагаемые иногда представления о почве как о трехфазной системе (твердая, жидкая, газообразная фазы) не согласуются со строгим определением понятия «фаза». Можно, очевидно, говорить о том, что почва представлена твердой, жидкой и газообразной частью, но термин «фаза» употребляется в химии и термодинамике в строго определенном смысле, и осуществлять подмену одного термина другим, несмотря на привычные для многих почвоведов представления, недопустимо.

Общее число твердых фаз в любой почве может быть очень велико; полного их перечня пока нет. Многие фазы хорошо различимы невооруженным глазом или при просмотре в оптическом и электронном микроскопах. Отдельные фазы составляют совокупности частиц кварца, слюд, обломков полевых шпатов, кристаллов или обломков кристаллов каолинита, галлуазита и т. д. Особыми фазами представлены скопления труднорастворимых или легкорастворимых солей, оксидов, гидроксидов. Одинаковые по составу, но различные по кристаллическому строению компоненты образуют различные фазы; например, карбонат кальция CaCO_3 может быть представлен кристаллами кальцита или арагонита. На рис. 6 в качестве примера приведены различаемые в электронном растровом микроскопе некоторые кристаллические твер-

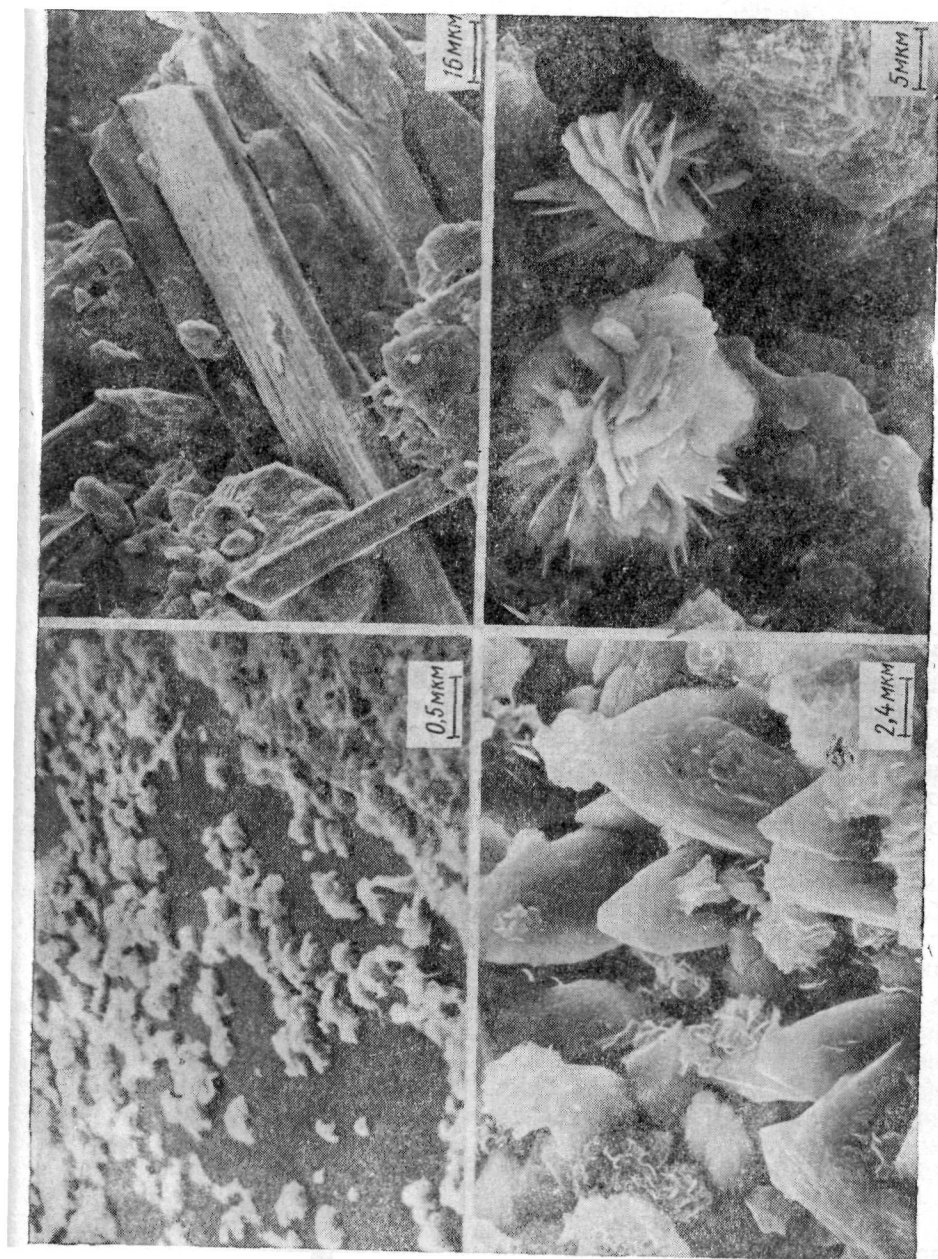


Рис. 6. Растровая электронная микроскопия минеральных новообразований (фото С. А. Шобы): а — выделения тонкодисперсного гетита на базальной пластинке биотита (дерново-подзолистая почва); б — призмовидная форма гипса; в — ромбовидные кальцита и выделения окислов марганца ажурной формы в трещинах карбонатной конкреции; г — кристаллы барита в пустотах (Fe, Mn)-карбонатной конкреции (пойменная почва)

дые фазы. Вещества, присутствующие в микроколичествах, образуют микроскопические фазы, не обнаруживаемые даже электронным микроскопом в сложной почвенной системе и выявляемые только методами химии. Например, цинк в твердых фазах может быть представлен в форме карбоната $ZnCO_3$ (смитсонит) или фосфата $Zn_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O$ (гопсит).

Приведенные выше определения фазы были даны в предположении, что система не находится под действием внешнего поля. Влияние внешних полей может нарушать однородность фазы; наложение электрического поля на раствор соли (одна фаза) вызывает пространственное разделение ионов в системе, т. е. приводит к неоднородности. Если это не привело к необратимым изменениям состава, то такая неоднородность исчезает, как только будет снято внешнее поле.

Внешними полями для почвы всегда являются поле тяготения и магнитное поле Земли. Кроме того, почва — термодинамически открытая система. В таких условиях передвижение воды под влиянием гравитационных сил постоянно нарушает однородность почвенного раствора. За счет движения воды и колебаний температуры осуществляется и обмен почвенного и атмосферного воздуха. Под влиянием этих сил состав почвенного раствора и почвенного воздуха не остается неизменным в разных объемах почвы. Однако рассматривать неодинаковые по составу части почвенного раствора как разные фазы было бы неверно, поскольку они не отграничены друг от друга видимой поверхностью раздела, а после снятия внешних сил такая система самопроизвольно переходит в состояние равновесия. То же следует сказать и о почвенном воздухе.

Фазовый состав почвы не тождествен вещественному составу почвы. Число фаз может быть больше числа веществ, составляющих систему. Такой случай уже упоминался: карбонат кальция может образовывать минимум три фазы — кальцит, арагонит, люблинит. Возможен и противоположный случай, когда число фаз меньше числа составляющих веществ; очевидно, что при этом одна из фаз (или некоторые фазы) образованы за счет нескольких составляющих веществ. Типичный пример — почвенный раствор. Практически каждый химический элемент в почве входит в состав нескольких составляющих веществ и обнаруживается одновременно в нескольких фазах.

Взаимодействие веществ, входящих в разные фазы почвы, определяется общими законами химической термодинамики. Условие равновесия в многофазной системе достаточно простое: химический потенциал μ любого компонента многофазной системы при равновесии должен быть одинаковым во всех фазах системы:

$$\begin{aligned}\mu_1' &= \mu_1'' = \mu_1''' = \dots = \mu_1^n, \\ \mu_2' &= \mu_2'' = \mu_2''' = \dots = \mu_2^n, \\ \mu_i' &= \mu_i'' = \mu_i''' = \dots = \mu_i^n,\end{aligned}$$

где μ — химический потенциал i -того (1-го, 2-го, ..., n -го) компонента системы. Верхними индексами μ' , μ'' , ..., μ^n указаны различные фазы системы. Под компонентом здесь понимаются химически индивидуальные вещества.

Химический потенциал i -того компонента μ_i связан с его активностью простым соотношением:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i,$$

где μ_i^0 — химический потенциал i -того компонента в стандартном сос-

тоянии, a_i — его активность, R — газовая постоянная и T — температура. Из условия равенства химических потенциалов вытекает равенство активностей одного и того же компонента во всех фазах системы.

Химический потенциал компонента равен приращению изобарного потенциала данной фазы при введении в нее дополнительного количества компонента при прочих постоянных условиях. Исходя из приведенного выше уравнения химический потенциал можно определить как работу, которую надо затратить, чтобы изменить активность данного компонента на единицу. В гетерогенных системах, каковыми являются почвы, возможен самопроизвольный переход данного компонента из той фазы, где его химический потенциал выше, в ту фазу, где химический потенциал изучаемого компонента ниже. В соответствии с этими положениями химический потенциал (и активность) компонента может быть использован для описания переноса, миграции и адсорбции компонента в почве; он необходим и для прогноза потребления тех или иных элементов растениями.

Если перенос вещества между фазами связан с изменением зарядов, то условие фазовых равновесий формулируется как равенство *электрoхимических потенциалов*:

$$\mu_1 + zF\psi_1 = \mu_2 + zF\psi_2,$$

где μ_1 и μ_2 — химические потенциалы компонента в двух равновесных фазах, z — заряды (валентности) компонентов, F — число Фарадея, ψ_1 и ψ_2 — электрические потенциалы в соответствующих фазах.

Так как $\mu = \mu_0 + RT \ln a$, то, подставляя это выражение в последнее уравнение, получим:

$$\mu_0 + RT \ln a_1 + zF\psi_1 = \mu_0 + RT \ln a_2 + zF\psi_2.$$

Отсюда

$$zF\psi_1 - zF\psi_2 = RT \ln a_2 - RT \ln a_1 \quad \text{или} \quad \psi_1 - \psi_2 = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1}.$$

Иными словами, скачок потенциала между фазами в такой системе является функцией отношения активностей потенциалопределяющего компонента.

Электрический скачок потенциала характерен для границы раздела коллоидная частица—дисперсионная среда и проявляется в почве почти у всех частиц, которые по размерам относятся к фракции ила и физической глины.

В системе твердые фазы почвы—почвенный раствор равновесное состояние достигается очень редко. В природных условиях однажды достигнутое равновесие (или приближение к нему) непрерывно смещается вследствие изменения температуры, испарения или гравитационного перемещения воды, обмена веществ между почвой и корневыми системами растений, деятельности микрофлоры и почвенной фауны. Но и в лабораторных условиях равновесные состояния редки. Многие процессы взаимодействия между почвенным раствором и твердыми фазами идут медленно, в том числе и растворение труднорастворимых солей. Особенно медленно протекают диффузионные процессы, гидролиз алюмосиликатов. Наблюдаемая в лабораторных экспериментах относительная стабильность состава вытяжек или суспензий далеко не всегда служит гарантией достижения равновесия. Чаще дело сводится к достижению *стационарного состояния*, когда равновесие еще не достигнуто, но процесс идет настолько медленно, что какие-либо изменения в системе практически не удастся обнаружить.

Изложенные особенности почвы как многофазной системы требуют в каждом конкретном случае внимательного рассмотрения возможности приложения простых (или упрощенных) термодинамических уравнений для анализа системы твердые фазы почвы — почвенный раствор.

ГЛАВА 3

СОЕДИНЕНИЯ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВАХ

Содержание в почвах элементов I и II групп периодической системы элементов Д. И. Менделеева варьирует в очень широких пределах, а формы их соединений разнообразны. В наибольших количествах в почвах и породах присутствуют макроэлементы Na, K, Mg и Ca; их содержание достигает целых процентов (весовых) или 0,3—0,9 М/кг (табл. 7). Остальные элементы по количественному содержанию должны быть отнесены к микро- и ультрамикроэлементам.

Таблица 7

Среднее содержание элементов I и II групп
в почвах и литосфере, %

Элемент	Литосфера	Почва	Элемент	Литосфера	Почва
Li	0,02	0,003	Be	$n \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-4}$
Na	2,0	0,63	Mg	2,1	0,63
K	1,1	1,36	Ca	2,6	1,37
Rb	$4 \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-3}$	Sr	0,05	0,05
Cs	$1 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	Ba	0,10	0,06
			Ra	—	$8 \cdot 10^{-7}$

К щелочным металлам относятся только элементы подгруппы Li—Cs, окислы которых при взаимодействии с водой образуют щелочи. Для этих элементов характерна легкая отдача единственного внешнего электрона с образованием одновалентного катиона и отсутствие тенденции к присоединению электронов. Внешняя электронная оболочка у них представлена одним электроном s^1 , но у K, Rb и Cs имеются предшествующие незаполненные орбиты.

В соответствии с содержанием реальную конституционную роль из щелочных металлов играют только K и Na, они участвуют в построении многих соединений, формирующих почвенную массу.

В почвах и породах K и Na входят в состав нескольких групп соединений. Преобладающая часть сосредоточена в кислых и основных полевых шпатах и слюдах, важными формами соединений являются обменные катионы K^+ и Na^+ , входящие в почвенный поглощающий комплекс, и, наконец, растворимые соли. В почвах засоленного ряда K^+ и Na^+ водорастворимых солей могут доминировать.

Соотношение разных форм соединений K и Na хорошо иллюстрируется схемой Н. И. Горбунова распределения элементов по различным видам резервов. Валовое содержание элемента Н. И. Горбунов называет *общим резервом*, который включает непосредственный, ближний и потенциальный резервы. Количество элемента, извлекаемое из почвы принятыми в агрохимии вытяжками, называется *непосредственным резервом*. В него входят катионы растворимых солей и обменные катио-

ны. Содержание элементов в илистой фракции почв составляет его *ближний резерв*. Это преимущественно катионы межслоевых позиций минералов с разбухающей или стабильной решеткой. Элементы *потенциального резерва* представлены преимущественно кислыми плагиоклазами и калиевыми полевыми шпатами, которые входят во фракции ме-

Таблица 8

Распределение К и Na по резервам (по Горбунову, 1978) мг/100 г почвы

Почва	Глубина, см	Резерв			
		потенци- альный	ближний	непосред- ственный	общий
К а л и й					
Дерново-подзолистая	0—10	1408	236	7	1651
	29—37	1324	295	7	1626
	48—56	1273	378	9	1660
	100—110	939	520	10	1469
Чернозем типичный	0—10	1082	622	14	1718
	70—80	950	671	15	1636
	270	934	739	12	1685
Н а т р и й					
Солонец столбчатый	1—3	361	129	6	496
	3—15	376	179	224	779
	15—30	343	199	316	858
	40—50	434	163	217	814
	60—75	465	119	74	658
	200	422	161	75	658
Солонец содово-суль- фатный	0—2	1002	94	7	1103
	2—20	904	145	195	1244
	20—30	924	186	207	1317
	30—40	1276	169	228	1673
	54—70	808	147	273	1228

ханических элементов более 0,001 мм. Распределение К и Na по резервам некоторых почв показано в табл. 8.

Общее содержание (или общий резерв) зависит от механического и минералогического состава почв. В легких почвах все виды резервов ниже, особенно, если фракция более 0,001 мм обогащена кварцем. В почвах, развитых на каолинистых глинах, резервы ниже, чем в почвах, обогащенных смектитовыми минералами. Ближний резерв в значительной мере зависит от емкости катионного обмена. Доля непосредственных резервов калия и натрия максимальна в засоленных почвах.

Калий входит в состав полевых шпатов и алюмосиликатов группы слюд, особенно в состав иллитов. Калиевые полевые шпаты, встречающиеся в почвах, представлены микроклином, ортоклазом, санидином, адуляром, общая формула которых $K[AlSi_3O_8]$. Санидин, как и анортоклаз, содержит и калий и натрий — $(K, Na) \cdot [AlSi_3O_8]$. Содержание калия в слюдах и полевых шпатах составляет 8—14% (табл. 9), но может значительно варьировать в зависимости от наличия примесей или выветрелости минералов.

Натрий входит в состав конечного члена изоморфного ряда плагиоклазов — альбита $Na[AlSi_3O_8]$, расчетное содержание Na в кото-

Некоторые К- и Na-содержащие минералы

Минерал	Формула	Содержание, %	
		Na	К
Полевые шпаты			
ортоклаз	$K[AlSi_3O_8]$	—	14
альбит	$Na[AlSi_3O_8]$	9	—
Фельдшпатицы			
нефелин	$mNaAlSiO_4 + nKAlSiO_4 + pCaAlSiO_4 + NaAlSi_3O_8$	—	—
Na-нефелин		16	—
К-нефелин		—	25
лейцит	$KAlSi_2O_6$	—	18
анальцим	$NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$	10	—
Слюды			
биотит	$K(Mg, Fe)_3[AlSi_3O_{10}](OH, F)_2$	—	6
мусковит	$KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$	—	9,8
флогопит	$KMg_3[AlSi_3O_{10}](OH, F)_2$	—	8,6
Гидрослюды			
гидромусковит	$KAl_2[(Si, Al)_4O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$	—	—
Иллит		—	5,4
Сульфаты			
тенардит	Na_2SO_4	32	—
мирабилит	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	14	—
глауберит	$Na_2Ca(SO_4)_2$	16	—
полигалит	$K_2MgCa_2(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$	—	13,9
Бораты			
бура	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	12	—
Нитраты			
натриевая селитра	$NaNO_3$	27	—
калиевая селитра	KNO_3	—	38,6
Хлориды			
галит	$NaCl$	39	—
карналит	$MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$	—	14

ром составляет 7,8%, а также в состав других плагиоклазов, представленных изоморфными смесями альбита и анортита $Ca[Al_2Si_2O_8]$.

Натрий и калий образуют однокатионные соединения, но геохимическое поведение их различно. Об этом свидетельствует уже то, что натрий содержится преимущественно в полевых шпатах и фельдшпатах, а калий — в слюдах и слюдоподобных минералах. Эти различия обусловлены химическими особенностями элементов. При одинаковом заряде ионы K^+ и Na^+ существенно различаются по ионным радиусам и степени гидратации:

Показатель	Na^+	K^+
Ионный радиус, Å	0,98	1,33
Число гидратации (молекул H_2O на ион)	9—11	5—6
Радиус гидратированных ионов, Å	7,9	5,3

Приуроченность калия к слюдам обусловлена их кристаллохимическими особенностями. Слюды относятся к трехслойным силикатам, в которых октаэдрический слой гидраргиллитового типа заключен между двумя слоями кремнекислородных тетраэдров. В тетраэдрических слоях около четверти ионов Si^{4+} замещены на Al^{3+} , что создает избыточный отрицательный заряд, который компенсируется ионами калия. В струк-

туре мусковита внешние атомы кислорода тетраэдрических слоев расположены так, что образуют гексагональные кольца. Два трехслойных пакета, образующие элементарную ячейку мусковита, совмещены таким образом, что противоположные гексагональные кольца совпадают, образуя пустоты, в которых и размещаются ионы K^+ в двенадцатикратной координации. Радиус иона K^+ равен 1,33 Å, радиус иона кислорода, соответствующий в первом приближении радиусу этих пустот, равен 1,36 Å. Таким образом, калий плотно входит в пустоты и прочно связывает пакеты слюды, что выгодно в термодинамическом отношении. Меньший по размерам ион Na^+ (радиус 0,98 Å), а тем более Li^+ (радиус 0,68 Å) не могут обеспечить столь выигрышного положения в структуре слюды.

В каркасных силикатах ионы металлов расположены в пустотах жесткой решетки и меньший по размерам ион Na^+ может легче занимать различные положения.

Эти особенности Na и K отражаются на их распределении по зернам и по фракциям механических элементов почвы. Полевые шпаты и другие, как их иногда называют, первичные минералы тяготеют к крупным фракциям, тогда как слюдоподобные минералы — к тонко-

Таблица 10

Содержание Na и K в механических фракциях
глубокостволчатого солонца, % (по Манучарову, 1973)

Фракция, мм	Гор. А ₁		Гор. С	
	Na	K	Na	K
мелее 0,001	0,29	2,02	0,31	2,20
0,001—0,005	1,20	1,98	1,44	1,96
0,005—0,01	1,34	1,40	1,28	1,37
0,01—0,05	1,16	1,33	0,88	1,05
0,05—0,25	0,24	0,60	0,44	0,50
0,25—0,5	0,09	0,14	0,04	0,07
Почва в целом	0,74	1,46	0,84	1,24

дисперсной части почв. В табл. 10 приведены примеры распределения Na и K по механическим фракциям.

Оба элемента резко дифференцированы по фракциям механических элементов. В песчаных фракциях солонца резко понижено содержание Na и K — в 10 и даже 20 раз по сравнению с почвой в целом, что вызвано преобладанием кварца или других минералов, не содержащих рассматриваемых элементов. В пылевой фракции содержание K и Na нарастает, но затем содержание натрия резко уменьшается во фракции <0,001 мм, а количество калия непрерывно нарастает от среднего песка к илу. Это объясняется тем, что в илистой фракции преобладают слоистые силикаты с повышенным содержанием калия.

Специфика калия и натрия проявляется также в зональном распределении обменных K^+ и Na^+ . Обменный Na^+ присутствует в значительных количествах только в солонцах и засоленных почвах как следствие накопления натриевых солей в почвенном растворе. Обменный K^+ распределен в различных почвах более равномерно в соответствии с содержанием слюдистых минералов и емкостью катионного обмена. Это создает необходимые условия для питания калием растений. Обменный K^+ считается доступным растениям, и его определяют метода-

ми вытеснения; например, по методу Масловой ион K^+ вытесняют из почвы 1 н. раствором CH_3COONH_4 :



Почвы, богатые калием, содержат 0,3—0,5 мг·экв обменного K^+ в 100 г.

Сродство калия к слюдам удерживает его в составе почв и рыхлых горных пород более прочно, чем натрий.

В результате этих особенностей почвы аккумулятивных ландшафтов накапливают преимущественно натриевые, а не калиевые соли. В почвенных растворах солончаков количество Na обычно в десятки раз превышает содержание K (табл. 11).

Таблица 11

Содержание Na и K в некоторых соляных аккумуляциях пустынь (по Ковде, 1973)

Объект	Na		K	
	г/л	М/л	г/л	М/л
Почвенный раствор солончака (Голодная степь)	93,40	4,06	7,03	0,18
Почвенный раствор солончака (Фергана)	35,61	1,55	1,23	0,03
Рапа (русло р. Узбой)	105,07	4,57	0,34	0,009

Эта разница еще больше возрастает, если сравнивать не массы, а количества вещества. Поскольку атомные массы Na и K различаются почти в два раза (23 и 39), то при вычислении числа молей соотношение Na : K изменяется в пользу Na в 1,7 раза (23 : 39). Следовательно, геохимическое и почвенно-химическое поведение K резко отличается от поведения Na, хотя они и являются ближайшими соседями в периодической системе элементов.

Соединения Ca и Mg более разнообразны в почвах, чем соединения щелочных металлов, и кроме устойчивых силикатов они входят в состав карбонатов и сульфатов, накапливающихся не только в крайне аридных условиях, как это характерно для K и Na, но и лугово-степных почвах, и даже в некоторых почвах таежной зоны.

Конституционное значение из элементов II группы имеют только Ca и Mg; барий иногда накапливается в областях карбонатных аккумуляций (см. рис. 6, г).

Устойчивых в условиях земной коры соединений щелочных земель (подгруппа кальция) много больше, чем соединений щелочных металлов. Они также входят в состав полевых шпатов, фельдшпатов и других силикатов (пироксены, амфиболы, оливины, гранаты). Магний присутствует в слюдоподобных минералах (талк), слюдах, хлоритах (табл. 12). Силикаты относительно устойчивы в почвенных условиях и образуют тот основной минералогический скелет, на основе которого формируется твердая часть почвы.

Важную почвенно-химическую и геохимическую роль играют простые кальциевые и магниевые соли: карбонаты, сульфаты, фосфаты, хлориды и фториды.

Растворимость хлоридов щелочей и щелочных земель велика и составляет от 34 г безводного KCl в 100 г воды до 75 г/100 г для $CaCl_2$.

Почвенные минералы, содержащие щелочные земли

Минералы	Формула	Содержание, %			
		Ca	Mg	Ba	Sr
Полевые шпаты					
анортит	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	14,4	—	—	—
цельзиан	$\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	—	—	36,5	—
Фельдшпатыды					
нефелин	$\text{NaAlSiO}_4 + n\text{KAlSiO}_4 + p\text{CaAlSiO}_4 + \text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	—	—	—	—
Пироксены					
энстатит	MgSiO_3	—	24	—	—
диопсид	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	18,5	11,1	—	—
родонит	$\text{CaMn}_5(\text{SiO}_3)_6$	5,2	—	—	—
воластонит	CaSiO_3	34,5	—	—	—
Амфиболы					
Тремолит	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$	9,9	14,8	—	—
Оливины					
форстерит	Mg_2SiO_4	—	34,3	—	—
оливин	$(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_4$	—	14—15	—	—
Гранаты					
пироп	$\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	—	17,9	—	—
гроссуляр	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	26,7	—	—	—
Слюдаподобные					
талък	$\text{H}_2\text{Mg}_3(\text{SiO}_3)_4$	—	23,8	—	—
Слюды					
биотит	$\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{Si}_3\text{AlO}_{10}) \cdot (\text{OH}, \text{F})_2$	—	—	—	—
Хлориты					
хризотил	$\text{H}_4\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_9$	—	26,1	—	—
Гидрослюды					
вермикулит	$(\text{Ca}, \text{Mg})(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10} \cdot (\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	—	—	—	—
Монтмориллонит	$\text{Mg}_3(\text{Al}, \text{Fe})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	—	—	—	—
Карбонаты					
кальцит	CaCO_3	40	—	—	—
доломит	$\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$	—	—	—	—
анкерит	$\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{CO}_3)_2$	—	—	—	—
железистый доломит	$\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$	—	—	—	—
магнезит	MgCO_3	—	28,6	—	—
Сульфаты					
барит	BaSO_4	—	—	58,8	—
целестин	SrSO_4	—	—	—	47,7
ангидрит	CaSO_4	29,4	—	—	—
гипс	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	23,3	—	—	—
глауберит	$\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$	14,4	—	—	—
полигалит	$\text{K}_2\text{MgCa}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	13,3	4,0	—	—
эпсомит	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	—	9,8	—	—
кизерит	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	—	17,4	—	—
Бораты					
гидроборацит	$\text{MgCaB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	13,1	7,8	—	—
борацит	$\text{Mg}_3\text{ClB}_7\text{O}_{13}$	—	20,9	—	—
Фосфаты					
апатит	$\text{Ca}_5(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})(\text{PO}_4)_3$	38—40	—	—	—
Хлориды					
карналит	$\text{MgCl}_2\text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	—	8,7	—	—
Фториды					
флюорит	CaF_2	67,8	—	—	—
Гидроокислы					
брусит	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	—	41,4	—	—

Хорошо растворимы сульфаты калия и натрия (11 и 19 г/100 г воды соответственно), а также карбонаты и бикарбонаты щелочных металлов. При такой растворимости количество воды, используемой для приготовления водной вытяжки (500 мл на 100 г почвы), достаточно для полного растворения этой группы солей даже в солончаках. Поэтому эту группу называют легкорастворимыми, или водорастворимыми, солями. Высокая растворимость позволяет использовать для извлечения таких солей и более узкое отношение почва:раствор, например смачивание почвы до влажности 30—50%. Полученный в таких условиях экстракт имитирует почвенный раствор и дает более правильное представление о реальном солевом составе почв, не искаженном влиянием обменных реакций, протекающих при большом разбавлении.

Увлажнение до 30—50% теоретически обеспечивает полное растворение легкорастворимых солей в преобладающем числе почв. Однако процесс растворения при низкой влажности лимитируется скоростью диффузии ионов из тонких пор, и поэтому для достижения равновесия во многих почвах требуется длительное время.

Скорость диффузии в разбавленных растворах солей определяется первым законом Фика:

$$I = D(C_2 - C_1)/x,$$

где I — скорость потока диффундирующего вещества между объемами раствора с концентрациями C_2 и C_1 , $(C_2 - C_1)/x$ — градиент концентрации, D — коэффициент диффузии. Скорость потока I показывает количество вещества, диффундирующего за 1 с через поперечное сечение потока площадью 1 см². Соответственно, коэффициент диффузии имеет размерность см²с⁻¹. Изменение концентрации диффундирующего вещества во времени описывается вторым законом Фика:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2},$$

где t — время.

В разбавленных растворах коэффициент диффузии Na⁺ при 25°С равен $1,35 \cdot 10^{-5}$ см²с⁻¹, для K⁺ — $1,98 \cdot 10^{-5}$ и Ca²⁺ — $0,78 \cdot 10^{-5}$ см²с⁻¹.

В почве скорость диффузии значительно меньше и коэффициенты диффузии имеют величины порядка 10^{-6} — 10^{-7} см²с⁻¹. Это обусловлено тем, что диффузия замедляется взаимодействием ионов с зарядами на поверхности почвенных микропор. Вторая причина — извилистость пути, по которому происходит диффузия. В природных условиях ограничивающим фактором является и невысокая влажность. При естественном увлажнении за сутки диффундирующие катионы проходят в почве путь порядка сотых и десятых долей сантиметра.

Скорость диффузии может играть решающую роль при установлении химических равновесий в почвах, когда она является лимитирующим фактором. Большое значение она имеет в процессах минерального питания растений.

К труднорастворимым солям щелочно-земельных катионов, встречающимся в почвах, относится CaSO₄; его растворимость в воде составляет 0,20 г на 100 г воды. В присутствии других солей, не имеющих одноименных ионов, растворимость этого соединения повышается.

К числу наиболее труднорастворимых из числа обычно встречающихся в почвах солей относятся: CaCO₃ — его произведение растворимости $3,8 \cdot 10^{-9}$ (растворимость $6,5 \cdot 10^{-3}$ г/100 г); Ca₃(PO₄)₂ с ПР = $2 \cdot 10^{-29}$, CaF₂ — $4 \cdot 10^{-11}$. Сравнительно труднорастворимы также MgCO₃, CaHPO₄ и гидроксиды Ca(OH)₂ и Mg(OH)₂. Растворимость ряда соединений щелочных земель изменяется во времени. Если свежесажден-

ный $\text{Mg}(\text{OH})_2$ имеет произведение растворимости $6 \cdot 10^{-10}$, то после старения осадка $\text{PR}_{\text{Mg}(\text{OH})_2}$ уменьшается на два порядка до $7 \cdot 10^{-12}$.

Низкая растворимость CaF_2 влияет на характер загрязнения почв фторидами. Поскольку PR_{CaF_2} на два порядка ниже, чем произведение растворимости CaCO_3 , то попадающие вследствие техногенного загрязнения в карбонатные почвы фториды могут в них накапливаться в форме CaF_2 .

Распределение соединений, содержащих щелочные и щелочно-земельные катионы в почвенном профиле и в зонально-генетическом ряду почв, обусловлено тремя причинами: 1) влиянием почвообразующей породы; 2) водным режимом; 3) растворимостью солей.

От почвообразующих пород почвы унаследовали силикаты и алюмосиликаты щелочей и щелочных земель. Содержание и состав этих форм соединений обусловлены составом породы, а их географическое распространение связано с геологической историей территории. Выветривание и трансформация силикатов и алюмосиликатов осуществляется медленно. По наблюдениям Н. И. Горбунова, на вулканической лаве за 300 лет образовалась только тонкая прослойка мелкозема в 0,5—1 см, а за 1000 лет — маломощная почва в 30—40 см. По мнению И. Баршада, максимум глинообразования тяготеет к верхнему слою почвы в 2—10 см и в течение года из 100 г материнской породы образуется только 0,01—2 мг глинистой массы. Высокая интенсивность трансформации силикатов характерна для тропического почвообразования, например в латеритах. Породы могут быть источниками не только силикатов, но также оксидов и простых солей.

Многие почвообразующие осадочные породы обогащены гипсом $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, кальцитом CaCO_3 и(или) легкорастворимыми солями. На начальных стадиях почвообразования это определяет преобладающие формы соединений Ca, Mg, Na и K в почвах. В сформированных почвах содержание и профильное распределение этих элементов существенно связано с особенностями почвообразования и типом водного режима. В почвах, формирующихся в гумидном климате даже на известняках, происходит, как правило, быстрое разрушение карбоната кальция и встречающиеся в профиле некоторых почв обломки известняков имеют обычно остаточный характер. Мелкоземистая масса вокруг таких обломков выщелочена от карбонатов и не вскипает при действии HCl .

Профильное и зональное распределение простых солей щелочей и щелочных земель подчиняется типу водного режима. В дерново-подзолистых почвах в морфологически выраженной форме можно встретить только CaCO_3 — одну из наиболее труднорастворимых солей; это упомянутые выше остаточные обломки известняков. В гумидных регионах на участках выклинивания жестких грунтовых вод образуются вторичные аккумуляции CaCO_3 . Наиболее типичны такие аккумуляции для пойменных и долинных почв, где CaCO_3 нередко образует довольно мощные слои известкового туфа в луговых почвах или пропитывает на различных глубинах слои пойменных торфяников. Такого рода карбонатные торфяники после соответствующей подготовки могут эффективно использоваться для улучшения кислых дерново-подзолистых почв. Аккумуляции карбонатов в таежно-лесной зоне следует рассматривать как интразональные (или аazonальные) явления; типичными для почв этой зоны являются только аккумуляции соединений полуторных окислов, особенно железа, в иллювиальных горизонтах.

При движении к югу первые типичные зональные аккумуляции солей встречаются в черноземных почвах. Это хорошо известный псев-

домицелий типичных черноземов, сформированный преимущественно игольчатым кальцитом CaCO_3 . Уменьшение коэффициента увлажнения и ослабление промывного режима в почвах создают условия для накопления в почвах простых солей. В первую очередь накапливаются наиболее труднорастворимые соли. Дальнейшее нарастание сухости климата в зонах каштановых и бурых почв влечет за собой постепенное приближение карбонатных скоплений к поверхности, увеличение их массы и концентрирование в виде белоглазки. Одновременно, но вначале в более глубоких горизонтах, появляются гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или полугидрат $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, растворимость которых примерно в 30 раз выше растворимости CaCO_3 . И наконец, в аридных условиях появляются условия для накопления легкорастворимых хлоридов и сульфатов Na, K и Mg. Как в дерново-подзолистой зоне при выходе жестких грунтовых вод может накапливаться CaCO_3 , так в луговых почвах черноземной зоны встречается накопление соды и возможно формирование содово-засоленных почв.

Общие закономерности распределения и накопления солей в почвах установил В. А. Ковда. По мере нарастания аридности климата общая концентрация почвенных растворов увеличивается, а в их составе повышается доля легкорастворимых солей. Последовательность выпадения солей в осадки, переход их в твердую фазу определяется растворимостью соли (рис. 7). Растворимость обуславливает и распреде-

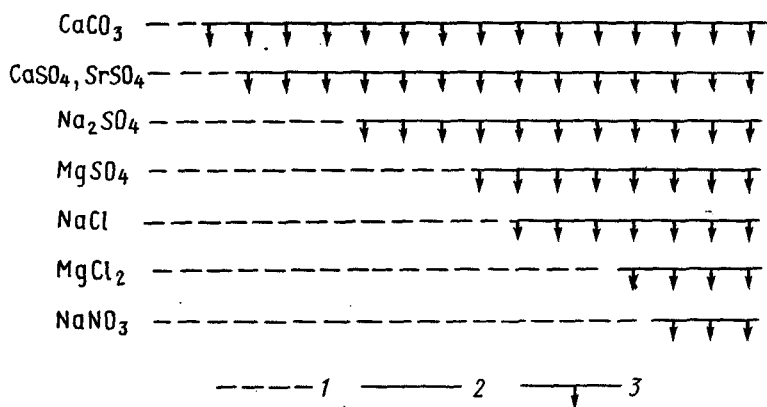


Рис. 7. Последовательность выпадения солей в осадок (по Ковде и Перельману):
1 — ненасыщенный раствор, 2 — насыщенный раствор, 3 — выпадение в осадок

ление солей по вертикальному профилю почвы. Если осуществляется процесс засоления за счет близко расположенных соленых грунтовых вод, то в твердых фазах водоносного горизонта находятся преимущественно труднорастворимые соли CaCO_3 и частично гипс. Только при очень высокой минерализации в осадке могут быть другие соли. Восходящий ток влаги переносит соли к поверхности почвы, и последовательность их выпадения в осадок по мере испарения почвенного раствора определяется растворимостью (рис. 8). Вблизи уровня грунтовых вод возможно скопление полутвердых окислов, выше расположен максимум скопления CaCO_3 , еще выше концентрируется гипс и, наконец, у самой поверхности накапливаются хлориды, а также легкорастворимые сульфаты, т. е. наиболее токсичные для растений соли.

Если в первоначально засоленной толще преобладают нисходящие токи влаги, то соли располагаются в обратном порядке. В верхних

горизонтах остаются наименее растворимые CaCO_3 и гипс, а легко-растворимые компоненты постепенно перемещаются в глубокие горизонты. Анализируя последовательность солей в почвенном профиле можно сделать заключение о характере водного режима и определить тенденцию современного процесса: происходит прогрессирующее засоление почвы или наоборот, почва подвержена процессу рассоления.

Идеальное распределение солей по их растворимости в реальной почве практически почти не встречается. Отклонения от общей теоретической схемы вызваны, во-первых, взаимным влиянием солей на их растворимость и, во-вторых, тем, что в почвах не устанавливается какой-либо один — стационарный восходящий или нисходящий — поток влаги. При выпотном и десуктивно-выпотном режимах расход воды непостоянен в различные сезоны года и фазы развития растений, а при выпадении осадков наблюдается хотя бы частичное нисходящее движение растворов. В почвах промывного режима периоды нисходящего движения растворов чередуются с восходящими в зависимости от погодных условий. То же относится и к другим типам водного режима. Поэтому в реальных почвах солевой профиль формируется под влиянием чередующихся по направлению и меняющихся по интенсивности потоков влаги. Это приводит к разнообразным отклонениям от теоретической схемы распределения солей, и анализ солевых профилей требует полного учета режима влажности.

Щелочи и щелочные земли выполняют в почвах различные функции. Выше уже отмечалась их конституционная роль. Ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ составляют главный фонд обменных катионов, причем Ca^{2+} и K^+ способствуют стабилизации почвенного поглощающего комплекса и почвенной структуры, тогда как Mg^{2+} и особенно Na^+ сравнительно легко диссоциируют из ППК и вызывают пептизацию илистой части почв. С натрием связывают развитие солонцового процесса, и его доля в составе обменных катионов используется как показатель степени солонцеватости почв; Ca^{2+} и Na^+ участвуют в регулировании реакции почв, а насыщенность почв кальцием способствует более интенсивной гуми-

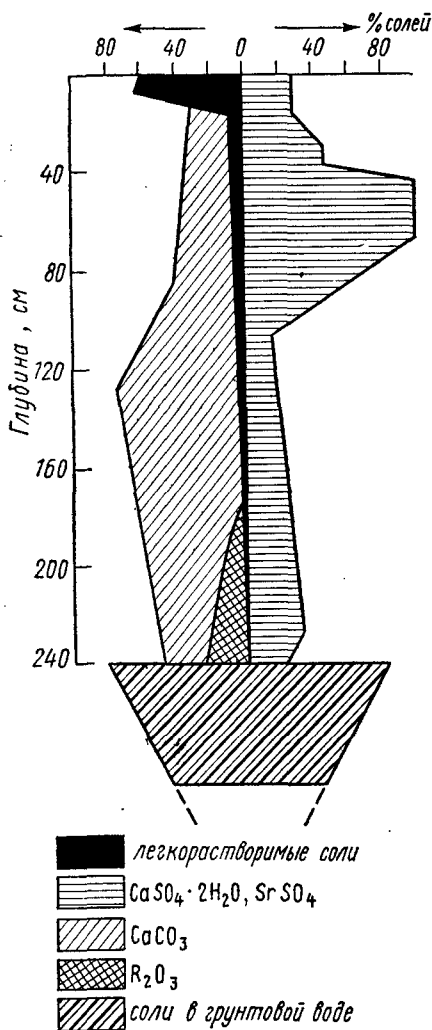


Рис. 8. Распределение солей в почвенном профиле при испарении почвенно-грунтовых вод (по Ковде и Перельману)

фикации и закреплению гумусовых веществ в форме труднорастворимых кальциевых солей.

Наиболее важные почвенно-химические функции щелочных и щелочно-земельных металлов связаны с их участием в реакциях обмена катионов и формированием состава почвенных растворов.

ГЛАВА 4

ПОЧВЕННЫЕ РАСТВОРЫ

Состав почвенных растворов обусловлен преимущественно легко-растворимыми соединениями, в числе которых большую роль играют соли, содержащие катионы металлов I и II групп.

Почвенный раствор — это жидкая фаза почвы в природных условиях. *Почвенные вытяжки* — водную, солевую, кислотную и др. — также можно рассматривать как жидкую фазу, но уже применительно к искусственно приготовленным в лабораторных условиях системам; такими системами могут быть суспензии, пасты насыщения. Водные, разбавленные солевые и разбавленные кислотные вытяжки до некоторой степени имитируют почвенные растворы. Более концентрированные растворы солей и кислот значительно изменяют твердые фазы почвы, и состав таких вытяжек очень далек от состава почвенных растворов. В почвенном растворе осуществляются важнейшие почвенно-химические реакции; растения и микроорганизмы черпают необходимые им вещества главным образом из почвенного раствора.

Проблема почвенного раствора — одна из труднейших в химии почв как в теоретическом, так и в методическом отношении. Даже определение понятия «почвенный раствор» вызывает большие трудности. А. Е. Возбуждая считает синонимами термины «жидкая фаза почвы» и «почвенный раствор». В «Толковом словаре по почвоведению» почвенный раствор определен как «вода, находящаяся в почве и содержащая в растворенном состоянии органические и минеральные вещества и газы». Это определение не поясняет, все ли формы воды в почве входят в почвенный раствор. Остается неясным, почему газы противопоставляются органическим и минеральным веществам и каковы источники этих растворенных веществ.

Попытку более строгого определения понятия сделал Р. У. Пирсон, согласно которому почвенный раствор — это «квазиравновесный раствор электролитов, который существует в почве при условии неполного насыщения влагой». Но и это определение нельзя признать строгим, хотя бы потому, что не названы допустимые пределы влагонасыщения и количественно не определены условия квазиравновесия. Но определение Пирсона обращает внимание на то, что быстро фильтрующаяся гравитационная вода не находится в равновесии с твердыми фазами и ее состав нельзя считать типичным для данной почвы; отсюда следует, что по составу лизиметрических вод далеко не всегда можно судить о составе почвенных растворов.

Немало методических трудностей возникает при выделении почвенного раствора. Первый опыт по вытеснению почвенного раствора водой провел, видимо, Т. Шлезинг в 1886 г. Русский ученый И. Ищереков в 1907 г. опубликовал способ получения почвенного раствора путем его вытеснения спиртом. Позже были предложены метод центрифугирования, метод отжимания при высоком давлении и др. Все способы выделения почвенного раствора трудоемки, длительны, и, кроме

того, ни один из методов не гарантирует полной тождественности составов нативного почвенного раствора и раствора, выделенного из почвы.

Несовершенства и принципиальные трудности методов выделения почвенных растворов заставили исследователей искать иные пути познания этой важнейшей фазы почв. Были разработаны два новых подхода:

1) измерение свойств почвенных растворов непосредственно в живой почве *in situ* с помощью ион-селективных электродов;

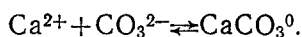
2) эмпирический подбор таких растворов, состав которых не изменялся бы после взаимодействия с почвой.

При достаточно надежной технике измерения состав таких растворов можно с высокой степенью вероятности приравнять к составу нативных почвенных растворов.

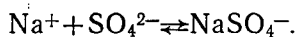
Состав почвенных растворов меняется в очень широких пределах. В незасоленных почвах концентрация почвенного раствора находится в пределах от десятых долей до нескольких целых граммов в литре, или примерно от 5—7 до 100—150 мг·экв/л катионов и анионов. Обычные катионы в почвенном растворе — Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} , NH_4^{+} , Na^{+} , анионы — HCO_3^{-} , SO_4^{2-} , NO_3^{-} , Cl^{-} . При изменении влажности почвы концентрация отдельных ионов изменяется по различным законам. Так, концентрация ионов Na^{+} , Cl^{-} , NO_3^{-} нарастает пропорционально уменьшению влажности почвы, а концентрация фосфат-иона, обусловленная произведением растворимости фосфатов кальция, остается значительно более стабильной.

Для характеристики свойств почвенных растворов недостаточно знать только концентрации составляющих их веществ. Свойства растворов зависят от того, в каких формах находятся в них различные ионы и вещества.

В состав почвенных растворов входят незаряженные (нейтральные) молекулы, ионы и ионные пары, тройники и другие ассоциаты ионов. Ионные пары возникают за счет электростатического взаимодействия зарядов ионов и сольватации. Образование ионных пар характеризует неполную диссоциацию сильного электролита; например, в растворе могут возникать незаряженные молекулы CaCO_3 :



Ионные пары могут нести заряд:



Константа диссоциации ионной пары записывается так же, как константа для слабого электролита (квадратные скобки означают активности ионов):

$$K = \frac{[\text{Na}^{+}][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{NaSO}_4^{-}]}; \quad -\lg K = 1,10.$$

Отличие от слабых электролитов заключается в том, что взаимодействие в ионных парах вызвано кулоновскими силами, тогда как ограниченная диссоциация слабых электролитов обусловлена наличием ковалентной связи.

Таким образом, полный анализ почвенных растворов основан на определении активности ионов и солей и учета всех видов, образующихся в растворе ассоциатов.

Концентрация и активности ионов и солей в почвенных растворах

В почвоведении применяют различные способы выражения общей концентрации почвенных растворов и вытяжек и содержания отдельных видов ионов. Наиболее употребительны следующие: массовые (весовые) проценты; число граммов (миллиграммов) компонента (иона соли) в литре раствора (г/л, мг/л); число грамм (миллиграмм)-эквивалентов иона в литре (г-экв/л, мг-экв/л), число молей компонента в литре раствора (М).

Ни один из этих приемов не является универсальным и имеет свои предпочтительные области применения. Наименее пригодны в химии почв весовые единицы — проценты, г/л, и их рекомендуется употреблять лишь при подведении баланса общей массы почвенных горизонтов и при подсчетах необходимых доз химических мелиорантов, вносимых в почву. Очевидно, что равные по весу (массе) количества разных солей не могут считаться равноценными по их воздействию на почву и на растение. Сравнение растворов различных солей при концентрации 1 г/л приведено в табл. 13. Общее число ионов, на которые рас-

Таблица 13

Способы характеристики состава растворов (содержание каждой соли
принято равным 1 г/л)

Показатель	NaCl	KNO ₃	K ₂ SO ₄	CaSO ₄	Na ₄ P ₂ O ₇
Молекулярная масса	58,5	101,1	174,3	136,2	266,0
г/л	1	1	1	1	1
Число ионов	2	2	3	2	5
мМ/л	17,1	9,9	5,7	7,3	3,8
Число положительных зарядов,	1	1	2	2	4
мг-ион/л	17,1	9,9	11,4	7,3	15,2
[катионов	17,1	9,9	5,7	7,3	3,8
[анионов					
Ионная сила	0,017	0,010	0,017	0,029	0,038

падаются рассматриваемые соли, меняется от 2 до 5; при равном весовом содержании солей их молярная концентрация (М/л или мМ/л) меняется почти в 5 раз, число положительных (и отрицательных) зарядов — в 4 раза. Число катионов и анионов для 1,1-валентных электролитов одинаково, а для Na₄P₂O₇ число катионов в 4 раза больше числа анионов. Следует обратить внимание, что ионная сила раствора

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2 \quad (\text{см. с. 82})$$

минимальна в растворе KNO₃ и максимальна для Na₄P₂O₇, хотя молярная концентрация Na₄P₂O₇ минимальна.

Таким образом, характеризуя раствор разными показателями: по числу молей соли, молей ионов, числу зарядов, ионной силе мы получаем несовпадающие параметры, неодинаково и даже противоположно изменяющиеся в изучаемом ряду солей. Поэтому даже сравнивая растворы индивидуальных солей нелегко выбрать требуемый показатель. В растворах, содержащих разные соли, эта задача еще более осложняется.

По системе единиц СИ единицей количества вещества является моль, а концентрация выражается в М/л. Однако при равных молярных концентрациях растворы NaCl и CaCl₂ существенно различаются по-

числу ионов. Число г-ионов Cl^- (или молей Cl^- по СИ) в растворе CaCl_2 будет в 2 раза выше, чем в эквимольном растворе NaCl ; отсюда проистекает разница в осмотическом давлении и влиянии хлорид-ионов на растение.

Переход к нормальным концентрациям (г-экв/л, мг-экв/л) также не дает кардинального решения вопроса, так как величина г-экв зависит от типа реакции, в которой участвует вещество. Правда, нормальные концентрации, г-экв и мг-экв, удобны, когда надо проверить правильность анализа состава водных вытяжек. *При правильно выполненном анализе сумма миллиграмм-эквивалентов катионов равна сумме миллиграмм-эквивалентов анионов*, если определены все виды ионов, присутствующие в растворе. Миллиграмм-эквиваленты необходимы и при изучении ионообменной способности почв, поскольку при ионном обмене соблюдается правило равенства зарядов обменивающихся ионов.

Следует сделать вывод, что выбор способа выражения состава раствора обусловлен задачей исследования, а правильность выбора влияет на интерпретацию результата.

Наиболее сложно решить вопрос о способе оценки общей концентрации почвенного раствора или вытяжек, когда этот показатель используется для характеристики степени засоления почв. На практике используют сумму процентного содержания солей (в пересчете на 100 г почвы), но, как изложено выше, при равной весовой концентрации разные соли обуславливают неодинаковое осмотическое давление. Перспективным показателем может быть число молей всех материальных частиц, присутствующих в растворе, или иональность раствора $\Gamma = \sum C_i z_i^2$, которая кроме общего количества частиц учитывает и их заряды. Иональность, по крайней мере в разбавленных растворах, линейно связана с удельной электропроводностью, которая используется во многих странах для оценки степени засоления почвы.

Мерой реального участия солей или отдельных ионов в почвенно-химических реакциях является их *активность*. Понятие активности было введено Г. Льюисом в 1905 г. для того, чтобы к реальным растворам можно было применять законы, выведенные для идеальных систем. В идеальном растворе энергетическое состояние вещества определяется химическим потенциалом μ :

$$\mu = \mu^0 + RT \ln C,$$

где μ — химический потенциал в стандартном состоянии, C — концентрация. Химический потенциал равен приросту энергии Гиббса раствора при добавлении к нему одного моля компонента (при постоянном давлении):

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T; n},$$

а при введении в раствор при постоянном давлении и температуре dn_i молей i -того компонента:

$$dG = \mu_i dn_i.$$

В реальных растворах величина химического потенциала определяется не концентрацией компонента, а его активностью:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a,$$

где a — активность.

Зависимость между активностью и концентрацией выражается формулой $a = C \cdot \gamma$, γ — коэффициент активности. Формально величина активности выглядит как некоторая «исправленная» концентрация, а

коэффициент активности как поправочный множитель, позволяющий применять к реальным растворам законы, выведенные для идеальных систем. Правильнее рассматривать активность как функцию термодинамических свойств раствора:

$$\ln a = \frac{\mu - \mu_0}{RT},$$

величина которой определяет химический потенциал компонента. Термодинамический вывод, например уравнения закона действия масс через изменение энергии Гиббса, непосредственно приводит к подстановке в это уравнение активностей, а не концентраций. Измеряя активности компонентов в почвенных растворах и вытяжках мы получаем тем самым их энергетическую характеристику, т. е. наиболее универсальный показатель, пригодный для решения любых задач. При бесконечном разбавлении растворов $\gamma \rightarrow 1$, а $a \rightarrow C$, иными словами использование концентраций для характеристики разбавленных (идеальных) растворов — только частный случай общего закона.

Отличия активности от концентрации вызваны тем, что молекулы и ионы одного рода в растворах не существуют изолированно и независимо от других компонентов или друг от друга. Частицы растворенного вещества взаимодействуют

между собой и с молекулами растворителя, что влияет на их энергию. Коэффициент активности, по сути дела, является мерой интенсивности взаимно действующих в растворе сил. Величина коэффициента активности учитывает изменение концентрации раствора, заряды ионов, степень их гидратации, ионные радиусы, диэлектрическую постоянную среды и другие параметры, влияющие на интенсивность взаимодействия. Эти взаимодействия изменяют свободную энергию системы.

В разбавленных растворах активность обычно меньше концентрации, а коэффициент активности меньше единицы. При увеличении

концентрации раствора до 0,5—1,0 М падение величины γ замедляется и для многих солей коэффициент активности, перейдя через минимум, начинает снова расти. При повышенной концентрации коэффициенты активности могут быть больше единицы и тогда величина активности становится больше концентрации (рис. 9).

Измеренные в природных почвах, вытяжках, пастах активности компонентов служат весьма информативными характеристиками почв и используются в термодинамических расчетах.

Наиболее часто активности используют для решения следующих задач:

- 1) химической характеристики почвенного профиля;
- 2) диагностики почв и их группировки;
- 3) оценки подвижности ионов и солей в почвах;

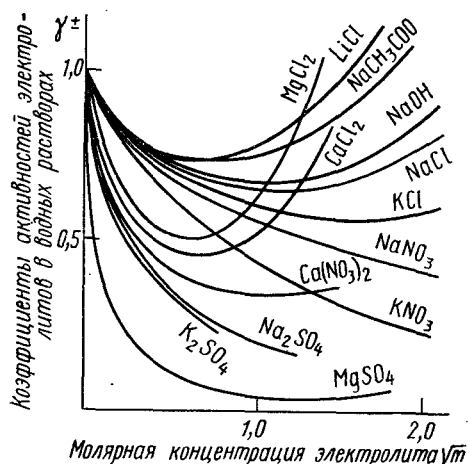


Рис. 9. Зависимость коэффициента активности от концентрации электролита

- 4) оценки доступности элементов питания растениям;
- 5) расчета растворимости составных частей почвы в почвенном растворе, а также реакций ионного обмена, комплексообразования и т. п.

Преимущество определения активности, по сравнению с концентрациями, заключается также в том, что при потенциометрических измерениях с ионселективными электродами почва характеризуется в ее естественном неизменном состоянии без нарушения равновесия между твердыми и жидкой фазой (почвенным раствором). Даже при наиболее мягких воздействиях на почву, как в случае водных вытяжек, растворение солей твердых фаз и разбавление неизбежно сдвигают естественное равновесие в почве. Это вносит в результаты анализов некоторую неопределенность, поскольку найденные характеристики относятся уже не к нативным почвам, а к почве, свойства которой изменены действием растворителя. Измерение активностей непосредственно в природе полностью лишено этого недостатка.

Наиболее полно в почвах и модельных системах изучены активности ионов водорода, натрия, кальция, хлора. Рассмотрим ряд приемов применения метода активности к почвам.

Для характеристики почв чаще используют не измеренные величины активностей, а их отрицательные логарифмы: $p_a = -\lg a$. Это обусловлено не только удобством (p_a выражены небольшими положительными числами), но и тем, что, как было показано выше, величина химического потенциала зависит от логарифма активности. Наиболее широко распространены измерения $pH = -\lg a_{H^+}$. По величине pH выделяют группы почв, различающиеся по степени кислотности. Например, по значениям pH солевых (1 н. KCl) вытяжек М. Ф. Корнилов выделил почвы:

	pH
сильно- и очень сильнокислые	$\leq 4,5$
среднекислые	4,6—5,0
слабокислые	5,1—5,5
близкие к нейтральным	5,6—6,0
нейтральные	6,0—7,0

Для щелочных почв Б. А. Зимовец использует следующие градации:

	pH
слабощелочные	7,5—8,0
среднещелочные	8,0—8,5
сильнощелочные	$> 8,5$

Активность ионов натрия, или $pNa = -\lg a_{Na^+}$, пригодна для группировки по степени солонцеватости почв, не содержащих легкорастворимых натриевых солей. Первую такую группировку по величинам pNa в водных вытяжках предложили Н. Г. Зырин и Д. С. Орлов (табл. 14).

Активности ионов измеряют непосредственно в почве с естественной влажностью или в почвенных растворах, вытяжках, в почвенных пастах. Изменение влажности почвы (разбавление суспензии) влечет за собой изменение активности ионов. При увеличении влажности происходит несколько процессов. Наиболее простой из них — разбавление почвенного раствора; вследствие разбавления концентрации компонентов (и, в первом приближении, активности) уменьшаются обратно пропорционально объему раствора. Этой простой зависимости подчиняются соли, ионные произведения которых в почвенном растворе ниже произведения растворимости.

Если почвенный раствор насыщен по отношению к отдельным солям (чаще всего это $CaCO_3$ и $CaSO_4$), то при разбавлении активности

Группировка почв по степени солонцеватости

Зырин, Орлов, 1958		Чаусова, 1978	
почвы	pNa, (измерение в водной суспензии)	почвы	pNa, (измерение в пасте)
Несолонцеватые	>3,0	нессолонцеватые	>3,0
Слабосолонцеватые	2,4—3,0	остаточно-солонцеватые	2,6—3,0
Среднесолонцеватые	1,5—2,4	средне- и сильносолонцеватые	1,85—2,6
Солонцы	<1,5	солонцы	<1,85

соответствующих компонентов остаются на почти постоянном уровне, а после полного растворения солей, представленных твердыми фазами, изменение активности происходит как в предыдущем случае. Часть катионов поступает в почвенный раствор за счет диссоциации (гидролиза) почвенного поглощающего комплекса (ППК). Влияние разбавления в этом случае выражается более сложной функцией. Под *степенью диссоциации* компонентов ППК мы будем понимать процентное отношение катионов, перешедших из ППК в почвенный раствор (отдиссоциировавших катионов), к общему количеству обменных катионов того же рода. Если, например, почва содержит 11 мг-экв/100 г обменного Na^+ , а в водную фазу при приготовлении суспензии перешло 3 мг-экв Na^+ (в расчете на 100 г почвы), то степень диссоциации обменного Na^+ равна 27,3%.

Степень диссоциации обменных катионов при разбавлении почвенной суспензии сначала нарастает и для Na^+ может достигать 20—30%, а при дальнейшем разбавлении остается сравнительно постоянной. Величина степени диссоциации зависит от рода катиона; наиболее легко диссоциирует Na^+ . Степень диссоциации двухвалентных катионов значительно ниже и составляет 2—5%. При увеличении доли катионов одного рода в составе обменных катионов степень их диссоциации нарастает. Кроме перечисленных процессов при разбавлении могут происходить обменные реакции.

Все эти процессы нарушают природное химическое состояние почвы, и поэтому измерения активности необходимо проводить при стандартном увлажнении. Используют два основных приема стандартизации: измерение в пасте и в суспензии. В первом случае активности ионов измеряют в почвенной пасте при влажности, соответствующей нижней границе текучести. В этом состоянии влажность почв неодинакова, причем в интервале влажностей, соответствующих нижней границе текучести, активности ионов изменяются наиболее быстро. Поэтому состав растворов в пастах неустойчив, хотя они и имитируют до некоторой степени природные условия.

В качестве стандартных условий удобна обычная водная суспензия при отношении почва:вода равном 1:5. Высокое разбавление нивелирует влияние неконтролируемых процессов и позволяет получить стандартные характеристики почв, пригодные для их диагностики. Однако для понимания почвенных процессов недостаточно исследовать суспензии с высоким разбавлением. Для выявления природных связей между активностями компонентов и свойствами почвы необходимы измерения при естественной влажности почвы в ее природном залегании с учетом динамики свойств почвы.

Типы и группы почв различаются не только по активностям H^+ или Na^+ -ионов, но и по другим катионам. Хорошо группируются пахотные горизонты ряда почв по активности ионов Ca^{2+} (по Д. Н. Губаревой):

Почвы	$a_{Ca^{2+}}$
Темно-каштановые, черноземы южные	$12,51 \pm 0,63$
Черноземы мощные обыкновенные	$7,26 \pm 0,43$
Черноземы мощные оподзоленные	$6,18 \pm 0,39$
Темно-серые оподзоленные	$4,15 \pm 0,50$
Серые лесные оподзоленные	$3,28 \pm 0,25$

Активности ионов отчетливо выявляют особенности химического профиля почв. На рис. 10 показано распределение активностей ионов натрия в водных суспензиях ряда почв. Незасоленные и несолонцеватые бурые степные почвы имеют минимальные значения a_{Na^+} и $pNa > 3$ по всему профилю. В корковом солонце максимум a_{Na^+} приурочен к солонцовому горизонту. В луговом солонце выражены два максимума

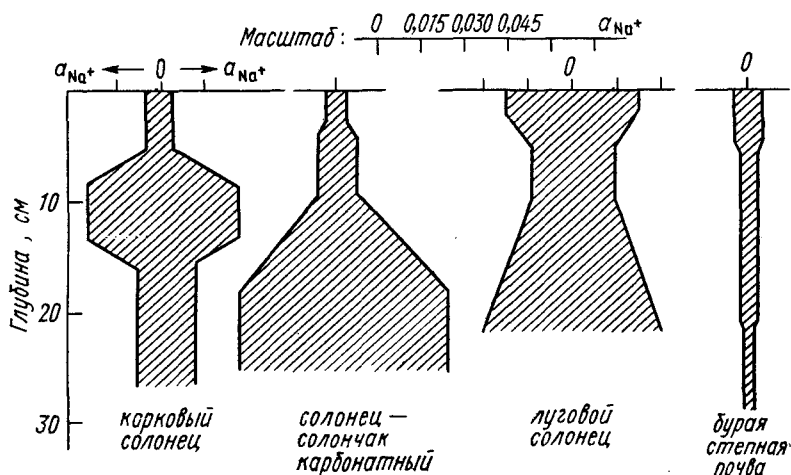


Рис. 10. Активности ионов натрия в профилях различных почв

активности Na^+ — в верхнем горизонте за счет обменного натрия, и в более глубоких горизонтах — за счет легкорастворимых натриевых солей. В корковом солонце-солончаке активность натрия возрастает вниз по профилю, и по разовым измерениям a_{Na^+} разделить вклад обменного Na^+ и легкорастворимых солей невозможно.

Величины активности ионов и солей используются и в различных расчетах; особенно важен расчет растворимостей и реально возможных концентраций солей в почвенных растворах. Присутствующие в твердых фазах почвы соли растворяются в почвенном растворе, и равновесие для соли Me_xA_y (где Me — катион металла, A — анион) можно записать так:



Активность компонента в твердой фазе равна единице, отсюда константа равновесия записывается так:

$$K = a_{Me^{y+}}^x \cdot a_{A^{x-}}^y.$$

Эта константа называется произведением растворимости и обозначается $ПР$, K_s или K_{sp} (s — solubility, sp — solubility product). Реально наблюдаемое произведение активностей ионов в растворе независимо от степени насыщенности раствора называют ионным произведением. Если ионное произведение превышает $ПР$, соль выпадает в осадок, если оно меньше $ПР$ — осадок растворяется. В насыщенном растворе $ПР$ равно ионному произведению. Произведения растворимости ряда соединений катионов I и II групп, встречающихся в почвах, приведены в табл. 15.

Таблица 15

Показатели произведения растворимости неорганических веществ в водных растворах при 25° С (по Чиркину, 1981)

Вещество (минерал)	Формула	$pK = -\lg K_{sp}$
Кальцит	$CaCO_3$	8,40
Арагонит	$CaCO_3$	8,22
Ватерит	$CaCO_3$	7,72
Моногидрокальцит	$CaCO_3 \cdot H_2O$	7,60
Портландит	$Ca(OH)_2$	5,20
Монетит	$CaHPO_4$	5,30
Унтлокиит	$Ca_3(PO_4)_2$	25,0
Гипс	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	4,602
Доломит	$CaMg(CO_3)_2$	17,00
Магнезит	$MgCO_3$	5,10
Несквегонит	$MgCO_3 \cdot 3H_2O$	5,59
Артинит	$MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$	17,20
Гидромагнезит	$3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$	30,20
Брусит	$Mg(OH)_2$	11,17
Аркинит	K_2SO_4	1,85
Тенардит	Na_2SO_4	0,33
Смитсонит	$ZnCO_3$	10,28
Цинкозит	$ZnSO_4$	— 3,93

Реальная растворимость малорастворимых солей зависит от ионной силы раствора. Если в почвенном растворе содержатся легкорастворимые соли, не имеющие общих ионов с малорастворимой солью, они повышают ионную силу раствора; соответственно снижается коэффициент активности γ_{\pm} .

Так как $K_{sp} = a_{Me^{+y}}^x \cdot a_{A^{x-}}^y = C_{Me^{+y}}^x \cdot C_{A^{x-}}^y \cdot \gamma_{\pm}$, то снижение γ_{\pm} при $K_{sp} = \text{const}$ приводит к увеличению концентрации катионов и анионов малорастворимой соли. Иными словами, ее растворимость повышается.

Использование произведений растворимости для расчета концентрации солей в насыщенном почвенном растворе возможно лишь в том случае, если система соли твердой части — почвенный раствор достигла равновесного состояния. Для достижения равновесия между твердой частью почвы и почвенным раствором требуется обычно значительное время. Медленно устанавливается равновесное состояние даже в почвенной суспензии при большом разбавлении. По наблюдениям Н. И. Горбунова, для полного растворения тонкорастертого природного гипса в избытке воды без перемешивания потребовалось 3 месяца, а для растворения кристаллов гипса — 6 месяцев. Скорость растворения зависела и от размеров кристаллов. При перемешивании в течение 60 дней растворялось 30% гипса с кристаллами размером $< 0,25$ мм, 23% — при размере кристалла 0,25—0,5 мм и только 16% — при размере кристаллов 0,5—1 мм. Кроме размеров кристаллов и перемешивания на скорость растворения влияет степень окристаллизованности,

пленка на поверхности кристаллов и другие условия. Из этих наблюдений следует принципиально важный вывод: произведение растворимости характеризует теоретически возможную предельную концентрацию почвенного раствора. Реализация этой возможности определяется кинетикой процесса растворения.

Характеристика химического состава почвенных растворов будет неполной, если ограничиться только рассмотрением так называемых свободных ионов: Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} и т. п. Одновременно со свободными ионами в почвенных вытяжках, суспензиях и растворах присутствуют, как указывалось выше, разнообразные ионные пары. Процесс ассоциации ионов приводит к образованию нейтральных или несущих заряд ионных пар. В преобладающих количествах в почвенных растворах содержатся катионы металлов I и II групп: Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} . Преобладающие анионы представлены Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- . В таких условиях Ca^{2+} образует нейтральные ионные пары CaSO_4^0 , CaCO_3^0 и заряженные пары CaHCO_3^+ , CaOH^+ , CaCl^+ . Аналогично магний образует MgSO_4^0 , MgCO_3^0 , MgHCO_3^+ , MgCl^+ . Ионы натрия образуют NaCO_3^- , NaHCO_3^0 , NaSO_4^- , NaCl^0 и т. д. Количественное соотношение между различными ассоциатами определяется константами диссоциации ионных пар. Для решения вопроса о составе раствора используют уравнение материального баланса и уравнение ионных равновесий (констант диссоциаций).

Уравнение материального баланса для кальция записывается так:

$$\Sigma \text{Ca} = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaHCO}_3^+] + [\text{CaCO}_3^0] + [\text{CaSO}_4^0].$$

Частицами CaCl_2^0 , CaOH^+ пренебрегают из-за их очень малого содержания. Для каждой ионной пары известны константы диссоциации. Так для кальциевых ионных пар:

$$K_{\text{CaHCO}_3^+} = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CaHCO}_3^+]}; \quad pK = 1,26;$$

$$K_{\text{CaCO}_3^0} = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CaCO}_3^0]}; \quad pK = 3,2;$$

$$K_{\text{CaSO}_4^0} = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{CaSO}_4^0]}; \quad pK = 2,31.$$

Здесь и далее в аналогичных уравнениях квадратными скобками обозначены активности; это позволяет упростить запись.

Аналогичные уравнения записывают для всех остальных ионных пар и затем решают эту сложную систему уравнений на ЭВМ, учитывая коэффициенты активностей. Решение дает количественное содержание всех видов ассоциатов (ионных пар) в почвенном растворе. Впервые такое решение для солончаковых солонцов осуществил М. Б. Минкин. Расчеты показывают, что в почвенных растворах солонцов (табл. 16) кальций на 50—85% представлен Ca^{2+} , небольшая часть его находится в форме CaHCO_3^+ и CaCO_3^0 и от 10 до 50% в форме CaSO_4^0 . Сходно распределяется по ионным парам Mg^{2+} , тогда как натрий почти полностью представлен свободным ионом Na^+ . Среди анионов в ионные пары наиболее сильно связан карбонат-ион. Свободные ионы CO_3^{2-} не превышают 10—30% от суммы карбонатов. Общая концентрация каждого элемента в растворе равна сумме его количеств в частицах всех видов и обусловлена всеми видами взаимодействий в

Таблица 16

Формы ионов в почвенных растворах степного солонца, % от общего содержания иона (по Минкину, 1982)

Катионы

Глубина, см	μ	pH	Кальций				Магний				Натрий		
			Ca ²⁺	CaSO ₄ ⁰	CaHCO ₃ ⁺	CaCO ₃ ⁰	Mg ²⁺	MgSO ₄ ⁰	MgHCO ₃ ⁺	MgCO ₃ ⁰	Na ⁺	NaSO ₄ ⁻	NaCO ₃ ⁻
0—12	0,016	7,40	84,1	12,0	3,9	нет	83,2	13,8	3,0	нет	99,4	0,6	нет
13—21	0,034	8,22	77,6	17,7	4,7	нет	77,0	19,4	3,6	нет	98,9	1,1	нет
55—65	0,898	8,15	54,7	44,7	0,6	нет	52,0	47,6	0,4	нет	91,6	8,4	нет
80—90	0,732	7,18	54,7	44,8	0,5	нет	52,2	47,5	0,3	нет	91,6	8,4	нет
180—190	0,592	8,74	54,4	43,4	1,9	0,3	52,1	46,2	1,4	0,3	92,0	7,98	0,02
250—260	0,670	8,85	53,5	44,3	1,8	0,4	51,0	47,1	1,4	0,5	91,6	8,34	0,04

Анионы

Глубина, см	μ	pH	Сульфаты				Гидрокарбонаты				Карбонаты			Хлориды
			SO ₄ ²⁻	CaSO ₄ ⁰	MgSO ₄ ⁰	NaSO ₄ ⁻	HCO ₃ ⁻	CaHCO ₃ ⁺	MgHCO ₃ ⁺	CO ₃ ²⁻	CaCO ₃ ⁰	MgCO ₃ ⁰	NaCO ₃ ⁻	
0—12	0,016	7,40	83,2	6,7	8,4	1,7	97,8	1,2	1,0	нет	нет	нет	нет	100
13—21	0,034	8,22	80,0	8,7	8,0	3,3	96,9	1,8	1,3	нет	нет	нет	нет	100
55—65	0,898	8,15	46,4	4,1	30,0	19,5	82,4	2,9	14,7	нет	нет	нет	нет	100
80—90	0,732	7,18	53,4	4,7	20,5	21,4	87,9	2,9	9,2	нет	нет	нет	нет	100
180—190	0,592	8,74	56,8	5,5	18,9	18,8	88,8	3,3	7,9	14,7	11,3	56,7	17,3	100
250—260	0,670	8,85	53,7	3,2	9,6	16,5	86,4	2,0	11,6	12,5	5,6	68,4	13,5	100

растворе. Это еще раз показывает, что для характеристики раствора нельзя ограничиться суммой солей при любом ее способе выражения или результатами определения общего количества Са, Mg и т. д. Решение задач растворимости почвенных солей, ионного обмена и других требует полного конкретного анализа всех форм соединений, присутствующих в растворе.

Активности ионов служат также количественной мерой, позволяющей оценить поступление элементов питания в растения. Поступление элементов питания из почвенного раствора в корневую систему растений описывается несколькими механизмами. Прежде всего происходит диффузия ионов из почвенного раствора к поверхности корневых волосков и последующая диффузия ионов через полупроницаемую мембрану. Процесс диффузии может идти до тех пор, пока химические потенциалы ионов, а следовательно, и их активности не станут одинаковыми в двух объемах системы, между которыми происходит диффузия. Коэффициенты активности ионов в почвенном растворе и внутри клетки при этом существенно различны, что может объяснить диффузию против градиента концентрации. Другой важный механизм — адсорбция и обмен ионов на поверхности корневых систем — также регулируется химическими потенциалами компонентов.

Потенциалы элементов питания и потенциальная буферная способность почвы

Активность иона в почвенном растворе может служить показателем обеспеченности растений элементом питания, но только мгновенной (в данный момент времени) обеспеченности. Поглощение растением катионов и анионов снижает их концентрацию и активность в растворе; условия питания постепенно ухудшаются. Новые порции ионов, поддерживающие активность на прежнем уровне, поступают в раствор из твердых фаз вследствие растворения присутствующих в твердых фазах труднорастворимых солей, обменных реакций или разложения алюмосиликатов и органического вещества. Для каждого элемента в конкретной почве характерен ведущий механизм, или доминирующая реакция поступления в почвенный раствор, хотя в разных почвах она может быть неодинаковой. Так в почвах элювиального ряда источником K^+ и Ca^{2+} служит почвенный поглощающий комплекс и переход катионов в раствор осуществляется путем реакций ионного обмена. В гипсоносных и карбонатных почвах доминирующей реакцией по отношению к Ca^{2+} становится растворение $CaSO_4$ и $CaCO_3$.

В общей форме обеспеченность растений оценивается двумя показателями: 1) потенциал химического элемента (потенциал элементов питания — nutrient potential) — энергетическая характеристика, определяемая как изменение энергии Гиббса в ходе реакции; 2) потенциальная буферная способность почв по отношению к элементам питания растений.

Соответственно различают калийный, фосфатный и другие потенциалы, а также потенциальную буферную способность по отношению к ионам калия, которую обозначают ПБСК, фосфат-ионам ПБСП и т. д.

Потенциалы элементов и буферную способность определяют только для равновесных систем твердые фазы — почвенный раствор. Применять их к чистым растворам нельзя, поскольку обязательное условие справедливости выведенных уравнений — наличие твердой фазы, обменивающейся ионами с раствором. Изменение энергии оценивается при этом путем мысленного переноса ионов из одного раствора в другой.

Если парциальная молярная энергия Гиббса иона М равна:

$$\bar{G}_M = \bar{G}_M^0 + RT \ln a_M,$$

где \bar{G}_M^0 — энергия иона в стандартном состоянии, то при переносе иона из раствора в стандартном состоянии в раствор с активностью, равной a_M , изменение энергии Гиббса будет равно:

$$\Delta \bar{G}_M = \bar{G}_M^0 + RT \ln a_M - \bar{G}_M^0 = RT \ln a_M$$

или

$$\Delta \bar{G}_M = -2,303 RT \text{ рМ}.$$

При переносе иона в противоположном направлении:

$$\Delta \bar{G}_M = +2,303 RT \text{ рМ}.$$

Если в одном направлении переносятся ионы Ca^{2+} , а в противоположном — ионы K^+ (ионный обмен), тогда:

$$\Delta \bar{G}_{\text{Ca, K}} = -2,303 RT (\text{рК} - 0,5 \text{ рСа}) = -1364 (\text{рК} - 0,5 \text{ рСа}).$$

Эта величина получила название *калийного потенциала* (по Вудруффу).

Величину калийного потенциала можно записать по другому:

$$\Delta \bar{G}_{\text{Ca, K}} = 2,303 \lg \frac{a_{\text{K}^+}}{\sqrt{a_{\text{Ca}^{2+}}}}.$$

Иными словами, величина $\Delta \bar{G}_{\text{Ca, K}}$ и является относительной мерой химического потенциала калия в почве по отношению к химическому потенциалу кальция (в общем случае — к сумме $\text{Ca} + \text{Mg}$). Калийный потенциал зависит от состояния кальция и магния в почве; но поскольку состояние кальция и магния во многих почвах сравнительно постоянно, то величина $\Delta \bar{G}_{\text{Ca, K}}$ удобна в качестве меры калийного потенциала.

Величина калийного потенциала выражается в калориях и характеризует обеспеченность почв калием — это фактор интенсивности ионов калия. По Вудруффу, оптимальным условиям питания растений соответствует величина калийного потенциала от -2500 до -3000 кал, при потенциалах -3500 до -4000 кал калия недостаточно для нормального питания растений, а при потенциалах более -2000 кал калий находится в избытке.

Величину калийного потенциала определяют путем прямого измерения рСа и рК в водных вытяжках с помощью ионоселективных электродов.

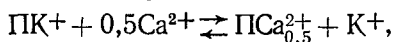
Кроме Ca^{2+} в вытеснении ионов K^+ участвует и Mg^{2+} , поэтому более точно формула калийного потенциала записывается следующим образом:

$$\Delta \bar{G} = -2,3 RT [\text{рК} - 0,5 \text{ р}(\text{Ca} + \text{Mg})].$$

С доминирующими реакциями связана способность почвы поддерживать активность ионов в почвенном растворе на сравнительно постоянном уровне; это свойство называют *буферностью почв по отношению к элементам питания растений*. Чем меньше меняется активность иона при изменении внешних условий, тем выше буферность почвы, тем более стабильны условия питания растений. Различают потенциальную буферную способность по отношению к ионам калия, которую обозначают $\text{ПБС}^{\text{К}}$, фосфат-ионам — $\text{ПБС}^{\text{Р}}$ и т.д. По Бекету, $\text{ПБС}^{\text{К}}$ — это способность почвы противостоять изменению калийного потенциала.

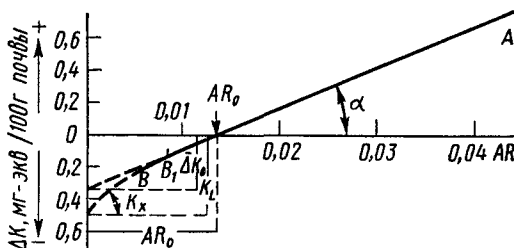
Сущность определения $\text{ПБС}^{\text{К}}$ заключается в следующем. К серии навесок почвы приливают равные объемы $0,002 \text{ М СаCl}_2$, содержащего различные количества калия. Первую навеску обрабатывают чистым

раствором CaCl_2 , ко второй навеске добавляют KCl из расчета 0,2 мг·экв/л, к третьей — 0,4 мг·экв KCl и т. д. После достижения равновесия в суспензиях определяют активности ионов K^+ и Ca^{2+} и рассчитывают (или определяют в водной вытяжке на пламенном фотометре) концентрацию ионов K^+ . Затем строят график, откладывая по ординате изменение содержания калия в почве после взаимодействия почвы с раствором — ΔK , а по абсциссе — отношение активностей K^+ и Ca^{2+} . В реакции обмена должно соблюдаться правило электронейтральности, и поэтому ее записывают в следующем виде:



где P — анионная часть почвенного поглощающего комплекса. В связи с этим в качестве отношения активностей берут величину $a_{\text{K}}/\sqrt{a_{\text{Ca}}}$. Отношение активностей ионов в растворе обозначают символом AR (activity ratio). Теоретические кривые буферности почвы по отношению к калию показаны на рис. 11. При малых значениях AR калий пере-

Рис. 11. Определение калийного потенциала и потенциальной буферной способности почв по отношению к калию



ходит из почвы в раствор, вытесняется 0,002 М раствором CaCl_2 . Поэтому начальный участок кривой лежит ниже нулевого значения ординаты, а изменение содержания обменного K^+ в почве записывается с отрицательным знаком $-\Delta\text{K}^+$. При увеличении активности ионов калия в растворе (более высокие значения AR) калий из раствора переходит в почвенный поглощающий комплекс, соответствующие величины обозначены $+\Delta\text{K}^+$. При некотором отношении активностей, обозначенном AR_0 , величина $\Delta\text{K}^+=0$, т. е. содержание обменного калия в почве не изменилось. Показатель AR_0 является одной из важнейших химических характеристик почв. Поскольку в точке AR_0 не происходит обмена ионов между почвой и раствором (конечно, в рамках динамического равновесия), то это отношение активностей свойственно нативной почве, не измененной действием реагента. Аналогичный прием характеристики нативного состояния почв принципиально применим для любых ионов и был использован Н. П. Карпинским для оценки кислотности почв. То значение pH , которое не изменяется после добавления почвы к раствору, Н. П. Карпинский назвал изогидрическим значением pH .

Угол, под которым проходит кривая буферности ΔK^+-AR , характеризует буферность почв по отношению к калию. Чем больше угол, чем круче расположена кривая, тем легче почва отдает или принимает ионы калия, тем выше буферность системы твердая фаза — почвенный раствор. При высокой буферности в ответ на изменение состава раствора за счет внешних сил твердая часть почвы принимает или отдает большие количества K^+ , поддерживая тем самым величину AR на сравнительно постоянном уровне.

На кривой буферности можно выделить два участка. Первый из них линейный на отрезке AB (см. рис. 11), и второй криволинейный от точки B до пересечения с осью ординат. Строго линейная зависи-

мость на участке AB сохраняется не во всех почвах. Линейную часть зависимости П. Х. Бекетт объяснял неспецифической адсорбцией на плоских поверхностях минералов, а нелинейную — специфическим поглощением на сколах кристаллов и в межплоскостных промежутках. Однако общая нелинейность изотерм ионного обмена не позволяет считать достаточно обоснованным такое упрощенное подразделение. Продолжение линейного участка кривой буферности до пересечения с осью ординат позволяет найти количество наиболее легко доступного растения калия — ΔK_0 . Экстраполяция отрезка BB_1 до пересечения с осью ординат дает запас менее доступного калия — ΔK_L . Найденные этим методом количества доступного калия обычно меньше, чем содержание обменного K^+ . Это объясняется тем, что в опыте используется разбавленный 0,002 М раствор $CaCl_2$, тогда как обменный калий вытесняют 1,0 н. растворами солей.

Величина буферности для любого отрезка кривой может быть вычислена по формуле

$$ПБС^K := \frac{\Delta K_1 - \Delta K_2}{AR_1 - AR_2},$$

где индексы 1 и 2 указывают на измерения при двух значениях AR (AR_1 и AR_2). Если зависимость прямолинейна, то пригодна формула:

$$ПБС^K = \frac{-\Delta K_0}{AR_0}.$$

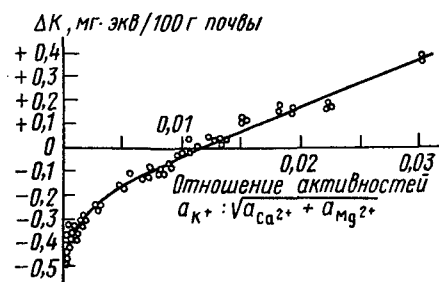


Рис. 12. Экспериментальная характеристика калийного состояния почвы

Экспериментальная кривая $ПБС^K$, полученная Бекеттом, показана на рис. 12.

Потенциальную буферную способность почвы можно выразить через энергетические величины:

$$ПБС^K = \frac{\Delta K_1 - \Delta K_2}{\Delta G_1 - \Delta G_2},$$

где величина ΔG соответствует калийному потенциалу.

Преимущество измерения калийного потенциала (так же, как фосфатного, известкового и др.) и вычисление на его основе ПБС заключается в том, что отношение активностей ионов в почвенных суспензиях сравнительно мало зависит от разбавления и является тем самым более устойчивой характеристикой почвы, чем активность или химические потенциалы отдельных видов ионов.

Вегетационные опыты показали, что поступление K^+ в растение клевера можно выразить как зависимость от двух показателей — калийного потенциала и $ПБС^K$:

$$[K] = A + b \cdot \Delta G_{K, Ca} + c \cdot \lg ПБС^K,$$

где $[K]$ — содержание калия в растениях, A , b и c — постоянные величины; коэффициент корреляции достигает 0,8—0,9.

Методы определения активности

Активности ионов в почвенных растворах, вытяжках или суспензиях можно найти экспериментально или рассчитать, если известен состав раствора.

Для прямого экспериментального определения активностей используют ионоселективные электроды. Первый H^+ -селективный стеклянный электрод был предложен еще в начале XX в. (1906—1910 гг.) и прочно вошел в практику оценки степени кислотности почв. В 30—40-е гг. создаются электроды, обратимые к ионам металлов; вначале это были электроды, изготовленные на основе бентонитовых мембран, затем появились стеклянные электроды, селективные по отношению к ионам Na^+ и K^+ . В 50-е гг. одним из первых использует Na -стеклянные электроды Н.О. Аванян при характеристике почвенных растворов и изучении суспензионного эффекта.

К настоящему времени разработаны электроды для определения большого набора катионов, в том числе H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , а также ряда анионов: Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} , S^{2-} , PO_4^{3-} . Конечно, не все виды электродов удастся использовать для прямого анализа почв, поскольку в почвенных растворах часто присутствуют вещества мешающие определению, а концентрации определяемых ионов могут быть ниже предела обнаружения для данного типа электрода.

В почвенных исследованиях наиболее широко используются электроды, обратимые к ионам H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NO_3^- , NH_4^+ .

Принцип метода заключается в том, что на границе раздела электродный материал — раствор возникает разность потенциалов, зависящая от активности определяемого иона в растворе. Эта зависимость в общей форме выражается уравнением Нернста:

$$E = E_0 - 2,3 \frac{RT}{nF} pa_i,$$

где E — скачок потенциала на границе раздела фаз, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура, F — число Фарадея и a_i — активность i -того (определяемого) иона. Символом p обозначен отрицательный логарифм: $pa_i = -\lg a_i$. Электрод должен обладать высокой селективностью, т. е. его потенциал должен быть обусловлен активностью определяемого иона и мало зависеть (или вовсе не зависеть) от активностей сопутствующих ионов. Селективность зависит от материала, из которого изготовлен электрод. В качестве электродных материалов применяются стекла различного состава, твердые мембраны из галогенидов и сульфидов различных металлов. В электродах с жидкой мембраной используют растворы органических соединений и их солей в органических растворителях, не смешивающихся с водой. В таком электроде происходит как бы экстракция определяемого иона органическим ионообменником. Примером может служить калиевый электрод на основе валиномицина. Известны и другие типы электродов, например капающие жидкостные.

Ионоселективные электроды позволяют исследовать не только суспензии и вытяжки, но с их помощью можно измерять активности ионов непосредственно в природных почвах и наблюдать за их динамикой. Техника полевых измерений активностей ионов сравнительно проста. С поверхности на требуемую глубину погружают индикаторный ионоселективный электрод и электрод сравнения; при необходимости используют для этого почвенный разрез, тогда измерения выполняют по генетическим горизонтам. Электроды подсоединяют к переносному потенциометру и измеряют э. д. с., а затем по градуировочному графику находят активность определяемого иона. Измерение повторяют через заданные промежутки времени в зависимости от цели исследования. Одновременно можно установить несколько электродов и вести наблю-

дения за динамикой активностей ряда ионов. Измеряя активности нескольких ионов электроды приходится располагать на некотором, хотя и минимальном, расстоянии друг от друга. Это вносит некоторую неопределенность в трактовку получаемых данных. Измеренные уровни активностей ионов характеризуют в этом случае не один и тот же объем почвы, а поскольку даже в пределах одного горизонта почвенная масса неоднородна, для установления связи между показателями приходится прибегать к статистической обработке результатов измерений. В лабораторных условиях эта неопределенность легко устранить, когда измерения проводятся в вытяжках, суспензиях или усредненных по составу пастах. Но получаемая в лабораторных условиях информация имеет уже иной физический смысл.

Расчетные методы определения активностей ионов основаны на формуле Дебая — Хюккеля. Коэффициент активности соли с хорошим приближением можно вычислить по полуэмпирическому уравнению Дебая — Хюккеля:

$$-\lg \gamma_{\pm} = \frac{A \cdot z^{+} \cdot z^{-} \cdot \sqrt{I}}{1 + a \cdot B \sqrt{I}} + bI,$$

где γ_{\pm} — коэффициент активности соли, z^{+} и z^{-} — заряды ионов, на которые диссоциирует соль, a — среднее расстояние сближения ионов в растворе, A , B и b — постоянные, I — ионная сила раствора. Если коэффициенты активности катионов γ_{+} и анионов γ_{-} одинаковы, то по этому уравнению можно рассчитать и коэффициенты активности ионов.

Ионная сила раствора равна полусумме произведений моляльных концентраций всех видов ионов на квадраты их зарядов:

$$I = \frac{1}{2} (m_1 z_1^2 + m_2 z_2^2 + \dots + m_i z_i^2) = \frac{\sum m_i z_i^2}{2},$$

где m — моляльность, z — заряд иона.

Ионная сила — удобная обобщающая характеристика растворов электролитов; при постоянной ионной силе коэффициенты активности ионов с одинаковыми зарядами оказываются равными.

Ионная сила быстро нарастает при увеличении числа ионов, на которые распадается электролит, и при увеличении их заряда. Для 1 М растворов разных электролитов ионные силы равны:

$$\text{для NaCl} \quad I = \frac{[\text{Na}^{+}] \cdot 1^2 + [\text{Cl}^{-}] \cdot 1^2}{2} = 1,$$

$$\text{для CaCl}_2 \quad I = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot 2^2 + 2 [\text{Cl}^{-}] \cdot 1^2}{2} = 3,$$

$$\text{для CaSO}_4 \quad I = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot 2^2 + [\text{SO}_4^{2-}] \cdot 2^2}{2} = 4,$$

$$\text{для Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \quad I = \frac{4[\text{Na}^{+}] \cdot 1^2 + [\text{P}_2\text{O}_7^{4-}] \cdot 4^2}{2} = 10.$$

В смешанных растворах электролитов, какими являются почвенные растворы, ионная сила меняется в широких пределах и зависит от преобладающего по концентрации компонента, а при больших концентрациях различных солей — от той соли, которая распадается на большее число ионов с более высокими зарядами.

Рассчитанные по уравнению Дебая — Хюккеля приближенные коэффициенты активности для вод различной степени минерализации приведены в табл. 17.

Приближенные значения коэффициентов активности в водах и вытяжках различной минерализации

Стадия минерализации	Концентрация солей, г/л	Коэффициенты активности ионов с зарядами, равными		
		1	2	3
Пресные силикатные воды	менее 0,1	1,0—0,9	1,0—0,8	0,9—0,6
Пресные гидрокарбонатно-натриевые	0,2—0,3	1,0—0,9	0,8—0,7	0,6—0,4
Гидрокарбонатно-натриевые	0,5—0,7	0,9—0,8	0,7—0,6	0,4—0,3
То же (содержат сульфаты, реже хлориды)	0,5—3,0	0,9—0,8	0,6—0,5	?
Хлоридно-сульфатные	2,5—5,0	0,8—0,7	?	?
Сульфатно-хлоридные	10—15	0,7—0,6	?	?

Приведенными в таблице величинами нельзя пользоваться в конкретных исследованиях; они дают только общее представление о том, насколько существенным может быть влияние концентрации на активности ионов в почвенных растворах. В исследовательской практике значения γ находят по данным полного анализа конкретных растворов. Вместе с тем эти данные отчетливо показывают недопустимость замены активностей концентрациями при расчете констант ионного обмена, растворимости солей и других аналогичных показателей.

Вычисление коэффициентов активности одновалентных ионов в почвенных вытяжках дает вполне удовлетворительные результаты. В табл. 18 приведены вычисленные по уравнению Дебая — Хюккеля ко-

Таблица 18

Коэффициенты активности ионов натрия в водных вытяжках

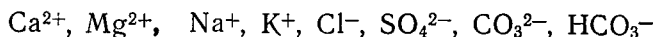
Почва	Глубина, см	Иональность, $\sum C_i Z_i^2$	γ_{Na^+}	
			вычислено	измерено
Луговой солончак	корка	0,660	0,70	0,56
	0—40	0,340	0,74	0,66
	65—75	0,332	0,74	0,63
	115—160	0,168	0,79	0,73
	160—200	0,103	0,82	0,84
Сероземно-луговая, солончаковая	10—20	0,025	0,90	0,72
	30—40	0,044	0,87	0,93
	100—110	0,298	0,75	0,67
	150—160	0,058	0,79	0,80
	180—200	0,062	0,85	0,84

эффициенты активности ионов натрия и их экспериментально найденные значения. Экспериментальные значения находили следующим способом: активность ионов натрия измеряли с помощью Na-стеклянного электрода, концентрацию натрия в том же растворе находили методом пламенной фотометрии. Затем производили расчет по формуле:

$$\gamma = a/C.$$

В большинстве случаев измеренные и вычисленные значения γ_{Na} совпадают в пределах ошибки опыта. Наибольшие расхождения наблю-

даются при высокой ионной силе и в верхних горизонтах почв. Одна из возможных причин расхождения связана с неполным учетом компонентов почвенных вытяжек. При анализе водных вытяжек определяют стандартный набор ионов



и не принимают во внимание возможное присутствие фосфатов, органических веществ и других компонентов, влияющих на величину коэффициентов активности.

ГЛАВА 5

КАТИОНООБМЕННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПОЧВ

Обменные катионы в почвах главным образом представлены элементами первой и второй групп периодической системы. В кислых почвах значительную, а иногда преобладающую роль играют ионы H^+ и Al^{3+} . В обменной форме в почвах находятся и многие микроэлементы: ионы Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} и др.; эти формы микроэлементов учитываются при оценке их доступности растениям, но на физические и физико-химические свойства твердых фаз почвы и почвенного раствора они практически не влияют. Катионный обмен наиболее подробно изучен для катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ и Na^+ .

Открытое Г. С. Томпсоном и впервые изученное Дж. Уэем явление обмена катионов в почвах оказало исключительно большое влияние на развитие химии почв и генетического почвоведения и привело к созданию искусственных ионообменников (ионитов), широко используемых в современной химии и химической технологии. Основы учения о ионном обмене и его использования в теоретическом и прикладном почвоведении создал выдающийся советский ученый академик К. К. Гедройц.

К. К. Гедройц рассматривал ионный обмен, как один из видов поглотительной способности почв. Он предложил различать следующие виды поглотительной способности:

механическая поглотительная способность — свойство почвы задерживать частицы, взмученные в фильтрующейся через почву воде;

физическая поглотительная способность — концентрирование или разжижение растворенных в почвенном растворе веществ у поверхности соприкосновения твердых частичек почвы с почвенной влагой, обусловленное поверхностной энергией почвенных частиц;

физико-химическая, или обменная поглотительная способность, — свойство почвы обменивать некоторую часть содержащихся в твердых фазах катионов на эквивалентное количество катионов, находящихся в соприкасающемся с нею растворе;

химическая поглотительная способность — образование в почвенном растворе нерастворимых или малорастворимых солей, которые выпадают в осадок и примешиваются к твердым фазам почвы;

биологическая поглотительная способность обязана населяющим почвы растениям и микроорганизмам и заключается в поглощении живыми организмами различных веществ из почвенного раствора.

Эти виды поглотительной способности и основные закономерности обмена изложены К. К. Гедройцем в книге «Учение о поглотительной способности почв» (1922).

Катионообменная способность относится к числу фундаментальных свойств почвы. Ее роль и значение в неполном объеме можно охарактеризовать следующими положениями.

1. Влияние на физические свойства. От состава обменных катионов зависит пептизируемость почв, их агрегированность. Обменный Na^+ вызывает пептизацию тонкодисперсной части почв, образование почвенной корки, ухудшает структуру. Обменный Ca^{2+} повышает степень агрегированности, способствует формированию водопрочной структуры.

2. От состава обменных катионов зависит поглощение органических веществ твердыми фазами, образование органоминеральных соединений.

3. Реакции обмена катионов влияют на pH почвенного раствора и его солевой состав.

4. Обменные катионы — один из непосредственных источников элементов минерального питания растений. В частности, обеспеченность почв калием определяется по содержанию обменного калия.

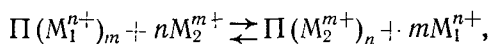
5. Состав обменных катионов — один из важнейших показателей, используемых при диагностике и классификации почв. Еще в работе В. В. Докучаева «Материалы к оценке земель Нижегородской губернии» указывалось, что поглощательная способность почв должна оказать большую услугу как масштаб для предварительного разделения почв на группы, при определении колебаний в пределах данной группы и для установки границ между соседними группами почв. Впервые предложил использовать обменные катионы для генетической классификации почв К. К. Гедройц. В современной практике широко используется деление почв на насыщенные и ненасыщенные основаниями; при подразделении почв по степени солонцеватости учитывается доля Na^+ в составе обменных катионов (процент обменного натрия — exchangeable sodium percentage — ESP).

6. Состав обменных катионов и его ожидаемое изменение учитывается при составлении проектов промывок засоленных почв и полива почв минерализованными водами.

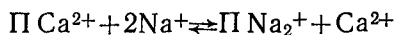
7. Законы катионного обмена являются теоретической основой для некоторых видов химической мелиорации почв — известкования кислых почв и гипсования солонцов.

Катионный обмен — частный случай ионного обмена, под которым в химии понимают обратимый процесс стехиометрического обмена ионами между двумя контактирующими фазами.

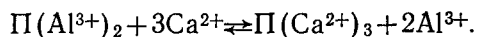
Реакцию обмена катионов M_1^{n+} и M_2^{m+} формально можно записать так:



где **П** — почвенный поглощающий комплекс. Эта форма записи показывает, что составная часть почвы — ее поглощающий комплекс, обозначаемый символом **П** или **ППК**, отдает в раствор катионы в обмен на эквивалентное количество катионов другого рода. Например, при обмене ионов



или



Материальным носителем катионообменной способности почв является **ППК**. *Почвенный поглощающий комплекс* — это совокупность минеральных, органических и органоминеральных компонентов твердой части почвы, обладающих ионообменной способностью. Согласно определению в **ППК** входят и способные к обменным реакциям катионы; в противном случае этот комплекс не смог бы выделить в ходе реакции эквивалентное количество катионов в обмен на катионы почвенного раствора. Не все твердые фазы почв способны проявлять катионооб-

менную способность. Практически не обладают обменной способностью такие минералы, как кварц; очень слабо проявляется это свойство вообще во фракциях механических элементов крупнее 0,002—0,005 мм. Главным образом способность к поглощению и обмену катионов сосредоточена в илистой фракции почв.

Те катионы, которые входят в состав ППК и могут быть замещены катионами другого рода при взаимодействии с нейтральными растворами солей, называют *обменными катионами*; в качестве синонима употребляется термин *поглощенные катионы*. При характеристике ППК и обменных реакций часто используют термин *обменные основания* под которым понимают только обменные катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} и Na^{+} , тогда как в число обменных катионов входят, кроме того, H^{+} , Al^{3+} и др. Таким образом, обменные основания составляют только часть обменных катионов, хотя в большинстве степных и сухостепных почв весь фонд обменных катионов практически представлен обменными основаниями. Термин «обменные основания» нельзя признать удачным; основаниями, если пользоваться определением Бренстеда — Лаури, называют вещества, способные соединяться с ионами водорода. По Аррениусу, основание — вещество, повышающее в растворе концентрацию гидроксильных ионов. Основаниями, следовательно, являются не сами катионы Ca^{2+} , Na^{+} и т. д., а их гидроксиды. Однако в литературе по почвоведению прочно укоренилось понятие «обменные основания», и этим термином придется пользоваться, хотя терминологические неточности нередко приводят к неверной трактовке почвенно-химических процессов. Так, встречаются мнения, что поступление в почвы ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+} независимо от сопутствующего им аниона вызывает снижение уровня почвенной кислотности.

Важнейшей характеристикой почвенного поглощающего комплекса и почвы в целом является *емкость катионного обмена* (ЕКО).

Как синоним употребляют термин «емкость поглощения». Последний термин менее строгий, и поэтому его не следует рекомендовать для употребления в научно-исследовательской и производственной работе.

По К. К. Гедройцу, емкость поглощения определяется как сумма всех обменных катионов, которые можно вытеснить из данной почвы. Он считал, что для данной почвы это величина постоянная и может изменяться лишь с изменением природы самой почвы. Позже было установлено, что величина ЕКО существенно зависит от pH взаимодействующего с почвой раствора и несколько варьирует при замене одного вида насыщающего катиона на другой.

Мы будем понимать под емкостью катионного обмена общее количество катионов одного рода, удерживаемых почвой в обменном состоянии при стандартных условиях и способных к обмену на катионы взаимодействующего с почвой раствора. Величину емкости выражают в миллиграмм-эквивалентах на 100 г почвы или ее фракции. Согласно правилам Международной системы единиц (СИ), величина ЕКО, выраженная в $\text{сМ}(\text{p}^{+})\text{кг}^{-1}$ (сантимольи положительных зарядов в 1 кг почвы), численно совпадает с числом миллиграмм-эквивалентов на 100 г почвы.

Емкость обмена не следует отождествлять с *суммой обменных катионов*. Последняя определяется как общее количество катионов, вытесняемых из несолонной и бескарбонатной почвы нейтральным раствором соли. Сумма обменных катионов характеризует природное состояние почвы, она может совпасть количественно с ЕКО, но может и существенно от нее отличаться. Поскольку ЕКО зависит от pH, то

для одной и той же почвы сумма обменных катионов может быть ниже, если почва имела кислую реакцию, а ЕКО — выше, если ее определяли с помощью буферного раствора при рН 8,2. Возможны и обратные зависимости.

Учитывая зависимость емкости обмена от рН и необходимость характеристики почвы не только в условно выбранном стандартном состоянии, но и в природной обстановке, следует различать три вида ЕКО.

Емкость катионного обмена стандартная определяется с помощью буферных растворов при постоянном значении рН. С этой целью в СССР принято насыщать почву ионами Ba^{2+} из буферного раствора с рН 6,5. После насыщения емкость определяют по количеству поглощенного почвой Ba^{2+} .

Емкость катионного обмена реальная (или эффективная) — ее определяют путем обработки почвы небуферными растворами солей. О реальной емкости катионного обмена можно судить с достаточной точностью по сумме обменных катионов.

Дифференциальная (или рН-зависящая) емкость катионного обмена характеризует приращение емкости катионного обмена с увеличением рН равновесного раствора; $\Delta\text{ЕКО}/\Delta\text{рН}$. Чтобы найти дифференциальную ЕКО, почву насыщают катионами одного рода из буферных растворов с различными значениями рН (например, 6,5 и 8,2), а затем рассчитывают или общее приращение ЕКО, или ее приращение на единицу рН.

Емкость катионного обмена зависит от механического состава почвы и строения веществ, входящих в состав почвенного поглощающего комплекса. Увеличение ЕКО в тяжелых по механическому составу почвах обусловлено не только нарастанием удельной поверхности, но и изменением природы слагающих различные фракции веществ. Предилистые и илистые фракции содержат слоистые алюмосиликаты, в них повышено содержание гумусовых веществ, для которых характерна более высокая плотность зарядов на единицу поверхности, чем для первичных минералов крупных фракций.

Величина ЕКО зависит от числа отрицательных зарядов, приходящихся на единицу массы или поверхности ППК. Обменные катионы компенсируют отрицательный заряд, и в отсутствие внешнего электрического поля каждая частица ППК электронейтральна. Отрицательные заряды на поверхности минеральных частиц возникают за счет несовершенства структурной решетки минералов, разорванных связей на сколах кристаллов, изоморфных замещений или адсорбции некоторых анионов на поверхности твердых частиц. Отрицательные заряды органической части ППК обусловлены присутствием в их составе ионогенных функциональных групп, в том числе карбоксильных групп COOH и фенольных гидроксидов.

В почвах обычно преобладают отрицательные заряды поверхности, но практически всегда присутствуют, хотя и в меньших количествах, положительные заряды, например за счет аминогрупп $-\text{NH}_2$, входящих в состав полипептидов и гуминовых кислот: положительные заряды характерны для поверхности гидроксидов Al и Fe , они возникают и на сколах кристаллов. Поэтому наряду с катионами почвы могут поглощать и обменивать анионы. В минералах монтмориллонитовой группы (сметитах), слюдах и других 2:1 слоистых силикатах отрицательный заряд возникает за счет изоморфного замещения в октаэдрических и тетраэдрических слоях ионов Si^{4+} , Al^{3+} или Mg^{2+} на ионы низшей валентности — Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} или Li^+ . В минералах типа

монтмориллонита величина ЕКО отвечает с некоторым приближением избытку отрицательного заряда. Входящий в гексагональные «пустоты» слюд ион K^+ удерживается очень прочно и не вытесняется в обменных реакциях. Поэтому в слюдах и в слюдоподобных минералах ЕКО соответствует отрицательным зарядам, возникающим на сколах кристаллов или за счет дефектов кристаллической решетки. На сколах кристаллов слюд, полевых шпатов и других минералов заряд возникает за счет расположенных на поверхности и способных к отдиссоциации водородного иона гидроксильных групп алюмогидроксильных октаэдров. Кроме того, в результате выветривания на поверхности полевых шпатов формируются тонкие слои аморфных оксидов и гидроксидов Al и Si , которые также обладают катионообменной способностью. Таким образом, механизмы связывания катионов в обменном состоянии разнообразны. Прочность связи обменных катионов с различными по происхождению и природе адсорбционными центрами неодинакова, и это ведет к тому, что законы обмена катионов в почвах не удастся строго описать простыми уравнениями на основе закона действия масс.

Число отрицательных зарядов, приходящихся на единицу массы отдельных компонентов ППК, можно рассчитать исходя из их структурных формул. Но для сложного комплекса веществ, часто с деформированными структурами, которыми представлен ППК, такой расчет невозможен. На практике эту величину находят экспериментально, приравнивая ее к числу компенсирующих заряд катионов, т. е. к емкости катионного обмена.

Емкость катионного обмена составляющих почву веществ меняется в очень широких пределах: практически от нуля (обломки кварца) до

Таблица 19

Емкость катионного обмена
некоторых минералов

Минерал	ЕКО, мг·экв/100 г
Смектиты	50—120
Каолинит	2—15
Галлуазит	15—25
Иллит	20—40
Вермикулит	60—150
Хлорит	10—40
Мусковит	10—50
Аллофаны	50—100

500—900 мг·экв/100 г для гуминовых кислот. Величина емкости зависит от состава ППК. Каолинит, в зависимости от степени дисперсности, обладает емкостью от 2 до 15 мг·экв/100 г, галлуазит — от 15 до 30 мг·экв, монтмориллонит — от 70 до 150 мг·экв, а после растирания — до 200—250 мг·экв/100 г. Емкость иллита порядка 20—30 мг·экв/100 г, слюды — около 5—10 мг·экв на 100 г (табл. 19).

Наибольшей емкостью обладают гумусовые вещества, для которых особенно сильно выражена зависимость ЕКО от рН. В нейтральной и кислой средах в реакциях обмена уча-

ствует водород только карбоксильных групп. В щелочной среде диссоциируют также фенольные группы и некоторые другие гидроксилы, что резко увеличивает ЕКО. Надо иметь в виду, что карбоксильные группы гумусовых кислот неодинаковы. Константы диссоциации групп $COOH$ зависят от их положения в молекуле и ближайшего окружения. Способность водорода карбоксиллов к диссоциации особенно сильно возрастает при наличии близко расположенных электроотрицательных заместителей. Часть групп $COOH$ гумусовых кислот активно участвует в реакциях обмена катионов при рН 5—6; другие (более слабые) группы вступают в реакцию лишь при увеличении рН.

В обогащенных гумусом горизонтах почв величина ЕКО обусловлена в значительной мере органическими веществами. По данным М. А. Винокурова, емкость органической части почвы в 10—30 раз пре-

вышает ЕКО минеральной части, и при содержании гумуса около 5—6% на его долю приходится 30—60% ЕКО (табл. 20).

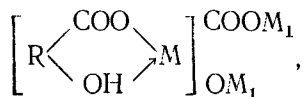
Емкость катионного обмена образца почвы нельзя рассматривать как сумму значений ЕКО составляющих почву компонентов. Органические и минеральные вещества почвы взаимодействуют между собой,

Таблица 20

Емкость катионного обмена органической и минеральной части почв
(по Горбунову), мг·экв/100 г почвы

Почва	Горизонт	Гумус, %	Емкость катионного обмена			ЕКО органической части, % к общей ЕКО
			органической части	минеральной части	сумма	
Чернозем обыкновенный	A _{пах}	7,20	31,2	25,6	56,8	55
	A ₁	5,96	27,9	25,0	52,9	53
Чернозем выщелоченный	A _{пах}	9,00	38,8	19,1	57,9	67
	A ₁	9,40	41,4	19,4	60,8	68
Каштановая	B	5,50	29,3	21,4	50,7	58
	A	2,07	7,4	8,6	16,0	46
	AB	1,60	6,0	11,3	17,3	35

компенсируя взаимно избыток зарядов. Гумусовые вещества обволакивают минеральные частицы, делая их поверхность недоступной для катионов раствора. Как показала Л. Н. Александрова, образование комплексных и адсорбционных соединений гумусовых кислот с катионами железа и алюминия и их гидроксидами снижает ЕКО. В комплексно-гетерополярных солях железа и алюминия входят в анионную часть молекулы и не участвуют в реакциях обмена; схематично такие соли, по Л. Н. Александровой, характеризуются общей формулой:



где R — остаток гумусовой кислоты, M — Fe(OH)₂⁺, Fe(OH)₂⁺, Al(OH)₂⁺, Al(OH)₂⁺, а M₁ — катионы Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺ или Al³⁺.

В таких комплексах в катионном обмене участвуют только катионы внешней сферы M₁, а часть карбоксильных групп прочно блокирована катионами M и не влияет на значение ЕКО. Емкость таких солей ниже в 1,5—2 раза, чем чистой гуминовой кислоты.

В почвах емкость катионного обмена зависит от механического состава, преобладающей группы глинистых минералов и содержания гумуса.

В гумусных и элювиальных горизонтах суглинистых дерново-подзолистых почв ЕКО колеблется от 5—7 до 15—20 мг·экв/100 г и преимущественно зависит от степени гумусированности (табл. 21). В иллювиальных горизонтах ЕКО повышена, что вызвано утяжелением механического состава этих горизонтов. В песчаных и супесчаных почвах ЕКО падает до 1—5 мг·экв/100 г.

Емкость обмена серых лесных почв при близком механическом составе несколько выше, чем дерново-подзолистых почв. Наиболее благоприятно сочетание всех компонентов ППК в черноземах; в типичном черноземе ЕКО достигает 60—75 мг·экв/100 г. При движении от черноземов к югу емкость снова снижается до 20—30 мг·экв/100 г почвы.

**Емкость катионного обмена различных почв (по Ремезову, 1957),
мг-экв/100 г почвы**

Почва	Горизонт; глубина, см	ЕКО
Дерново-сильнопodzolistая пылевато-суглинистая, елово-широколиственный лес	A ₁ 2—8	25
	A ₂ 18—25	10
	B ₁ 40—48	20
	B ₂ 60—70	20
	B ₃ 80—90	19
	C 120—130	23
Дерново-подзолистая глинистая пахотная	A _{пах} 0—10	7
	A ₂ 25—35	5
	B ₁ 40—50	20
	B ₂ 70—80	22
Дерново-подзолистая песчаная пахотная	A _{пах} 0—10	3,5
	B ₁ 18—26	1,4
	B ₂ 50—60	1,0
	B ₃ 75—85	1,3
Серая лесная пылевато-суглинистая пахотная	A _{пах} 0—10	14
	A ₂ 22—27	15
	B ₁ 30—35	13
	B ₂ 47—52	17
Чернозем типичный суглинистый, луговая степь	A ₁ 4—10	74
	A ₁ 10—30	63
	A ₁ 40—50	63
	A ₁ 56—65	58
Чернозем обыкновенный суглинистый пахотный	A _{пах} 0—10	28
	A 18—28	26
	A 35—45	22
	B 50—60	25
	BC 70—80	24
Чернозем южный суглинистый пахотный	A _{пах} 0—10	32
	A 17—22	31
	B 30—40	27
	BC 55—65	27
Светло-каштановая суглинистая пахотная	A _{пах} 0—10	27
	B ₁ 20—30	22
	B ₂ 50—60	29
	C 90—100	30
Солонец столбчатый	A ₁ 0—10	11
	B ₁ 14—20	29
	B ₂ 30—40	36
	C 50—60	33
Серозем типичный суглинистый пахотный	A _{пах} 0—10	11
	B 10—25	11
	B ₁ 25—30	16
	C 40—50	16
Бурая горно-лесная суглинистая	A ₁ 0—8	26
	AB ₁ 16—24	17
	B ₂ 40—48	16
	B ₃ 64—72	17
Горно-луговая субальпийская	A ₁ 0—5	38
	A ₁ 10—15	22
	B 30—35	10
	C >60	6

Селективность катионного обмена

Количественное соотношение между двумя любыми обменными катионами в ППК не равно отношению активностей (или концентраций) тех же катионов в равновесном растворе. При реакции обмена $\text{P Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} \rightleftharpoons \text{P Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}$ это можно выразить неравенством:

$$\frac{[\text{Ca}_{\text{П}}^{2+}]}{[\text{Mg}_{\text{П}}^{2+}]} \neq \frac{a_{\text{Ca}^{2+}}}{a_{\text{Mg}^{2+}}},$$

где индекс «П» обозначает катионы в составе ППК; $a_{\text{Ca}^{2+}}$, $a_{\text{Mg}^{2+}}$ — активности катионов в равновесном растворе. Это означает, что при равной активности катионов раствора один из них поглощается почвой в больших количествах и удерживается более прочно. Иными словами, почвы обладают способностью селективно (избирательно) поглощать катионы одного рода в ущерб катионам другого рода. Рассматриваемое явление можно выразить уравнением:

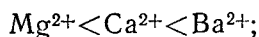
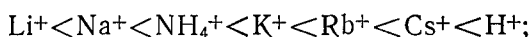
$$\frac{[\text{Ca}_{\text{П}}^{2+}]}{[\text{Mg}_{\text{П}}^{2+}]} = K \frac{a_{\text{Ca}^{2+}}}{a_{\text{Mg}^{2+}}},$$

где коэффициент пропорциональности K называется коэффициентом селективности. Он показывает характер распределения катионов между твердой частью почвы (ППК) и почвенным раствором. В общей форме коэффициент селективности можно записать так:

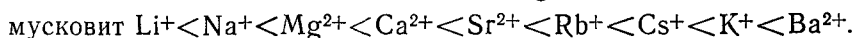
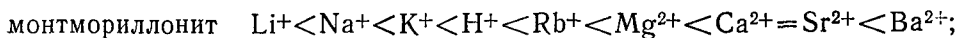
$$K = \frac{[M_1] a_{M_2}}{[M_2] a_{M_1}},$$

где M_1 и M_2 — катионы 1-го и 2-го рода.

Селективность зависит как от свойств катионов, так и от химических особенностей компонентов ППК. В общем случае предпочтительнее связываются катионы с более высоким зарядом, а при равных зарядах — катионы с большей атомной массой. Это правило иллюстрируется следующими рядами катионов, расположенных в порядке возрастания степени их поглощения почвой:



Специфика почвенного поглощающего комплекса может изменить порядок расположения катионов в ряду поглощения, как это видно из следующих рядов поглощения на различных минералах (по П. Шахтштабелю):



В этих рядах начальные члены Li^+ и Na^+ и конечный — Ba^{2+} занимают постоянное место. Для монтмориллонита и каолинита расхождения рядов заключаются в положении K^+ и H^+ , тогда как мусковит поглощает одновалентные катионы Rb^+ , Cs^+ и K^+ в большей степени, чем двухвалентные Mg^{2+} , Ca^{2+} и Sr^{2+} .

Взаимодействие между отрицательными зарядами поверхности твердых частиц ППК и катионами можно рассматривать с чисто электро-

статических позиций; в этом случае следует ожидать в соответствии с законом Кулона, что сила взаимодействия будет нарастать при увеличении заряда катиона и уменьшении его радиуса. Это одна из причин преимущественного поглощения двух- и трехзарядных катионов. Но поскольку ионы в почвенном растворе гидратированы, то часто преимущество получают катионы с меньшей гидратационной оболочкой.

Не меньшую роль в селективности обмена играют свойства анионной части ППК. В качестве *адсорбционных центров* ППК выступают участки сколов кристаллов; обменные катионы входят в межпакетные промежутки глинистых минералов. Предпочтительнее удерживаются этими центрами те катионы, для которых радиус (с учетом гидратной оболочки) соответствует кристаллохимическим особенностям структур активных центров.

Активными центрами органической части ППК служат преимущественно кислые функциональные группы — карбоксильные и фенольные. Селективность поглощения катионов в этом случае обусловлена различной прочностью их связи с функциональными группами и зависит от расположения последних в молекуле. Если фенольная и гидроксильная группа находятся в ортоположении, то они образуют прочные соединения с двух- и трехвалентными катионами; селективность поглощения последних, по сравнению с одновалентными катионами, нарастает. Тот же эффект проявляется при взаимодействии катионов с двумя рядом расположенными группами COOH , независимо от того, принадлежат они циклическим или алифатическим структурам. Избирательность к ионам Fe^{3+} и Al^{3+} , обусловленная пространственным расположением функциональных групп, иллюстрируется приведенной выше схемой образования комплексно-гетерополярных солей по Л. Н. Александровой (см. с. 89). Селективность поглощения катионов нарастает с увеличением констант диссоциации кислых функциональных групп; константы диссоциации повышаются, если соседний с функциональной группой атом углерода несет электроотрицательный заместитель. Нарастание окисленности органического вещества ППК и констант диссоциации приводит к тому, что предпочтительнее поглощаются поливалентные катионы, а щелочные и щелочноземельные катионы уступают место переходным металлам.

Кинетика обмена катионов

В опытах по вытеснению из почвы обменного Ca^{2+} действием 1,0 н. раствора NH_4Cl академик К. К. Гедройц наблюдал, что реакция происходит очень быстро, практически мгновенно. За 1 мин из почвы вытеснялось такое же количество Ca^{2+} , как и через 30 дней взаимодействия. К. К. Гедройц объяснил это тем, что обменная реакция протекает лишь на поверхности мелкораздробленных частиц поглощающего комплекса почвы. Однако он указывал и на случай, когда реакция обмена должна протекать не мгновенно, а во времени: если почва сложена микроагрегатами, то для их разрушения и последующей реакции обмена потребуется некоторое время.

По современным представлениям высокая скорость обмена катионов наблюдается в тех случаях, когда обмениваются катионы, расположенные на поверхностях, сколах частиц ППК и удерживаемые за счет остаточных сил, обусловленных дефектами решетки, разрывами связи и т. д. Быстро обмениваются катионы, удерживаемые функциональными группами, расположенными на внешней поверхности агрегатов гумусовых веществ. Другим условием высокой скорости обмена

является высокая влажность, достигаемая обычно в разбавленных суспензиях почв. В природных условиях при низкой влажности почв и ее агрегированности для установления равновесия может потребоваться несколько суток. Замедляется реакция обмена и в том случае, когда обмениваются катионы межпакетных промежутков глинистых минералов или когда источником вытесняющих ионов служат трудно-растворимые соли твердых фаз почвы.

Основываясь на общих законах ионообменной сорбции, М. Б. Минкин выделяет пять последовательных стадий осуществления реакции обмена катионов раствора на катионы ППК:

- 1) перемещение вытесняющего иона из объема раствора к поверхности ППК;
- 2) перемещение вытесняющего иона внутри твердой фазы ППК к точке обмена;
- 3) химическая реакция обмена катионов;
- 4) перемещение вытесненного иона внутри твердой фазы от точки обмена к поверхности ППК;
- 5) перемещение вытесненного иона от поверхности ППК в раствор.

Наблюдаемая в опыте скорость обмена катионов зависит от той стадии, которая протекает наиболее медленно. Собственно обмен катионов (третья стадия) осуществляется быстро и не является лимитирующей. Наибольшие ограничения скорости связаны с перемещением ионов к точке обмена внутри твердой фазы (внутренняя диффузия) и, отчасти, — с внешней диффузией ионов к поверхности ППК через окружающую ее пленку жидкости. Скорость внутренней диффузии очень мала; коэффициент самодиффузии Na^+ в гелях глинистых минералов имеет величины порядка 10^{-6} — 10^{-9} $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, а для калия в иллите — всего 10^{-23} $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ (по П. Наю). Расчеты показывают, что путь, проходимый ионом в растворе за счет самодиффузии, не превышает 1—2 см в сутки; тогда как K^+ в вермикулите проходит не более 1 нм за 10—15 лет. Высокие градиенты концентрации и перемешивание ускоряют внутреннюю диффузию, но все же она существенно влияет на время установления равновесия реакции катионного обмена.

В почвенной среде поток диффундирующего вещества складывается двумя составляющими: диффузией в поровом растворе и перемещением в адсорбированном состоянии за счет поверхностной диффузии.

Общий поток вещества F может быть выражен суммой двух потоков:

$$F = -D\theta f \frac{dC}{dx} + F_E,$$

где D — коэффициент диффузии данного вещества в свободном растворе; θ — доля объема почвы, занятая раствором, f — коэффициент сопротивления; $\frac{dC}{dx}$ — градиент концентрации вещества в почвенном растворе; F_E — дополнительный поток вещества за счет перемещения в твердой фазе сорбированного компонента.

Соответственно, эффективный коэффициент диффузии D_c равен:

$$D_c = D\theta f \frac{dC}{dx} + D_E.$$

В этом уравнении доля объема, занятого раствором, показывает фактически ту часть поперечного сечения некоторого объема почвы, через которую осуществляется диффузия в свободном поровом растворе. Коэффициент сопротивления учитывает извилистость порового простран-

ства и изменение вязкости пристенных слоев воды в тонких порах под влиянием заряда поверхности твердых фаз.

Таким образом, внутренняя диффузия ограничена влажностью, структурой порового пространства, зарядом поверхности твердых частиц, химическими и кристаллохимическими особенностями твердых фаз почвы. Поэтому в нативных почвах при естественной влажности реакции обмена протекают в реально измеримые отрезки времени: для достижения равновесия может потребоваться несколько суток и более. Экспериментальные исследования показывают, что скорость обмена лимитируется главным образом внутридиффузионными процессами, хотя на начальных стадиях главную роль может играть внешнедиффузионная кинетика.

При внешнедиффузионной кинетике скорость изменения содержания обменного катиона в ППК определяется уравнением (по А. А. Кавокину):

$$\lambda \frac{dN_i}{dt} = \beta_i (C_i - C_{R_i}),$$

где N_i — содержание i -того иона в ППК, C_i — концентрация того же иона в почвенном растворе, C_{R_i} — то же для равновесного состояния, t — время, β_i — коэффициент скорости обмена ионов, λ — коэффициент пересчета содержания иона в ППК в единицы концентрации почвенного раствора. Если концентрация выражена в миллиграмм-эквивалентах, тогда $\lambda = 10 d/W$, где d — объемная масса почвы в г/см³, и W — объемная влажность в мл/см³.

Особенность обменных реакций в почвах заключается также в неравномерности скорости обмена. В первые 5—10 мин обычно вступают в реакцию 70—90% обменных катионов, затем скорость процесса снижается и реакция медленно приближается к состоянию равновесия, момент наступления которого не всегда легко установить экспериментальным путем. Поэтому в лабораторной практике прибегают к заведомо длительному настаиванию изучаемых суспензий или избыточному промыванию почвы раствором соли для обеспечения необходимой полноты реакции.

До сих пор мы рассматривали кинетику катионного обмена только для случая, когда соль, содержащая вытесняющий катион, полностью растворена в почвенном растворе. При почвообразовании и в практике химической мелиорации источниками вытесняющих катионов часто бывают труднорастворимые соли. Обычно это гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или карбонат кальция CaCO_3 . В мелиоративной практике преследуется цель замены обменного H^+ или Al^{3+} на Ca^{2+} при известковании кислых почв или замены обменного Na^+ на Ca^{2+} при гипсовании солонцов, а мелиорирующие средства — гипс и известь — вносят в твердом состоянии в почву. В этом случае скорость изменения состава обменных катионов почв зависит уже не только от диффузионной кинетики, но и от скорости растворения мелиорантов. Последняя в почвенных условиях сравнительно невелика, и поэтому, например, вытеснение обменного Na^+ при гипсовании происходит медленно, особенно в условиях засушливого климата ареалов солонцов.

Изотермы катионного обмена

Количественной характеристикой обмена катионов служат *изотермы катионного обмена* и соответствующие им уравнения изотерм катионного обмена.

Изотермой катионного обмена мы будем называть графическое изображение зависимости между составом обменных катионов в ППК и составом катионов равновесного раствора. Изотермы обмена обычно строят в следующих координатах: по оси ординат откладывают отношения количеств обменных катионов в почвенном поглощающем комплексе, а по оси абсцисс — отношения концентраций или активностей тех же ионов в равновесном растворе (рис. 13).

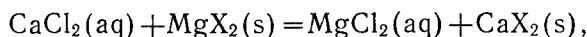
Уравнение, описывающее эту зависимость, называют *уравнением изотермы катионного обмена*.

Первое уравнение обмена в 1913 г. предложил Р. Ганс:

$$\frac{C_1'}{(S_0 - C_1')} = K \frac{C_1}{(C_0 - C_1)},$$

где C_1' — число мг·экв катиона в обменной форме (на 100 г почвы), C_1 — его концентрации в равновесном растворе, в *mM*; C_0 — общая концентрация катионов в растворе и S_0 — емкость катионного обмена. Если в системе присутствуют катионы только двух видов, то $C_0 - C_1$ отвечает концентрации катионов второго рода в растворе, а $S_0 - C_1'$ — содержанию обменных катионов этого рода.

Аналогичную форму записи использовал Х. Керр (1928), опираясь на закон действия масс и считая, что активные массы компонентов в твердых фазах пропорциональны их общей массе в составе почвы. В простейшем случае реакция обмена равновалентных катионов записывается, по Керру, так:



где индекс аq означает равновесный раствор, s — твердую фазу, X соответствует одному эквиваленту почвенного поглощающего комплекса.

Тогда константу реакции можно записать в виде

$$K = \frac{[\text{MgCl}_2] [\text{CaX}_2]}{[\text{CaCl}_2] [\text{MgX}_2]},$$

а уравнение изотермы для ее графического изображения привести к следующему виду:

$$\frac{[\text{CaX}_2]}{[\text{MgX}_2]} = K \frac{[\text{CaCl}_2]}{[\text{MgCl}_2]}.$$

Уравнение Керра соответствует закону действия масс, но с использованием концентраций вместо активностей компонентов. По данным Х. Керра, константа обмена ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} ($K_{\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}}$) на пылевато-суглинистой почве имеет практически постоянное значение при изменении в растворе отношения $[\text{Mg}^{2+}] : [\text{Ca}^{2+}]$ от 3,3 до 10,1 (табл. 22). Построенная по этим данным изотерма обмена выражается прямой линией, проходящей через начало координат, тангенс угла наклона которой равен константе уравнения катионного обмена (см. рис. 13). Как видно из табл. 22, отношение концентраций магния и кальция в растворе примерно в 3 раза выше, чем отношение тех же катионов в ППК; средняя константа обмена $K_{\text{Ca}, \text{Mg}}$ равна 2,98, и это означает,

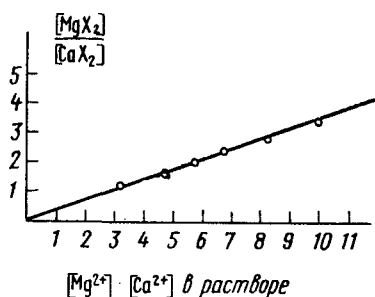


Рис. 13. Изотерма обмена ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} (по данным Керра)
 $[\text{CaX}_2]$ и $[\text{MgX}_2]$ — количества обменных Ca^{2+} и Mg^{2+}

Обмен ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} на пылевато-суглинистой почве (по Керру)

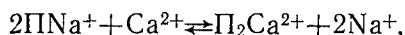
Отношение концент- раций [Mg^{2+}] : [Ca^{2+}] в растворе	Содержание обменных катионов, мкг^{-1}		Константа обмена $K_{\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}}$
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	
3,3	0,029	0,032	2,99
4,7	0,023	0,038	2,84
5,8	0,021	0,040	3,05
6,8	0,019	0,042	3,07
8,2	0,016	0,045	2,92
10,1	0,014	0,047	3,01

что из раствора примерно в 3 раза энергичнее поглощается Ca^{2+} , чем Mg^{2+} . Константа $K_{\text{Mg}, \text{Ca}}$ равна соответственно 0,34 $\left(K_{\text{Ca}, \text{Mg}} = \frac{1}{K_{\text{Mg}, \text{Ca}}} \right)$.

Прямолинейность изотермы скорее идеальный случай, чем правило; строгое подчинение катионного обмена уравнению Керра возможно при благоприятных условиях: равные заряды обменивающихся катионов, сравнительно небольшие изменения соотношения катионов в растворе (от 3,3 до 10,1), близкие значения коэффициентов активности, не слишком тяжелый механический состав почвы.

Для разновалентных катионов, особенно при высокой селективности поглощения, и в широком диапазоне концентраций катионов раствора изотермы часто приобретают сложную криволинейную форму, которую с некоторым приближением можно описать уравнением параболы.

Первое термодинамическое описание катионного обмена предложил, видимо, А. Венслоу. Реакция обмена разновалентных ионов, например Na^+ и Ca^{2+} , по Венслоу, записывается так:



а уравнение изотермы в виде:

$$\frac{(\text{PNa}^+)^2}{(\text{P}_2\text{Ca}^{2+})} = K \frac{a_{\text{Na}^+}^2}{a_{\text{Ca}^{2+}}},$$

где (PNa) и (P₂Ca) — активности соответствующих компонентов ППК. Уравнение Венслоу может быть выведено строго термодинамически, но сложность его решения заключается в том, что активности компонентов ППК остаются неизвестными. Пытаясь обойти это затруднение, Венслоу вводит предположение о равенстве активностей обменных катионов их молярным долям:

$$(\text{PNa}^+) = \frac{[\text{PNa}^+]}{[\text{PNa}^+] + [\text{P}_2\text{Ca}^{2+}]} \text{ и}$$

$$(\text{P}_2\text{Ca}^{2+}) = \frac{[\text{P}_2\text{Ca}^{2+}]}{[\text{PNa}^+] + [\text{P}_2\text{Ca}^{2+}]},$$

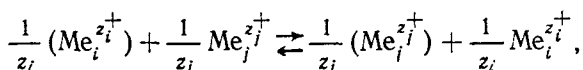
где квадратные скобки обозначают число молей катиона на единицу массы ППК. Это предположение справедливо только для идеальных гомогенных смесей; поэтому уравнение Венслоу фактически остается полуэмпирическим и не всегда подтверждается экспериментом. Откло-

нение экспериментальных данных от теоретических представлений привело к поиску более совершенных способов математического описания изотермы катионного обмена.

Наиболее полную форму уравнения предложил Б. П. Никольский:

$$\frac{\frac{1}{N_i^{z_i}}}{\frac{1}{N_j^{z_j}}} = K \frac{\frac{1}{C_i^{z_i}} \cdot \frac{1}{\gamma_i^{z_i}}}{\frac{1}{C_j^{z_j}} \cdot \frac{1}{\gamma_j^{z_j}}} = K \frac{\frac{1}{a_i^{z_i}}}{\frac{1}{a_j^{z_j}}},$$

где N_i и N_j — количества обменных катионов i -того и j -того видов в ППК в мг·экв/100 г, z_i и z_j — их заряды, γ_i и γ_j — коэффициенты активности катионов в растворе, C — равновесная концентрация, a_i и a_j — активности тех же катионов в равновесном растворе. Это уравнение отвечает закону действия масс, но концентрации и активности катионов берутся в степенях, обратных их зарядам, что соответствует записи обменной реакции в форме:



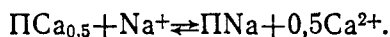
где Me — катион, а круглые скобки означают его нахождение в твердой фазе (использованы обозначения, принятые Б. П. Никольским).

Константа K в уравнении Б. П. Никольского есть не что иное, как коэффициент селективности.

Среди других способов описания изотермы обмена представляет интерес уравнение Е. Н. Гапона, которое для обмена ионов Ca^{2+} — Na^+ можно записать, используя те же обозначения, что и в уравнении Б. П. Никольского, в следующем виде:

$$\frac{N_{\text{Ca}^{2+}}}{N_{\text{Na}^+}} = K \frac{(C_{\text{Ca}^{2+}})^{1/2}}{C_{\text{Na}^+}}.$$

Уравнение Гапона основано на предположении, что обмен катионов осуществляется по реакции:



Это уравнение основано на концентрациях, и в нем не принимаются во внимание заряды катионов в твердых фазах. Уравнение Е. Н. Гапона получило широкое распространение в мировой литературе благодаря относительно неплохому эмпирическому совпадению экспериментальных данных с результатами расчетов по этому уравнению. Сопоставление приведенных уравнений показывает, что их вид зависит от выбранного способа записи реакции обмена. При характеристике ионообменных смол принята запись по Б. П. Никольскому.

Предложено немало и весьма сложных по форме уравнений, учитывающих плотность зарядов в ППК, их распределение в двойном электрическом слое, эффективные радиусы обменивающихся катионов и т. п. Однако все эти уравнения, как и приведенные выше, имеют ограниченное применение, и в большинстве случаев наблюдаются существенные расхождения между результатами опыта и теоретическим расчетом.

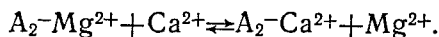
Расхождение теории и эксперимента проявляется особенно наглядно, когда обмениваются катионы с разными зарядами, а отношение активностей катионов в растворе меняется в широком диапазоне,

охватывая практически весь аналитически доступный интервал величин.

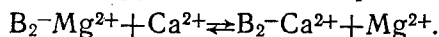
Приложимость к почвам уравнений катионного обмена, основанных на простой записи закона действия масс, требует соблюдения ряда условий. В их число входят постоянство рН, обратимость реакций обмена, равноценность всех адсорбционных центров ППК в отношении прочности связи с катионами одного рода. Несоблюдение этих предпосылок и вызывает расхождение между теорией и экспериментом. Известно, что некоторые катионы, например K^+ , NH_4^+ , после вхождения в ППК частично переходят в необменное состояние (фиксируются кристаллической решеткой слоистых силикатов); это нарушает эквивалентность обмена. Прочность связи катионов зависит от порядка их введения в ППК; ранее введенные в ППК катионы удерживаются почвой прочнее, чем последующие порции. Очевидна также и неравноценность адсорбционных центров, рассмотренная выше в связи с селективностью обмена.

Достаточно только одного из перечисленных факторов, чтобы вызвать расхождение между теоретической и экспериментальной изотермами катионного обмена.

Рассмотрим влияние неравноценности адсорбционных центров. Допустим, что ППК содержит два вида адсорбционных центров — A^- и B^- , и они полностью связаны с катионами Mg^{2+} , т. е. в ППК присутствуют соединения A_2-Mg^{2+} и B_2-Mg^{2+} . Допустим также, что центр A^- связывает катионы Ca^{2+} более энергично, чем центр B^- , т. е. прочность связи $A_2-Ca^{2+} \gg B_2-Ca^{2+}$. Введение в исходную систему ионов Ca^{2+} приводит к тому, что в реакцию обмена вступают сначала центры первого рода:



После замещения магния в группах A_2-Mg^{2+} происходит реакция



Изотерма первой реакции при ее идеальном подчинении закону действия масс будет выражена прямой линией OA (рис. 14), тангенс угла

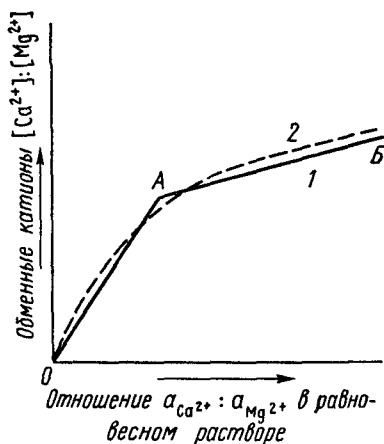


Рис. 14. Изотермы обмена ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} :

1 — при двух видах активных центров в почве; 2 — при большом числе активных центров различного рода

наклона которой равен константе реакции K_A . Константа второй реакции, согласно принятым условиям, меньше: $K_B \ll K_A$, и, следовательно, изотерма обмена будет выражена прямой линией, проходящей под меньшим углом наклона, чем отрезок OA . Схематично на рис. 14 эти реакции соответствуют отрезкам OA и AB , суммарная изотерма имеет вид ломаной линии. При большом числе адсорбционных центров число изломов будет возрастать, и для случая непрерывного изменения прочности связи Ca^{2+} с ППК, как функции доли Ca^{2+} в составе обменных катионов, изотерма обмена приобретает вид параболы. Если изучается только узкий интервал отношений $a_{Ca^{2+}}/a_{Mg^{2+}}$, то соответствующий отрезок параболы может мало отличаться от прямой ли-

нии. Все это приводит к выводу о невозможности использования одних и тех же коэффициентов селективности для прогноза изменения состава обменных катионов при любых произвольно выбранных их отношениях.

Катионный обмен и адсорбция

При количественном описании явлений катионного обмена нередко употребляют уравнения изотерм адсорбции, например уравнения Фрейндлиха, Ленгмюра и др. Иногда и само явление обмена рассматривают как один из видов адсорбции. Между тем различия между адсорбционными явлениями и ионным обменом настолько велики, что на этом следует остановиться подробнее.

Адсорбцией называют концентрирование вещества адсорбата из объема газа или жидкости на поверхности твердого тела (адсорбента) или жидкости. Если молекулы адсорбата образуют поверхностное химическое соединение с адсорбентом, то говорят о хемосорбции. Адсорбция увеличивается с ростом давления газа или концентрации раствора. При снижении парциального давления адсорбируемого компонента газовой смеси или при бесконечном разбавлении раствора адсорбция уменьшается вплоть до полного освобождения поверхности адсорбента от молекул адсорбата.

Сухие почвы обладают способностью адсорбировать различные газы и пары. Наиболее интенсивно происходит адсорбция молекул воды, которая описывается уравнением Брунауэра—Эммета—Теллера (изотерма БЭТ). В меньшей степени адсорбируются CO_2 , O_2 , N_2 . Адсорбция воды, диоксида углерода и кислорода может сопровождаться химическим взаимодействием с компонентами твердых фаз почв (хемосорбция). Из растворов почвы адсорбируют нейтральные молекулы органических соединений, гумусовые вещества.

Адсорбцию вызывают молекулярные силы поверхности адсорбента. Неполарные молекулы удерживаются за счет дисперсионных сил. Полярные молекулы (диполи, мультиполи) взаимодействуют с электростатическим полем поверхности адсорбента, что усиливает адсорбцию.

Одно из главных различий между адсорбцией и ионным обменом заключается в том, что обменные катионы являются обязательным компонентом ППК и могут быть только заменены на катионы другого рода, но не удалены вовсе. Попытка пространственного расчленения ППК на анионную часть и катионы привела бы к нарушению *принципа электронейтральности*. В противоположность этому поверхность адсорбента может быть полностью лишена молекул адсорбата. Общее содержание обменных катионов остается сравнительно постоянным (в пределах постоянства величины ЕКО), тогда как количество адсорбированного вещества является функцией активности адсорбата в объеме фазы. Иными словами, адсорбент и адсорбат могут существовать отдельно, тогда как ППК составляет единое целое.

В то же время количественные закономерности адсорбции и ионного обмена могут быть описаны сходными по форме уравнениями. Для описания изотерм адсорбции пользуются уравнением Фрейндлиха или уравнением Ленгмюра.

Эмпирическое уравнение Фрейндлиха имеет вид,

$$Q = m \cdot C^n$$

где Q — количество адсорбированного вещества, C — его равновесная концентрация (или равновесное парциальное давление), m и n — эм-

пирические константы. Это уравнение впервые было сформулировано Ван Беммеленом в 1888 г., но в литературе закрепилось как уравнение Фрейндлиха. Оно хорошо описывает многие сорбционные процессы, хотя и не позволяет найти предельную величину максимальной адсорбции.

Уравнение Ленгмюра для мономолекулярной адсорбции записывают в следующем виде:

$$Q = \frac{KC}{1 + KC} \cdot Q_{\max},$$

где Q — количество адсорбированного вещества на 1 г адсорбента, C — равновесная концентрация, K — константа равновесия, Q_{\max} — максимальное количество вещества, адсорбируемое адсорбентом, его сорбционная емкость.

Если числитель и знаменатель правой части уравнения разделить на K , получим:

$$Q = \frac{Q_{\max}C}{\frac{1}{K} + C} = \frac{Q_{\max}C}{A + C},$$

Уравнение Ленгмюра записывают и в несколько иной форме:

$$\theta = \frac{Q}{Q_{\max}} = \frac{a}{a_M} = \frac{C}{A + C}, \text{ или } \alpha = \frac{a_M C}{A + C},$$

где θ — доля заполнения поверхности адсорбента адсорбатом, a — поверхностная концентрация заполненных адсорбционных мест и a_M — общее число адсорбционных мест на поверхности адсорбента.

Графическое выражение уравнения Ленгмюра (рис. 15) показывает, что адсорбция стремится к некоторому предельному значению Q_{\max} .

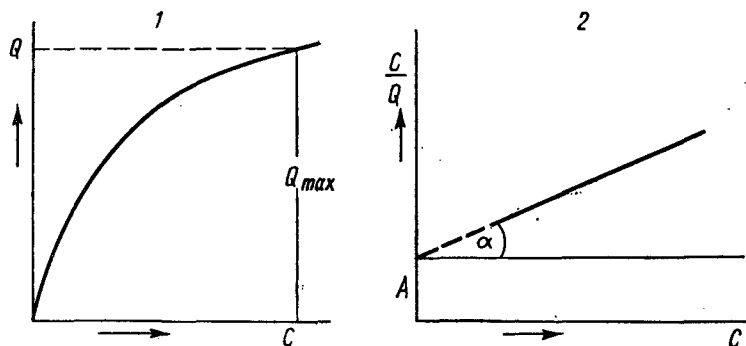


Рис. 15. Изотермы адсорбции (по Ленгмюру):
1 — обычная форма уравнения, 2 — линейная форма

Уравнение Ленгмюра можно преобразовать в линейную форму:

$$\frac{C}{Q} = \frac{1}{Q_{\max} \cdot K} + \frac{1}{Q_{\max}} C.$$

При графическом построении последнего выражения (рис. 15, 2) отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $A = \frac{1}{Q_{\max} K}$, а тангенс угла на-

клона прямой равен $\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{Q_{\max}}$. Это позволяет найти максимальную адсорбцию (адсорбционную емкость мономолекулярного слоя) и константу равновесия адсорбции K .

Уравнение Фрейндлиха и уравнение Ленгмюра используются в почвоведении для описания поглощения почвой нейтральных молекул и частиц, несущих электрический заряд. Соответствующие примеры будут приведены при рассмотрении органоинеральных взаимодействий и химии отдельных элементов в почвах. Однако следует иметь в виду, что формальное подчинение какого-либо процесса одному из этих уравнений не позволяет еще делать выводы о механизмах взаимодействия. В тех случаях, когда количество одного из реагирующих компонентов ограничено (как в случае адсорбционной емкости), количество продукта реакции нарастает по кривой, сходной с изотермой адсорбции. Например, так происходит реакция осаждения соли со сравнительно высоким произведением растворимости.

Уравнение Ленгмюра можно рассматривать как частный случай закона действия масс, когда свободные адсорбционные центры A взаимодействуют с адсорбатом X , образуя адсорбционное соединение AX :



Константа этой реакции записывается так:

$$K = \frac{[AX]}{[A][X]}.$$

Если обозначить $[AX] = \alpha$ (как в приведенном выше уравнении Ленгмюра), $[X] = C$, общее число адсорбционных мест α_m , то $[A] = \alpha_m - \alpha$ и

$$K = \frac{\alpha}{(\alpha_m - \alpha) \cdot C}.$$

Преобразуя, получим:

$$\alpha = K(\alpha_m - \alpha) \cdot C = K\alpha_m C - K\alpha C,$$

или

$$\alpha + K\alpha C = K\alpha_m C$$

и

$$\alpha(1 + KC) = K\alpha_m C.$$

После простого преобразования получим уравнение Ленгмюра:

$$\frac{\alpha}{\alpha_m} = \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C}.$$

Отсюда следует, что уравнение Ленгмюра — частный случай закона действия масс. Это поясняет, почему адсорбционные процессы и ионный обмен описываются сходными по форме уравнениями.

К уравнению Ленгмюра легко привести и уравнение Керра, если считать, что почвой поглощается только один катион из раствора, а концентрация второго катиона, находящегося в избытке, в ходе реакции практически не меняется.

Поэтому в зависимости от поставленной задачи реакцию поглощения или обмена катионов почвами можно описать с той или иной степенью приближения различными уравнениями. Но решить задачу о механизмах взаимодействия и типах связи только на основе уравнения изотермы практически невозможно.

Состав обменных катионов в различных типах почв изменяется в широких пределах. Эти изменения закономерны, обусловлены типом почвообразования, водно-солевым режимом почв и хозяйственной деятельностью человека.

Практически все почвы в составе обменных катионов содержат кальций и магний; чаще кальций преобладает. В почвах с промывным водным режимом и кислой реакцией присутствуют H^+ и Al^{3+} , в почвах засоленного ряда — Na^+ . Обменный K^+ — неперемный компонент почв, но доля его невелика (табл. 23).

В зависимости от содержания обменных H^+ и Al^{3+} (точнее, гидролитической кислотности, см. с. 130) все почвы можно разделить на две большие группы: *почвы насыщенные основаниями и почвы не насыщенные основаниями*. Насыщенные основаниями почвы не содержат H^+ и Al^{3+} , обменные катионы представлены только обменными основаниями, количество которых соответствует величине реальной емкости катионного обмена.

По Д. Хиссинку, *степень насыщенности почв основаниями* определяется по формуле:

$$V = \frac{S}{T} \cdot 100,$$

где V — степень насыщенности почв основаниями в % от ЕКО, S — сумма обменных оснований и T — емкость катионного обмена.

Почвы не насыщенные основаниями содержат некоторые количества обменных H^+ и Al^{3+} , и для них всегда $S < T$. В эту группу почв входят подзолистые, дерново-подзолистые, болотные, серые и бурые лесные почвы, некоторые черноземы и почвы влажных субтропиков. Степень насыщенности основаниями может возрастать при сельскохозяйственном использовании почв, достигая 100% в сильно известкованных (или переизвесткованных) почвах.

Для нахождения степени насыщенности почв основаниями определяют гидролитическую кислотность H и сумму обменных оснований S , находившихся в почве в момент измерения. Тогда:

$$V = \frac{S}{S + H} \cdot 100.$$

При $S + H = T$ эта формула совпадает с формулой Хиссинка. Но так как емкость катионного обмена определяется в стандартных условиях и может существенно отличаться от величины S для нативной почвы, то при нахождении величины V предпочтительнее пользоваться последней формулой.

Насыщенные основаниями почвы — это преимущественно степные: черноземы, каштановые, сероземы, бурые и серо-бурые степные, а также почвы различных зон, сформированные при участии жестких грунтовых вод или на карбонатных породах.

Среди почв, насыщенных основаниями, особую группу составляют почвы, содержащие в значительных количествах обменный Na^+ . К ним относятся солонцеватые почвы, солонцы, многие солончаки. Присутствие в ППК обменного Na^+ не всегда вызывает проявление солонцеватости. Под солонцовым процессом понимают повышение дисперсности и гидрофильности твердых фаз почвы, сопровождающееся ростом щелочности. Это приводит к резкой дифференциации почвенного профиля и появлению неблагоприятных агрономических свойств солонцо-

Состав обменных катионов в почвах СССР, мг-экв/100 г почвы
(по Ремезову и другим авторам)

Почва	Горизонт	Глубина, см	Ca ²⁺	Mg ²⁺	H ⁺ + Al ³⁺	Na ⁺
1	2	3	4	5	6	7
Тундровая полигональная	A	—	10,0	5,9	—	—
	C	—	4,0	5,8	—	—
Тундровая глеевая суглинистая	A ₁	0—6	6,7	4,9	0,7	—
	G	25—55	5,0	1,5	—	—
	C	63—70	8,0	0,6	—	—
Торфяно-глеевая	A ₀ '	0—10	7,0	0,6	140,0	—
	A''	10—20	0,99	0,13	129,5	—
	G	50—60	1,99	0,39	28,9	—
Сильнопodzolistая глинистая	A ₁	2—5	13,9	1,1	14,1	—
	A ₂	5—30	2,6	1,7	8,7	—
	B ₁	30—40	7,8	3,1	12,7	—
	B ₂	60—70	11,2	3,3	10,2	—
Подзол легкосуглинистый	A ₁	4—14	1,8	0,6	9,2	—
	A ₂	20—30	1,5	0,4	6,6	—
	B ₁	35—45	3,8	0,7	5,4	—
	B ₂	60—70	11,4	2,2	5,1	—
	C	90—100	10,7	2,1	4,8	—
Дерново-подзолистая песчаная	A _{пах}	0—10	0,9	0,3	2,3	—
	B ₁	18—26	0,2	0,1	1,1	—
	B ₂	50—60	0,3	0,1	0,6	—
	B ₃	75—85	0,5	0,1	0,7	—
Серая лесная оподзоленная	A ₁	0—16	12,5	2,5	2,5	—
	A ₂	18—28	2,5	0,5	2,0	—
	B ₁	30—40	7,0	0,8	3,2	—
	B ₂	60—70	10,0	1,7	2,9	—
	C	130—140	13,5	2,5	2,6	—
Темно-серая лесная	A ₁	1—10	37,7	6,2	2,1	—
	A ₂	20—30	26,0	6,1	1,6	—
	B ₁	60—70	25,1	4,1	2,9	—
	BC	115—125	33,5	2,1	0,8	—
Чернозем типичный	A ₁	0—10	39,1	6,0	—	—
	A	20—30	34,6	3,4	—	—
	A	60—70	27,2	2,7	—	—
Темно-каштановая	A _{пах}	0—10	27,6	5,5	—	1,0
		30—40	26,6	5,6	—	1,0
		50—60	23,5	4,9	—	1,1
Каштановая суглинисто-супесчаная	A _{пах}	0—10	11,2	4,5	—	1,7
	B ₁	20—30	10,5	3,0	—	2,2
	B ₂	40—50	3,4	5,6	—	2,4
Солонец (Западная Сибирь)	A ₁	0—5	27,0	20,3	—	3,8
	A ₂	5—10	22,8	16,7	—	4,3
	B ₁	10—24	10,6	32,0	—	12,5
	B ₂	24—27	13,9	39,8	—	15,5
Солонец средне-столбчатый	—	0—12	19,9	5,8	—	1,3
	—	13—27	24,3	6,7	—	5,5
	—	31—41	19,0	6,5	—	5,6
	—	56—66	16,3	6,8	—	6,4
Остаточно-солончаковатый солонец	—	0—5	13,4	8,9	—	4,7
	—	8—13	17,6	7,8	—	13,2
	—	15—20	18,5	10,4	—	15,6
	—	24—29	8,7	9,3	—	18,6

1	2	3	4	5	6	7
Серозем типичный	A ₁	0—3	11,9	1,5	—	0,7
	A	5—15	7,1	1,4	—	0,7
	B ₁	20—30	6,5	1,7	—	1,0
	B ₂	50—60	5,7	1,7	—	0,9
Краснозем	—	0—10	1,9	4,3	12,1	—
	—	20—30	1,0	1,2	8,2	—
	—	60—70	0,9	2,0	8,9	—
Дерново-подзолистая субтропическая	A ₁	0—4	1,29	1,92	21,4	—
	A ₂	5—10	1,11	1,02	22,5	—
	B ₁	40—50	0,86	1,08	16,5	—
	B _g	80—90	0,54	1,46	30,0	—
Бурая горно-лесная	A ₁	0—8	9,8	7,4	8,9	—
	AB ₁	16—24	2,1	3,0	12,1	—
	B ₂	40—48	1,4	2,7	11,6	—
	B ₃	64—72	1,4	3,0	12,8	—
Горно-луговая суб- альпийская	A ₁	0—5	29,8	8,2	следы	—
	A ₂	10—15	14,1	3,6	3,9	—
	B	30—35	5,8	1,1	3,5	—
	C	>60	2,6	0,6	2,8	—

вого горизонта. Появлению этих свойств способствует обменный Na⁺, если имеются условия для его отдиссоциации. При избытке легкорастворимых солей, когда диссоциация обменных катионов подавлена, даже высокое содержание обменного Na⁺ не приводит к появлению признаков солонцеватости. Однако в таких почвах высока потенциальная опасность осолонцевания, которая может реализоваться, например, при орошении или промывках почвы для удаления легкорастворимых солей. Учитывая особую роль натрия, солонцы разделяют на виды, различающиеся по содержанию в гор. B₁ обменного Na⁺ (в % от суммы обменных оснований):

многонатриевые	более 25%,
среденатриевые	10—25%,
малонатриевые	менее 10%.

Закономерности изменения состава обменных катионов в почвах зонально-генетического ряда отражают главным образом нарастание степени минерализации почвенных растворов и их состав. Кислым слабоминерализованным или пресным водам северных областей соответствует присутствие или даже преобладание в ППК таких катионов, как H⁺ и Al³⁺. В серых лесных почвах и, особенно, черноземах преобладает уже Ca²⁺, он удерживается прочнее, чем катионы Mg²⁺ и Na⁺. И наконец, в засоленных или прошедших стадию засоления, почвах в больших количествах обнаруживается обменный Na⁺ (табл. 23).

Приведенные материалы показывают, что состав обменных катионов определяется двумя главными причинами: концентрацией и составом почвенного раствора, с одной стороны, и коэффициентами селективности при распределении катионов между ППК и равновесным почвенным раствором, с другой. Экспериментально найденные коэффициенты селективности (их часто неточно называют константами обмена) изменяются даже для одной пары катионов в довольно широких пределах. Выше было показано, что это зависит от содержания гумуса, минералогического состава почв и соотношения катионов в ППК. Например, вычисленные по уравнению Никольского коэффициенты селек-

тивности для реакции обмена на черноземе: $\text{PcCa}^{2+} + 2\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{PNa}_2^{2+} + \text{Ca}^{2+}$, по данным различных авторов, колеблются от 4 до 16 (табл. 24).

Таблица 24

Коэффициенты селективности (K) катионов между ППК черноземов и почвенным раствором

Обменивающиеся катионы	K	Обменивающиеся катионы	K
$\text{Ca}^{2+} - \text{Na}^+$	4—16	$\text{Cu}^{2+} - \text{Co}^{2+}$	2—3
$\text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$	1,5—3	$\text{Cu}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$	2—3
$\text{Sr}^{2+} - \text{Na}^+$	6,5—18	$\text{Co}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$	1,2—1,4
$\text{K}^+ - \text{Na}^+$	1—4	$\text{Cu}^{2+} - \text{Ni}^{2+}$	1,9—2,1
$\text{Li}^+ - \text{Na}^+$	0,5—1		

Сложившийся в естественных условиях состав обменных катионов существенно изменяется при сельскохозяйственном использовании почв. Целенаправленное регулирование состава обменных катионов осуществляется при известковании и гипсовании почв, однако не редки случаи, когда изменения состава обменных катионов происходят в неконтролируемых условиях. Наибольшее влияние на состав обменных катионов оказывает внесение минеральных удобрений, орошение почв и их осушение, отражающееся на их солевом режиме.

Внесение минеральных удобрений без сопутствующего известкования влечет за собой увеличение кислотности почв, нарастание степени насыщенности почв основаниями, увеличение доли H^+ , Al^{3+} и иногда K^+ в составе ППК. Об изменении кислотности почв и содержания обменного Al^{3+} при длительном применении минеральных удобрений без известкования можно судить по данным табл. 25.

Таблица 25

Изменение некоторых свойств дерново-подзолистой почвы под влиянием минеральных удобрений (по Лебедевой, 1976)

Показатель, мг-экв/100 г	Вариант опыта	Год				
		1953	1959	1967	1971	1974
Обменная кислотность	без удобрений	0,87	1,00	1,06	0,92	0,81
	НРК	0,91	1,85	2,08	1,90	1,80
Гидролитическая кислотность	без удобрений	5,6	6,0	7,1	6,1	6,8
	НРК	5,7	7,2	7,5	7,8	7,5
Al^{3+}	без удобрений	0,87	1,00	1,06	0,92	0,81
	НРК	0,90	1,84	2,08	2,01	1,80

Свойства почвы динамичны и все показатели во времени меняются, однако под влиянием минеральных удобрений (НРК) относительно и абсолютно нарастает обменная и гидролитическая кислотность и содержание Al^{3+} . Если в 1953 г. при закладке опыта обменная кислотность была почти одинаковой на контроле и в опыте с НРК (0,87 и 0,91 мг-экв/100 г), то к 1974 г. в опыте с НРК она уже более чем в 2 раза превышает кислотность почвы контрольного варианта (0,81 и 1,80 мг-экв/100 г). Устранение нежелательного изменения состава обменных катионов достигается в данном случае известкованием.

Не менее сильное влияние на состав обменных катионов оказывает орошение степных почв водами различной степени минерализации. Воды рек и водохранилищ аридных районов, используемые для орошения, обычно содержат заметные количества натриевых солей. Например, в водах Нила концентрация Na^+ составляет 0,3—0,7 мг·экв/л, тогда как сумма Ca^{2+} и Mg^{2+} — около 2—3 мг·экв/л. В водах Цимлянского водохранилища количество Na^+ превышает содержание Ca^{2+} , и оно только в 1,5—2 раза меньше, чем сумма Ca^{2+} и Mg^{2+} . В водах каналов, по которым вода поступает на орошаемые массивы, доля Na^+ в составе катионов постепенно повышается по мере удаления от водохранилища. Такие воды при поливе смещают сложившееся равновесие в системе ППК—почвенный раствор и в составе обменных катионов увеличивается доля обменного натрия. Особенно быстро идет этот процесс, когда для орошения используются воды артезианских скважин с повышенным содержанием натриевых и магниевых солей (табл. 26); как видно, уже через пять лет количество об-

Таблица 26

Влияние орошения сильноминерализованными водами на состав обменных катионов темно-каштановой почвы (содержание Na^+ в воде — 78% от суммы катионов; по Болдыреву, 1980)

Продолжительность орошения	Глубина, см	Обменные катионы, мг·экв/100 г		
		Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
Неорошаемая почва	0—20	0,9	18,5	8,0
	20—40	0,6	15,3	9,1
	40—60	0,9	10,5	7,9
Орошение 5 лет	0—20	2,2	15,0	9,9
	20—40	1,9	14,5	9,5
	40—60	1,9	10,1	7,8
Орошение 10 лет	0—20	4,8	8,4	12,7
	20—40	2,9	11,8	9,9
	40—60	2,0	9,9	6,7

менного Na^+ увеличилось более чем в 2 раза, а через 10 лет — в 5,5 раза, причем этот процесс захватывает и глубокие горизонты почвы.

Чтобы прогнозировать вероятность вхождения Na^+ в почвенный поглощающий комплекс, а следовательно, и потенциальную опасность осолонцевания почвы при ее орошении минерализованными водами, используют специальный показатель *адсорбируемости натрия*, или *натриевое адсорбционное отношение*. Этот показатель обозначают аббревиатурой ПАН, или в латинской транскрипции SAR (sodium adsorption ratio). Величину SAR рассчитывают по результатам определения концентрации катионов в ирригационной воде:

$$\text{SAR} = \frac{[\text{Na}^+]}{\sqrt{\frac{[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]}{2}}} = \frac{1,41 [\text{Na}^+]}{\sqrt{[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]}}$$

где квадратные скобки обозначают концентрации соответствующих катионов в воде (в мг·экв/л). По смыслу величина SAR отвечает правой части уравнения изотермы катионного обмена, и поэтому при равновесии доля обменного натрия в составе ППК находится в прямой (хотя и не всегда прямолинейной) зависимости от SAR. Этот показатель, сле-

довательно, позволяет оценить качество поливной воды, ее пригодность для орошения без опасности вызвать осолонцевание почвы.

Опасность осолонцевания зависит не только от величины SAR, но и от общей минерализации ирригационных вод, что объясняется нелинейностью изотермы катионного обмена и влиянием ионной силы на активности катионов раствора. Общая теория этих взаимодействий еще не разработана, и поэтому оценка вод по их пригодности для орошения и потенциальной опасности засоления и осолонцевания почв имеет пока эмпирический характер (табл. 27).

Т а б л и ц а 27

Оценка качества воды по опасности засоления и осолонцевания почв
(по Ричардсу, 1953)

Общая минерализация воды, г/л	Опасность засоления почвы	Опасность осолонцевания (уровни SAR)			
		низкая	средняя	высокая	очень высокая
<1	низкая	8—10	15—18	22—26	>26
1—2	средняя	6—8	12—15	18—22	>22
2—3	высокая	4—6	9—12	14—18	>18
>3	очень высокая	2—4	6—9	11—14	>14

При величине SAR ниже 8 опасность осолонцевания невелика при всех уровнях минерализации воды, а при $SAR > 16—18$ она становится высокой, и использовать такие воды для орошения незасоленных почв нецелесообразно.

Изменение состава обменных катионов происходит и при естественном рассолении или промывке засоленных почв; эти процессы смешают сложившееся в природных условиях соотношение катионов почвенного раствора. Изменение состава обменных катионов при рассолении использовал К. К. Гедройц для объяснения происхождения солонцов из почв, засоленных нейтральными солями. По К. К. Гедройцу, удаление легкорастворимых солей вызывает следующие процессы в почвах: обменный Na^+ реагирует с присутствующим $CaCO_3$ с образованием соды, что вызывает появление щелочной реакции. А поскольку после удаления солей отсутствуют электролиты, вызывающие коагуляцию высокодисперсной части почв, то наступает набухание и пептизация коллоидальной части почвы с последующим развитием характерных признаков солонца. Гипотеза К. К. Гедройца применима для тех случаев, когда в составе легкорастворимых солей преобладают натриевые соли — $NaCl$, Na_2SO_4 , а почва не содержит гипса.

Промывка или естественное рассоление почв в присутствии гипса или при значительном содержании легкорастворимых кальциевых солей приводят к эффекту рассолонцования, т. е. к замене Na^+ в поглощающем комплексе на Ca^{2+} и Mg^{2+} . Это вытекает, в частности, из уравнения ионного обмена. Если уравнение обмена ионов Na^+ и Ca^{2+} записать в виде:

$$\frac{N_{Na^+}}{N_{Ca^{2+}}^{1/2}} = K \frac{a_{Na^+}}{a_{Ca^{2+}}^{1/2}}$$

(уравнение Никольского), то из этого следует, что даже простое разбавление равновесного раствора должно вызвать изменение соотношения $Na^+ : Ca^{2+}$ в ППК.

Допустим, что правая часть уравнения $K \frac{a_{Na^+}}{a_{Ca^{2+}}^{1/2}} = n$. При разбав-

лении раствора в 2 раза концентрации ионов (а в первом приближении и их активности) также уменьшаются в 2 раза. Тогда

$$K \cdot \frac{(a_{Na^+}) : 2}{(a_{Ca^{2+}} : 2)^{1/2}} = K \frac{a_{Na^+} \cdot 2^{1/2}}{a_{Ca^{2+}}^{1/2} \cdot 2} = n \frac{1,4}{2} = 0,7n.$$

Следовательно, если до разбавления отношение катионов в ППК, выраженное как $N_{Na^+} : N_{Ca^{2+}}^{1/2}$, равнялось n , то после разбавления оно уменьшилось в 0,7 раза и доля обменного Na^+ снизилась. Понятно, что этот эффект разбавления имеет место только применительно к обмену разновалентных ионов. Если в обмене участвуют ионы с одинаковыми зарядами, то разбавление не влияет на их соотношение в ППК (если не принимать во внимание изменение коэффициентов активности). Таким образом, мы приходим к выводу, что рассоление почв, как и промывки, должно снижать опасность осолонцевания почв. Вместе с тем при промывках проявляется и другой эффект, также снижающий опасность осолонцевания. Он заключается в различных скоростях выщелачивания из почвенного профиля натриевых и кальциевых солей. Натрий менее прочно удерживается твердыми фазами почвы, чем кальций. Поэтому при промывке обычно наблюдается быстрое выщелачивание Na^+ и Cl^- , они вымываются в первую очередь.

Уже с первыми порциями фильтрата при промывке солончака выносятся 60—70% всего количества Na^+ и Cl^- , вслед за этими ионами

вымываются Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} и наиболее медленно HCO_3^- (рис. 16). В результате соотношение катионов в почвенном растворе промываемой почвы непрерывно изменяется, снижается доля Na^+ и нарастает относительное содержание Ca^{2+} . Это явление также сдерживает возможность нежелательного развития осолонцевания почвы. Более того, происходит улучшение состава обменных катионов. Если в исходном солончаке обменный Na^+ составлял 40% от суммы обменных катионов,

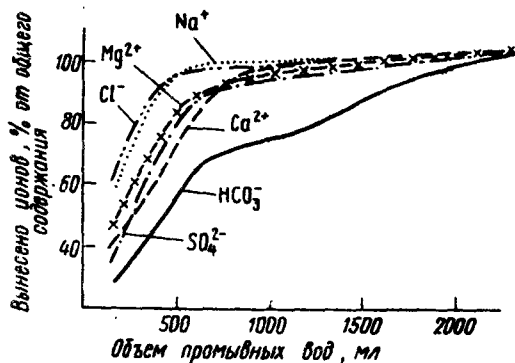


Рис. 16. Относительная скорость выщелачивания ионов при промывке засоленной почвы (модельный опыт)

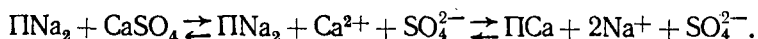
то после промывки его доля снизилась до 26%, а в опыте с добавлением гипса — до 7% (табл. 28). Приведенные материалы представляют только результат модельного опыта и характеризуют общее направление процесса. Количественный результат процесса в производственных условиях может быть иным в зависимости от реального состава солей, значения pH и условий промывки.

Для улучшения свойств почв с высоким содержанием обменного Na^+ применяют различные способы химической мелиорации, чаще всего гипсование. Те же приемы используют и для предупреждения развития солонцеватости в почвах, орошаемых минерализованными вода-

Изменение состава обменных катионов после промывки
солончака

Почва	Обменные катионы, % от суммы			
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺
До промывки	25	32	40	3
После промыв- ки				
без гипса	46	26	26	2
с гипсом	75	16	7	2

ми. Теоретические основы гипсования солонцов и солонцеватых почв были разработаны К. К. Гедройцем. В основе метода лежит реакция вытеснения обменного Na⁺ ионами кальция гипса:



Гипс CaSO₄·2H₂O сравнительно хорошо растворим; при равновесии активность ионов Ca²⁺ в растворе достигает 1,2·10⁻² М/л, причем гипс присутствует в твердой фазе, и по мере вхождения Ca²⁺ в поглощающий комплекс активность Ca²⁺ в растворе поддерживается на сравнительно постоянном уровне за счет дополнительного растворения гипса.

Продуктом реакции является Na₂SO₄ — легко растворимая соль, способствующая коагуляции почвенных коллоидов и легко вымываемая из почвы при последующей промывке. Таким образом, достигается высокая эффективность гипсования.

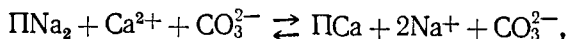
Количество гипса, необходимое для гипсования солонцеватых почв и солонцов, рассчитывают исходя из содержания обменного натрия. Не трудно подсчитать, что если в почве содержится 12 мг·экв/100 г обменного натрия, то в пересчете на мелиорируемый почвенный слой мощностью в *H* см и площадью 1 га это составит

$$12 \cdot H \cdot d \cdot 1000 \text{ экв/га},$$

где *d* — объемная масса почвы. Такое количество эквивалентов гипса соответствует количеству обменного натрия. Выразив количество гипса в молях, получим: $12 \cdot H \cdot d \cdot \frac{1000}{2}$ моль/га. Реакция обмена в поч-

вах протекает не строго количественно, а часть Ca²⁺ расходуется на побочные процессы. Поэтому оптимальные дозы гипса для конкретных условий подбирают опытным путем.

Кроме гипса с той же целью применяют CaCO₃, однако растворимость последнего много ниже растворимости гипса, а в результате обменной реакции может образоваться сода:



что отрицательно влияет на растения и на химические свойства почвы.

Много внимания, особенно в связи с внедрением безотходных технологий в промышленности, уделяют возможности использования различных промышленных отходов в качестве химических мелиорантов. В их число входит отход преципитатных заводов — фосфогипс, содержащий около 70—75% CaSO₄ и 1—2% фосфора. Исследуется возможность использования глиногипса, терриконовых пород.

Более глубокие изменения вызывают кислые мелиоранты, как железный купорос, серная кислота, также являющиеся отходами промышленности. Кислые мелиоранты устраняют щелочность почв, увеличивают растворимость кальциевых солей, вытесняют обменный натрий, повышают подвижность важнейших элементов питания растений.

Оптимизация состава обменных катионов не только улучшает условия развития сельскохозяйственных растений, но и повышает стабильность самой почвы, ее устойчивость к влиянию различных неблагоприятных факторов. Как писал академик К. К. Гедройц, «...сельский хозяин, известкуя (или гипсуя при солонцеватых почвах) почву и заменяя этим поглощенный натрий и поглощенный водородный ион почвы кальцием, сохраняет для своих потомков сельскохозяйственную ценность почвы» (Избр. соч., т. 1, 1955, с. 405).

ГЛАВА 6

СОЕДИНЕНИЯ АЛЮМИНИЯ И ПРОБЛЕМА ПОЧВЕННОЙ КИСЛОТНОСТИ

Из элементов третьей группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева только алюминий содержится в почвах в макроколичествах и играет важную конституционную роль. Остальные элементы могут быть отнесены к группе микро- и ультрамикроэлементов; в их числе существенное физиологическое и сельскохозяйственное значение имеет бор.

Среднее содержание Al в земной коре составляет около 8% (весовых); по А. Е. Ферсману—7,45%, по А. П. Виноградову—8,05%. Для алюминия характерна отчетливо выраженная концентрационная дифференциация в зависимости от породы. Ультраосновные породы содержат в среднем около 0,45% Al, а в осадочных породах (глинах, сланцах) оно возрастает до 10—11%. Кислые, средние и основные породы (граниты, диориты, базальты и т. п.) занимают промежуточное положение—7—9%.

В океанических водах концентрация Al близка к 0,01 мг/л. В речных и озерных водах содержание алюминия несколько выше—0,02—0,03 мг/л, а в щелочных водах при pH 9—11 концентрация его может достигать 0,5—0,7 мг/л. Наиболее высокая концентрация была найдена в подземных водах—до нескольких миллиграммов в литре.

В живых организмах в среднем содержится $5 \cdot 10^{-3}\%$ Al; в золе растений содержание его довольно высоко и может составлять до 1,4%.

Средние величины дают только самое общее представление об уровнях содержания и распределения алюминия. Даже в группе осадочных горных пород содержание Al может изменяться в 10—15 раз; если в глинистых породах содержится, по Ф. Кларку, 8,15% Al, то в песчаных всего 2,52%, а в известняках только лишь 0,4% Al. Неоднородны в этом отношении и глинистые породы; в глинистых толщах Русской равнины содержание Al, по данным А. П. Виноградова, колеблется от 6,1 до 9,7%.

Состав пород, таким образом, очень существенно влияет на содержание Al в почвах; общий уровень содержания алюминия в почвах зависит в основном от породы. Если, например, среднее содержание Al в почвах европейской части СССР составляет 7%, колеблясь в сугли-

нистых зональных почвах в интервале 6—7, то песчаные почвы содержат всего 1,5—2, а торфянистые почвы — 0,1—0,5% Al.

На этот общий фоновый уровень содержания алюминия очень большой отпечаток накладывает процесс почвообразования. В зависимости от типа почвы меняется как среднее содержание Al в почвенной толще, так и его распределение по генетическим горизонтам. Повышено содержание Al в бурых лесных суглинистых почвах — до 8—9%, в красноземах — до 14—15%, а в латеритах содержание Al_2O_3 может составлять до 50% всей массы почвы (или около 26% Al). Столь высокое содержание Al_2O_3 характерно для бокситов наиболее высоких промышленных марок (не менее 52% Al_2O_3 ; наиболее низкая промышленная марка боксита характеризуется содержанием Al_2O_3 не менее 28%).

Во многих типах почв выявляется очень четко выраженное перераспределение алюминия по генетическим горизонтам почвенного профиля. В подзолистых и дерново-подзолистых почвах содержание Al в иллювиальных горизонтах В часто бывает в 1,5—2 раза выше, чем в гор. A₁ и A₂. Аналогичную дифференциацию можно видеть в бурых лесных оподзоленных почвах, красноземах и др. В то же время в тех почвах, где не выражены элювиально-иллювиальные процессы, алюминий, как и многие другие элементы, распределен по профилю равномерно, и только интенсивное накопление гумуса или вторичное накопление карбонатов могут вызвать кажущееся обеднение алюминием соответствующих горизонтов. Равномерное распределение Al по профилю характерно для многих степных почв, особенно для черноземов. Значение алюминия в почвообразовании и плодородии почв определяется следующими положениями:

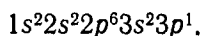
1. Высокое содержание Al в почвах и его участие в формировании алюмосиликатов обуславливает его ведущую, наряду с Si, O и C, конституционную роль. Следует упомянуть, что алюмосиликаты — наиболее распространенные минералы, составляющие до 85% массы земной коры. При этом какое-либо специфическое влияние Al на морфологические признаки почв не выражено.

2. Алюминий обладает достаточно высокой реакционной и миграционной способностью и образует многообразные формы соединений. Он активно участвует в перераспределении вещества по почвенному профилю, а его соединения и их распределение по профилю могут быть использованы для диагностики почв и некоторых процессов.

3. Алюминий участвует в формировании потенциальной (обменной и гидролитической) кислотности почв.

4. Повышенное содержание подвижных соединений Al небезразлично для растений; в их присутствии образуются труднорастворимые фосфаты алюминия, фосфор которых при старении и кристаллизации осадков становится мало доступным растениям. Кроме того, алюминий токсичен для многих растений; уже при концентрации Al в растворе, равной 2 мг/л, наблюдается резкое ухудшение развития корневой системы, нарушается углеводный, азотный и фосфатный обмен в растениях. Более высокие концентрации алюминия вызывают резкое снижение урожая зерновых культур и даже их гибель.

Поведение Al в почве обусловлено его положением в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева. Находясь в III группе Периодической системы алюминий имеет следующее распределение электронов в атоме:



Во всех встречающихся в почвах соединениях алюминий трехвалентен, хотя в очень жестких лабораторных условиях могут быть получены соединения, в которых Al проявляет валентность 1+ и 2+.

Формы соединений алюминия в почвах

Алюминий в почвах представлен соединениями с резко различной растворимостью, а для почв гумидных областей (подзолистые, дерново-подзолистые, болотные, красноземные) характерно присутствие не только легкорастворимого, но и обменного алюминия. Обменный Al присутствует обычно в количестве от десятых долей до 3—10 мг·экв на 100 г почвы (т. е. от единиц до нескольких десятков миллиграммов на 100 г почвы).

Возможные формы соединений алюминия в почвах очень разнообразны. Это оксиды и гидроксиды алюминия; содержащие алюминий минералы-соли; простые и комплексные соединения Al с органическими веществами и, наконец, алюмосиликаты.

Оксид алюминия Al_2O_3 встречается в породах в виде корунда, отличающегося высокой твердостью и устойчивостью к кислотам. Корунд имеет серую с синеватым или желтоватым оттенком окраску, но примеси Cr, Mn, Fe, Ti придают ему интенсивную красную, синюю или черную окраску. Окрашенные разновидности корунда относятся к числу известных драгоценных камней: сапфир, рубин, топаз и т. п. Корунд встречается в бокситах, сиенитах, пироксенитах, сланцах, гнейсах. При описании минералогического состава почв, даже крупных фракций, корунд упоминается редко. Несмотря на его устойчивость к кислотам в природной обстановке, корунд, по-видимому, постепенно трансформируется в диаспор или гибсит.

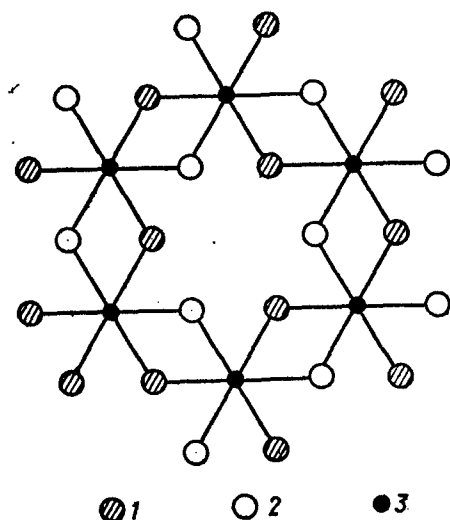


Рис. 17. Схема структуры гибсита: 1 — OH, расположенные ниже плоскости чертежа, 2 — OH, расположенные выше плоскости чертежа, 3 — Al

Чаще других в почвах встречается гибсит (или гидраргиллит) — $Al(OH)_3$, кристаллическая решетка которого построена из слоев алюмогидроксильных октаэдров (рис. 17). Формулу гибсита иногда формально записывают в виде $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$. Гидроксид алюминия

может находиться в почвах как в окристаллизованном, так и в аморфном состоянии. Свежеосажденный $Al(OH)_3$ не обнаруживает признаков кристаллического строения. В почвах и породах гибсит образует шестигульно-таблитчатые кристаллы правильной или неправильной формы, друзы, а также натечные формы и конкреции.

Совместно с гибситом или независимо от него встречается бёмит — $\gamma-AlOON$ и диаспор $\alpha-AlOON$ (или $HAIO_2$). Иногда в литературе можно встретить формальное начертание формулы бёмита и диаспора в виде $Al_2O_3 \cdot H_2O$. Эти минералы более характерны для бокситов и древних аллитизированных тропических почв.

Кроме свободных оксидов и гидроксидов алюминия встречаются рентгеноаморфные разновидности общего состава $[n\text{SiO}_2 \cdot m\text{Al}_2\text{O}_3] \times x\text{H}_2\text{O}$, которые называют аллофаноидами (название «аллофан» — от греч. «аллѣс» — другой и «фанѣс» — кажущийся), или аллофанами.

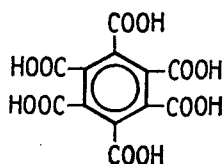
В составе аллофанов содержание Al_2O_3 колеблется от 24 до 42%, SiO_2 — от 21 до 40% и H_2O — 39—44%. Наиболее характерны аллофаноиды с молекулярным отношением $\text{Si} : \text{Al} = 1 : 1$.

В природной обстановке образуются и в некоторых условиях накапливаются минералы-соли, содержащие алюминий. В почвенной среде такие соединения алюминия, как правило, неустойчивы (может быть, за немногими исключениями).

При испарении природных водных растворов образуются квасцы $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. В кислых породах при воздействии сернистых газов образуется и накапливается квасцовый камень алунит $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$. В пегматитах и гнейсах встречается криолит Na_3AlF_6 . Квасцы хорошо растворимы в воде, криолит хотя и слабо (порядка 0,03%), но все же растворим в заметной мере, и поэтому, попадая в почву, такие минералы очень быстро трансформируются, переходя главным образом в различные гидроксиды.

В почвах также встречаются, хотя и редко, шпинели, т. е. минералы с общей формулой $\text{R}''\text{OR}'''_2\text{O}_3$, где R'' — это Mg^{2+} или Fe^{2+} , а R''' — Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} . Наиболее обычна собственно шпинель MgAl_2O_4 . Рентгенографические исследования показали, что шпинель правильнее рассматривать не как алюминат магния, а как соединение типа $\text{MgO} \times \text{Al}_2\text{O}_3$.

В биосфере встречается и еще один не совсем обычный минерал — меллит. Меллит — $\text{Al}_2\text{C}_{12}\text{O}_{12} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ — медово-желтая алюминиевая соль меллитовой кислоты. Встречается меллит обычно в углях и с терриконовыми породами может попадать на поверхность земли. Две причины вызывают повышенный интерес к этому минералу. Во-первых, он является свидетелем образования в природной обстановке соединений алюминия с органическими веществами. Во-вторых, меллитовая кислота



— продукт окисления соединений с циклически полимеризованным углеродом (например, графита), и ее обнаружение в природных условиях или в результате лабораторных опытов указывает на важнейшие особенности строения окисляемых органических веществ. Меллитовая кислота, хотя и в очень небольших количествах, была обнаружена в продуктах окисления гумусовых веществ.

Преобладающая часть алюминия в большинстве почв представлена силикатами, причем они являются и наиболее устойчивыми формами соединений.

В числе силикатов, встречающихся в почвах, следует назвать безводные силикаты алюминия: силлиманит и дистен (или кианит). Состав этих минералов может быть выражен общей формулой Al_2SiO_5 (иногда записывают в форме $\text{AlO} \cdot \text{AlSiO}_4$), различаются они формой кристаллизации. Эти минералы более характерны для метаморфических пород, в почвах сравнительно редки.

В крупных гранулометрических фракциях алюминий представлен различными ортосиликатами и полисиликатами. Для почв характерны мусковит, эпидот, микроклин, ортоклаз; плагиоклазы — альбит, анортит — и промежуточные между ними формы.

В тонкодисперсных фракциях почв алюминий, кроме оксидов и гидроксидов, представлен и слоистыми силикатами (их часто называют глинистыми или глинными минералами). Это минералы группы каолинита $\text{Al}_4(\text{OH})_8 \cdot [\text{Si}_4\text{O}_{10}]$, монтмориллонита $\text{Al}_2(\text{OH})_2 \cdot [\text{Si}_4\text{O}_{10}]$, хлорита с вероятной формулой $(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{OH})_2[(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_{10}] \times \text{Mg}_3(\text{OH})_6$. Распространены и другие группы алюминийсодержащих минералов.

Многообразие форм соединений алюминия в почвах, как впрочем и ряда других элементов, делает практически невозможной, да и нецелесообразной, попытку определения всех тех индивидуальных веществ, которые присутствуют в конкретной почве и содержат алюминий. Значительно удобнее и эффективнее использовать определение *групп соединений*, понимая под группой *совокупность входящих в состав почвы веществ, обладающих одним или несколькими сходными (однотипными) свойствами*. В практике почвенных исследований широко применяют определение группового состава гумуса, группового состава фосфатов, соединений железа и т. п. Анализ группового состава позволяет более четко выявить зональные и генетические особенности почв и их горизонтов, чем перечень содержания индивидуальных веществ. Это объясняется тем, что схожие по свойствам и входящие в одну группу вещества участвуют в одних и тех же почвенных химических процессах и их набор и содержание отражают специфику почвообразования.

По С. В. Зонну, различают следующие группы соединений алюминия: 1) силикатный алюминий, входящий в кристаллическую решетку алюмосиликатов; 2) свободный алюминий, не входящий в кристаллическую решетку силикатов. Свободный алюминий, в свою очередь, подразделяется на окристаллизованные формы и на аморфные формы соединений алюминия.

Силикатный алюминий определяется по разности между валовым содержанием Al и его количеством, переходящим в вытяжку 1 н. NaOH (по Дюшофуру—Сушье). Окристаллизованные соединения Al извлекаются из почвы вытяжкой Тамма.

Кроме того, отдельно определяют содержание обменного Al, извлекаемого раствором 1 н. KCl, и так называемый экстрагируемый алюминий, извлекаемый ацетатно-аммонийным буферным раствором с рН 4,8.

Распределение Al по группам соединений в некоторых почвах показано в табл. 29. Во всех почвах, даже красноземных, преобладает силикатный алюминий, но при этом отчетливо видно, что доля «свободных» соединений Al повышена в красноземах и гор. V_h и V_f иллювиально-гумусовых подзолов. Окристаллизованные соединения Al в большинстве случаев преобладают над аморфными, но доля аморфных форм относительно повышена в псевдоподзолистой почве и иллювиально-гумусовом подзоле.

Характерная картина выявляется в иллювиально-гумусовом подзоле, где доля аморфных соединений алюминия в гор. V_h и V_{hf} резко возрастает до 22—36% от валового количества Al. Такое распределение позволяет говорить о выносе из гор. A_2 несиликатных соединений алюминия и накоплении их в гор. V_h и V_{hf} преимущественно в виде аморфных соединений.

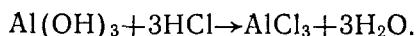
Содержание различных групп соединений Al в некоторых почвах
(по Зонну, 1982)

Почва	Глубина, см	Валовое содержание Al, %	Силикатный Al	Свободный Al	Формы свободного Al	
					окристал- лизованные	аморфные
					% от валового содержания Al	
Краснозем на эффузивных породах (Аджария)	0—10	18,25	65,8	34,2	23,7	10,5
	20—30	18,98	59,5	40,5	34,5	6,0
	40—50	22,29	61,1	39,9	34,9	5,0
	70—80	26,37	64,7	35,3	30,9	4,4
Ферралитная (Куба)	0—25	29,75	91,1	8,9	7,2	1,7
	60—70	31,05	76,5	23,5	22,3	1,2
	100—120	30,78	81,1	18,9	17,9	1,0
Гумусово-глее- вая (Запад- ная Грузия)	0—10	19,95	92,7	7,3	5,4	1,9
	60—80	18,99	90,0	10,0	8,7	1,3
Псевдоподзо- листая глее- ватая	8—13	11,29	93,3	7,0	5,4	1,6
	17—27	14,34	92,1	7,9	7,1	0,8
	30—35	18,36	94,1	5,9	4,0	1,9
	40—50	19,56	96,1	3,9	2,8	1,1
	50—60	18,70	95,9	4,1	2,9	1,2
	70—80	16,07	94,7	5,3	3,9	1,4
	90—100	19,34	96,2	3,8	2,7	1,1
	120—130	21,80	96,5	3,5	2,0	1,5
Торфянис- тый ил- лювиаль- но-гуму- совый подзол	A ₂ 11—22	1,80	100	0	0	0
	B _h 22—30	2,71	86,7	13,3	4,0	9,3
	B _{ht} 30—38	3,11	62,4	37,6	1,6	36,0
	B _t 38—40	3,10	74,2	25,8	3,6	22,2
	44—54	3,27	80,7	19,3	9,5	9,8
	60—70	2,98	83,5	16,5	7,8	8,7
	80—90	3,05	87,2	12,8	8,6	4,2
	100—105	2,60	93,8	6,2	2,4	3,8

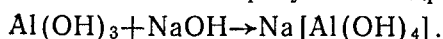
Количество экстрагируемого алюминия в кислых почвах гумидных районов колеблется от 0 до 20—30 мг·экв/100 г, а количество обменного Al³⁺ — до 8—10 мг·экв на 100 г.

Концентрация и формы соединений алюминия в почвенном растворе регулируются главным образом степенью кислотности или щелочности раствора. От значения pH почвенного раствора практически не зависит поведение в почвах элементов I группы — типичных щелочей. Щелочные земли уже более чувствительны к реакции среды, и их гидроксиды при определенных условиях могут переходить в твердую фазу. Влияние pH на поведение алюминия в почвах выражено очень сильно, а для элементов последующих групп, IV—VIII, реакция среды и окислительно-восстановительный потенциал становятся главными факторами, определяющими их поведение в почвах.

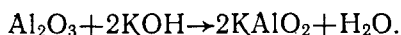
Гидроксид алюминия проявляет типичные амфотерные свойства. В достаточно кислой среде он растворяется с образованием соли, содержащей катион алюминия Al³⁺:



В щелочной среде образуются алюминаты. При реакции гидроксида алюминия с избытком щелочи образуются гидроксиалюминаты:



Соли метаалюминиевой кислоты HAlO_2 — метаалюминаты образуются при сплавлении оксида алюминия со щелочью:



В промежуточном интервале pH в растворе присутствуют различные частицы алюминия: Al^{3+} (или $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$), AlOH^{2+} , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_3^0$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Соотношение различных частиц зависит от величины pH.

Простые соединения трехвалентного алюминия типа AlCl_3 электронодефицитны; в таких молекулах на внешнем электронном слое алюминия находится только 6 электронов. Поэтому такие соединения легко образуют димеры и даже полимеры, в которых атом алюминия играет роль акцептора электронной пары.

Все эти особенности позволяют записать реакцию растворения гидроксида алюминия в следующей общей форме:



где q выражает степень полимеризации соответствующих ионов, а n — их заряд. Соответствующую константу реакции K можно записать в виде:

$$K = \frac{[\text{Al}_q(\text{OH})_{3q-n}^{n+}][\text{OH}^-]^n}{[\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{тв.})}]},$$

где квадратные скобки означают активности компонентов. Принимая, что активность гидроксида в твердой фазе равна единице и обозначая отрицательный логарифм символом p , получим:

$$pK = p[\text{Al}_q(\text{OH})_{3q-n}^{n+}] + np[\text{OH}^-].$$

Если ввести величину ионного произведения воды K_w , то $p[\text{OH}^-]$ можно заменить на pH :

$$pK = p[\text{Al}_q(\text{OH})_{3q-n}^{n+}] + npK_w - npH.$$

Поскольку почвоведов интересует концентрация алюминия в растворе (в молях на литр или в грамм-атомах на литр), то это уравнение можно переписать в виде:

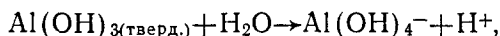
$$p[\text{Al}_q(\text{OH})_{3q-n}^{n+}] = pK - npK_w + npH - \gamma_{\text{Al}_q(\text{OH})_{3q-n}^{n+}}$$

где γ — коэффициент активности ионов алюминия.

В несколько упрощенной форме для мономерных ионов уравнение переписывается в виде:

$$p\text{Al} - npH = pK - npK_w - \gamma_{\text{Al}(\text{OH})_3^{n+}}.$$

Для реакции образования гидроксоалюминатов



ту же зависимость можно записать в виде:

$$p\text{Al} + pH = pK' - \gamma_{\text{Al}(\text{OH})_4^-},$$

где K' — константа реакции образования гидроксоалюминатов.

Эти простые зависимости выражаются прямыми линиями в координатах $p\text{Al} - pH$, если считать, что коэффициенты активности в разбавленных растворах остаются постоянными. Угол наклона прямой за-

висит от коэффициента n , иными словами, от того, какие частицы образуются в растворе.

При реакции



коэффициент $n=3$ и концентрация Al в растворе очень быстро падает с ростом pH .

При реакции $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{AlOH}^{2+} + 2\text{OH}^-$ величина $n=2$ и при реакции $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_2^+ + \text{OH}^-$ величина $n=1$. Соответствующие зависимости показаны на рис. 18 пунктирными линиями. Из рисунка видно, что при $\text{pH} < 4-4,5$ в растворе преобладают ионы Al^{3+} . Ионы $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ преобладают над $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, при значениях pH ниже 3,5—3,8. Концентрация нейтральных частиц $\text{Al}(\text{OH})_3^0$ постоянна и не зависит от pH ; в интервале pH 6,5—7,5 именно эта форма определяет содержание Al в растворе. При значении $\text{pH} > 8$ начинают преобладать алюминаты, сначала $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, а затем $\text{Al}(\text{OH})_5^{2-}$. Произведение растворимости свежесажденного $\text{Al}(\text{OH})_3$ при образовании различных ионов приведены в табл. 30.

Таблица 30

Отрицательные логарифмы произведений растворимости ($\text{p}K_s = -\lg K_s$) $\text{Al}(\text{OH})_3$ при образовании различных ионов (квадратные скобки означают активности ионов)

Преобладающий ион	Формула K_s	$\text{p}K_s$
Al^{3+}	$[\text{Al}^{3+}] [\text{OH}^-]^3$	32,3
AlOH^{2+}	$[\text{AlOH}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$	23,3
$\text{Al}(\text{OH})_2^+$	$[\text{Al}(\text{OH})_2^+] [\text{OH}^-]$	14,0
$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	$[\text{Al}(\text{OH})_4^-] [\text{H}^+]$	10,8

В том интервале pH , который наиболее характерен для почв, а именно от 4 до 9, в почвенном растворе одновременно присутствуют частицы различного состава. Рассчитанная с учетом констант всех реакций концентрация Al показана на рис. 18 сплошной линией. При $\text{pH} < 4$ эта концентрация совпадает с концентрацией Al^{3+} , вычисленной по произведению растворимости гидроксида алюминия:

$$\text{ПР} = a_{\text{Al}^{3+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^3 = 5 \cdot 10^{-33}.$$

Если же только на основе этого уравнения вычислять концентрацию алюминия при более высоких pH , то разница между расчетной и реальной величиной может составить несколько порядков. При $\text{pH} = 7$ расчетная величина окажется заниженной примерно в 10^6 раз. Этот пример показывает необходимость учета всех частиц и всех происходящих в системе реакций при оценке реального состава почвенных растворов. Проведенный анализ в то же время показывает, что, в зависимости от интервала pH , частицами отдельных видов можно пренебречь. Так, при pH около 5,0 доля Al^{3+} и $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ становится столь мала, что их можно не принимать во внимание; в этих условиях решающую роль играет $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, а при pH около 7,0 — $\text{Al}(\text{OH})_3^0$.

Ступенчатая диссоциация и многообразие форм частиц имеют большое значение не только при расчете общей концентрации алюминия в растворе. Способность ионов алюминия участвовать в различных реакциях также зависит от состава частицы и ее заряда. Очевид-

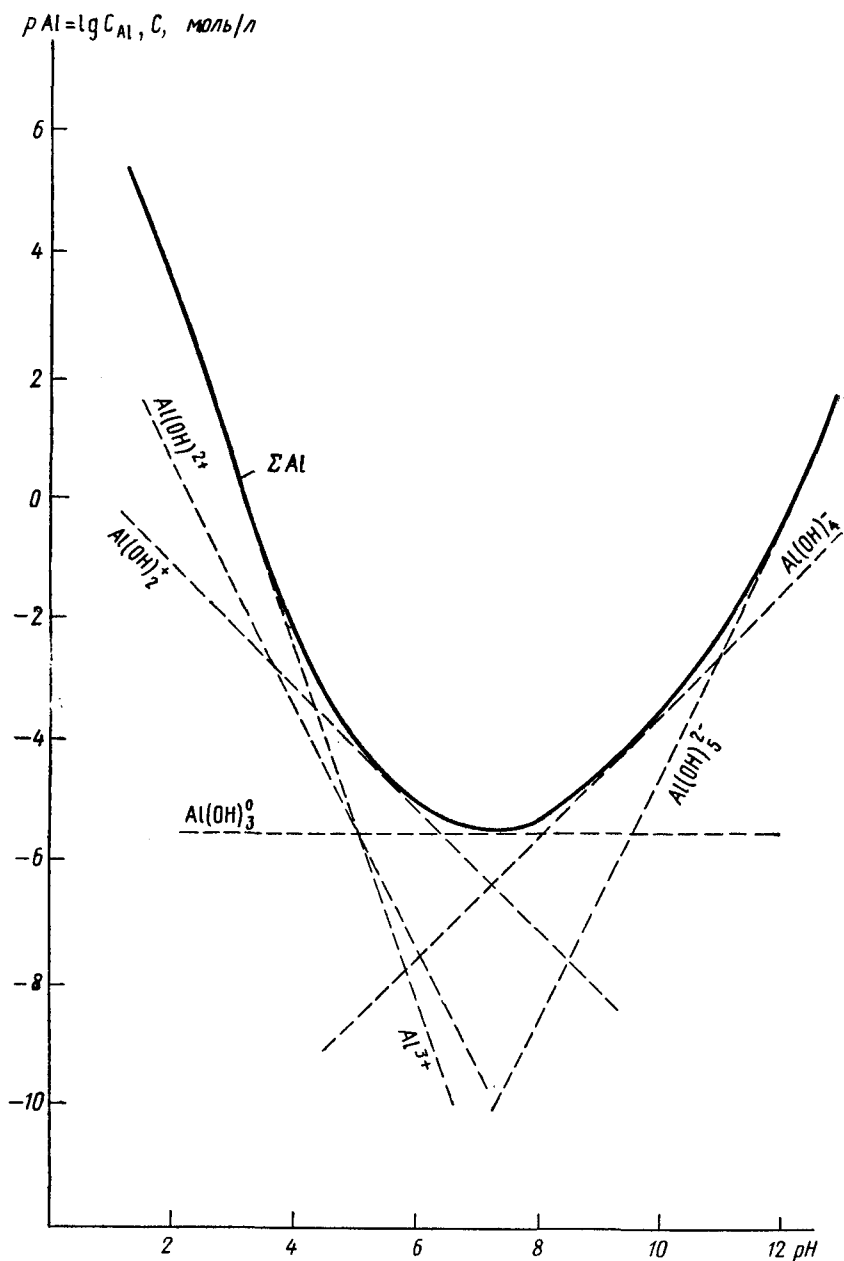
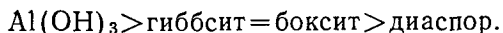


Рис. 18. Растворимость $Al(OH)_3$ в зависимости от pH:
 ΣAl — суммарное содержание Al в растворе, представленного различными ионами:

но, что ион Al^{3+} способен непосредственно участвовать в реакциях обмена катионов, тогда как при взаимодействии частицы $Al(OH)_3^0$ с почвенным поглощающим комплексом будут преобладать чисто адсорбционные явления. Одно- и двузаряженные положительные ионы займут некоторое промежуточное положение, а для отрицательно заряженного иона $Al(OH)_4^-$ наиболее характерной может быть реакция по типу обмена анионов.

Различные авторы указывают также на существование, в зависимости от рН и ионной силы раствора, таких ионов, как $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_3^{3+}$, $\text{Al}_3(\text{OH})_6^{3+}$, $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+}$, $\text{Al}_4(\text{OH})_{10}^{2+}$, $\text{Al}_3(\text{OH})_8^+$. Влияние этих ионов на количественные закономерности почвенно-химических реакций пока еще изучено недостаточно.

Концентрация Al в почвенном растворе обусловлена теми веществами, которые находятся в твердых фазах. Наибольшей растворимостью обладает свежесозаженный гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$; растворимость минералов (пород) уменьшается в ряду



При растворении любых алюминийсодержащих минералов — гипсита, бёмита, диаспора — переходящие в раствор ионы алюминия образуют осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$, если будет достигнуто соответствующее произведение растворимости. Тогда концентрация Al в растворе будет отвечать уже растворимости свежесозаженного $\text{Al}(\text{OH})_3$. Поскольку в водной среде всегда имеются гидроксильные ионы, а значение рН почвенных растворов ниже 4 встречается редко, то для алюминия регулирующим концентрацию компонентом является преимущественно $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Исходя из изложенных выше представлений можно сделать заключение о способности алюминия к миграции в почвенном профиле и о тех формах, в которых алюминий реально может мигрировать.

Возьмем за основу гидроксид алюминия, произведение растворимости которого равно:

$$\text{ПР}_{\text{Al}(\text{OH})_3} = [\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 5 \cdot 10^{-33}.$$

Величина ПР позволяет вычислить концентрацию ионов Al^{3+} при любых значениях рН. Соответствующие величины приведены на рис. 19 и в табл. 31. Зависимость, построенная в координатах $[\text{Al}^{3+}]$ —рН,

Таблица 31
Расчетная концентрация ионов Al^{3+} над осадком
 $\text{Al}(\text{OH})_3$ при различных значениях рН

рН	Концентрация Al^{3+}		
	моль/л	г/л	мг/л
2	$5 \cdot 10^3$	$135 \cdot 10^3$	$135 \cdot 10^6$
3	$5 \cdot 10^0$	$135 \cdot 10^0$	$135 \cdot 10^3$
4	$5 \cdot 10^{-3}$	$135 \cdot 10^{-3}$	$135 \cdot 10^0$
5	$5 \cdot 10^{-6}$	$135 \cdot 10^{-6}$	$135 \cdot 10^{-3}$
6	$5 \cdot 10^{-9}$	$135 \cdot 10^{-9}$	$135 \cdot 10^{-6}$
7	$5 \cdot 10^{-12}$	$135 \cdot 10^{-12}$	$135 \cdot 10^{-9}$

значительно более наглядна, чем зависимость pAl —рН. На кривой $[\text{Al}^{3+}]$ —рН видно, что концентрация Al^{3+} быстро падает с ростом рН и при значениях рН 4,5—5,0 достигает минимума. Поскольку зависимость между $[\text{Al}^{3+}]$ и рН логарифмическая, то pAl является линейной функцией от рН и может быть выражена уравнением:

$$\text{pAl} = 3\text{pH} - 9,7.$$

(считая, что в разбавленных растворах коэффициенты активности близки к единице).

При рН 5,0 концентрация ионов Al^{3+} составляет около 0,14 мг/л,

а при pH 6,0 только $1,4 \cdot 10^{-4}$ мг/л. Изменение pH на единицу влечет за собой изменение концентрации Al^{3+} в почвенном растворе в 1000 раз. Согласно расчетам, до pH 4,5 ион Al^{3+} может находиться в растворе в заметных количествах, но уже при pH 5—5,5 его концентрация становится столь малой, что она уже соизмерима с концентрацией микроэлементов. Значения pH ниже 4—4,5, при которых концентрация Al^{3+} достаточно высока, встречаются в почвенных растворах не столь часто; в подзолах, некоторых болотных почвах pH водной вытяжки может быть ниже 4,5—5, но в верхних горизонтах дерново-подзолистых и серых лесных почв реакция менее кислая, а в степных почвах водные вытяжки характеризуются величинами pH 6—8.

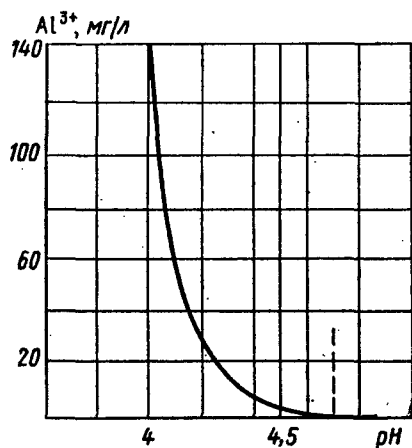


Рис. 19. Концентрация Al^{3+} в зависимости от pH раствора

Может ли в такой форме, в виде простого иона Al^{3+} , мигрировать по почвенному профилю алюминий? Сделаем простой расчет для южнотаежной подзоны. Примем количество осадков равным 500 мм/год и допустим (с явным преувеличением), что вся эта влага фильтруется до грунтовых вод. В пересчете на 1 м² поверхности это количество осадков соответствует 500 л. В этом объеме воды при pH 5,0 может содержаться только 70 мг Al^{3+} , следовательно, такое количество алюминия и может быть в форме Al^{3+} вытеснено из почвенной толщи или перемещено из одного горизонта в другой. Если считать, что Al переносится из слоя 0—20 см в нижележащие горизонты, то при массе почвы в слое 0—20 см, равной 300 кг, общий вынос за год не превысит $2 \cdot 10^{-5}$ % от массы почвы, или около $30 \cdot 10^{-5}$ % от запасов Al. Не менее 50 000—60 000 лет нужно, чтобы при таком полном сквозном промывании создать между двумя горизонтами разницу в абсолютном содержании алюминия на 1,5—2%, что обычно характерно для подзолистых почв. А поскольку в промывании почвы участвует реально далеко не весь объем осадков, а величины pH, особенно на начальных стадиях подзолообразования ближе к 6, чем к 5, то ожидаемый срок составит уже сотни тысяч лет. Этот расчет показывает, что при pH около 4,5—7 миграция алюминия в форме Al^{3+} практически не влияет на его распределение по профилю.

Можно допустить, что в области pH 4,5—5,5 в заметных количествах еще может мигрировать ион $Al(OH)_2^+$. В интервале pH 6—9 миграция алюминия в форме простых ионов и гидроксокомплексов практически невозможна, и только уже в щелочной области (pH > 10) могут в реальных для почвообразования размерах передвигаться по профилю с водными потоками ионы $Al(OH)_4^-$ и $Al(OH)_5^{2-}$.

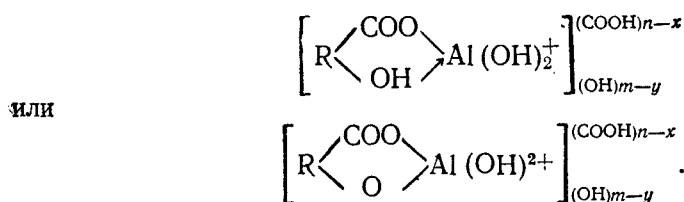
Поскольку дифференциация почвенного профиля по содержанию Al наблюдается и при слабокислой и почти нейтральной реакции почвенного раствора, мы должны сделать вывод о его передвижении в виде более растворимых комплексных соединений с органическими лигандами, а также путем лессиважа или переноса коллоидных частиц гидроксида алюминия.

Можно допустить, что в области pH 4,5—5,5 в заметных количествах еще может мигрировать ион $Al(OH)_2^+$. В интервале pH 6—9 миграция алюминия в форме простых ионов и гидроксокомплексов практически невозможна, и только уже в щелочной области (pH > 10) могут в реальных для почвообразования размерах передвигаться по профилю с водными потоками ионы $Al(OH)_4^-$ и $Al(OH)_5^{2-}$.

Поскольку дифференциация почвенного профиля по содержанию Al наблюдается и при слабокислой и почти нейтральной реакции почвенного раствора, мы должны сделать вывод о его передвижении в виде более растворимых комплексных соединений с органическими лигандами, а также путем лессиважа или переноса коллоидных частиц гидроксида алюминия.

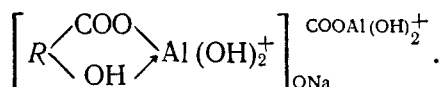
Кроме индивидуальных минеральных веществ алюминий образует соединения с органическими компонентами почвы, а также различные адсорбционные соединения. Изучены эти формы соединений алюминия пока еще недостаточно. Известно, что Al^{3+} образует комплексы с оксалат-ионом $(\text{COO})_2^{2-}$, с салицилат-ионом $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})\text{O}]^{2-}$, с сульфосалицилатом $[\text{C}_6\text{H}_3\text{O}(\text{COO})(\text{SO}_3)]^{3-}$, с этилендиаминтетраацетатом $[(\text{OOCCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_2]^{4-}$, с купферроном, оксихинолином и соединениями других классов. Аналогичные реакции возможны и в почвенной среде.

По Л. Н. Александровой, алюминий образует комплексные соли с гумусовыми кислотами, входя при этом в анионную часть молекулы. Формулы таких соединений могут быть записаны в следующем виде:



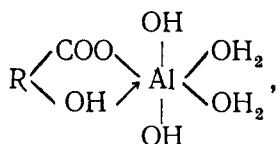
Участие карбоксильных групп гумусовых кислот в образовании таких соединений подтверждено Л. Н. Александровой прямым определением их количества в соответствующих соединениях.

По Л. Н. Александровой, часть алюминия, входящего в состав алюмогуминовых соединений, не способна к обменным реакциям, а часть вытесняется катионом нейтральной соли. Это говорит о двойственной природе алюминия в алюмогуминовых соединениях: часть алюминия входит во внутреннюю сферу молекулы и не способна к реакциям обмена катионов, другая часть алюминия замещает водород функциональных групп, и этот Al вступает в реакции катионного обмена. Это можно иллюстрировать общей формулой вида:



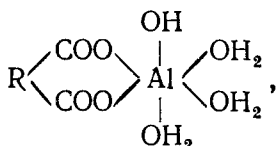
Экспериментальные данные показывают, что при взаимодействии Al, как и Fe, возможны реакции трех типов:

1) участие в реакции одной карбоксильной группы COOH и одной фенольной группы OH :

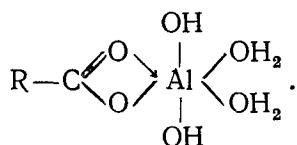


где R — радикал гуминовой кислоты;

2) участие в реакции двух карбоксильных групп:



3) участие только одной карбоксильной группы, способной занимать два координационных места:



Атомы алюминия, входящие во внутреннюю сферу таких молекул, практически изолированы от обычных почвенно-химических реакций, а уровень их содержания в почвенном растворе (и, следовательно, миграционная способность) зависят только от растворимости образующихся комплексов, подвижность которых может быть и не связана с реакцией среды.

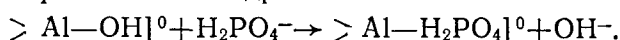
Сорбционные соединения, образуемые алюминием в почвах, могут быть нескольких видов. Возможна адсорбция гидроксида на поверхности глинистых минералов и аналогичная адсорбция гидроксиокомплексов. При взаимодействии с органическими (гумусовыми) веществами образуются слабо растворимые адсорбционные комплексы. Происходит адсорбция ионов алюминия на поверхности частиц твердых фосфатов, а также адсорбция фосфатов, включая анионный обмен, на поверхности оксидов и гидроксидов алюминия. Алюминий с фосфат-ионами образует труднорастворимые соединения, в частности варисцит $\text{Al}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{PO}_4$, произведение растворимости которого определяется уравнением:

$$pK = p\text{Al}^{3+} + 2p\text{OH}^- + p(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 30,5.$$

Но варисцит сравнительно редко идентифицируется в почвах. Невелика растворимость и обычного фосфата алюминия AlPO_4 , для которого $\text{PR} = 5,75 \cdot 10^{-19}$. Обычна адсорбция и ионный обмен фосфатов на поверхности гелей оксидов и гидроксидов алюминия, в том числе, на поверхности аллофанов.

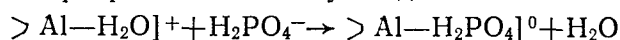
Адсорбцию фосфат-ионов алюмосиликатами описывают реакциями трех типов.

1. Обмен фосфат-ионов на гидроксильные ионы:



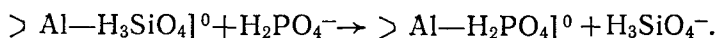
Этот тип взаимодействия подтверждается, в частности, увеличением $p\text{H}$ равновесного раствора вследствие вытеснения в раствор OH^- .

2. Вытеснение фосфат-ионом молекул воды:



Это предположительный механизм, который пока не получил экспериментального подтверждения.

3. Обмен фосфат-ионов на адсорбированные гелем молекулы (ионы) силикатов:



По С. Маттсону, алюминий образует более прочные связи с фосфатами, чем с силикатами и поэтому такая реакция вполне возможна. Экспериментально эта реакция подтверждается вытеснением силикат-ионов в равновесный раствор при взаимодействии искусственных алюмосиликатных гелей с раствором фосфорнокислых солей.

Хемосорбционные комплексы широко образуются в почвах и с участием гумусовых веществ. Термин «адсорбционные (хемосорбцион-

ные) комплексы» используется для обозначения продуктов сорбции (или хемосорбции) гумусовых веществ на поверхности почвенных минералов. Как подчеркивает Л. Н. Александрова, в этом случае в этот термин не вкладывается химического представления о комплексных соединениях (комплекс — от лат. *complexus* — сплетение, означает совокупность, сочетание свойств).

Алюмогумусовые комплексы изучались на моделях, которые показали, что соотношение между Al и органическими веществами может варьировать в широких пределах. Гидроксид алюминия может сорбировать до 100—200 мг гумата на 100 мг Al_2O_3 . Сорбция гумата завершается химической реакцией: карбоксильная и гидроксильная группы гуминовой кислоты реагируют с расположенными на поверхности геля гидроксида структурными группами Al—ОН. Иными словами, имеет место хемосорбция, что подтверждается уменьшением количества свободных кислых функциональных групп в продуктах реакции по сравнению с исходной гуминовой кислотой или гуматом натрия.

Виды почвенной кислотности

Одна из важнейших функций алюминия в почвах связана с формированием почвенной кислотности; выяснение вопроса о природе почвенной кислотности и роли алюминия в ее проявлении вызвало одну из наиболее острых и длительных дискуссий по проблемам химии почв.

Кислотность почв проявляется в разных формах и, кроме алюминия, она вызывается другими элементами и соединениями. В настоящее время различают следующие формы или виды почвенной кислотности: 1) актуальная кислотность; 2) потенциальная кислотность, которая подразделяется на обменную и гидролитическую кислотность.

Актуальная кислотность. Эта форма кислотности наиболее проста для понимания; так называют кислотность почвенного раствора, обусловленную растворенными в нем компонентами.

На практике редко измеряют рН почвенного раствора. Вместо этого анализируют водные вытяжки или водные суспензии почв. Согласно решению II Международного конгресса почвоведов, водные вытяжки и суспензии для измерения рН готовят при отношении почва : вода, равном 1 : 2,5. Для торфянистых почв и торфов это отношение расширяют до 1 : 25.

Степень кислотности почвенных растворов, вытяжек и суспензий оценивают величиной рН, количество кислотности — по содержанию титруемых щелочью веществ, обладающих кислотными свойствами.

Кислотность почвенных растворов обусловлена присутствием свободных органических кислот или других органических соединений, содержащих кислые функциональные группы, свободными минеральными кислотами (главным образом это угольная кислота), а также других компонентов, проявляющих кислотные свойства. В числе последних наибольшее влияние оказывают ионы Al^{3+} и Fe^{3+} , причем их кислотные свойства соизмеримы с кислотными свойствами таких кислот, как угольная и уксусная.

По данным И. Н. Скрынниковой, в кислых почвенных растворах дерново-подзолистых почв содержатся: 1) свободные нелетучие органические кислоты; 2) соли сильных оснований и слабых органических кислот; 3) свободный CO_2 и соли угольной кислоты; 4) аммонийные соли слабых органических кислот.

Сочетание этих компонентов в почвенных растворах обуславливает значение рН в интервале 4,2—6,8. Содержание органического ве-

щества в изученных И. Н. Скрынниковой почвенных растворах колебалось от нуля до 2000—3000 мг/л, причем в верхних горизонтах почв при максимальном содержании органического вещества в почвенном растворе значения рН были самыми низкими.

Вклад различных компонентов в формирование актуальной кислотности неодинаков, зависит от степени выраженности кислотных свойств (константы кислотности) и содержания каждого компонента почвенного раствора.

В числе важнейших веществ, обуславливающих актуальную кислотность, следует назвать угольную кислоту.

Угольная кислота H_2CO_3 двухосновная, и ее истинная константа ионизации

$$K = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{HCO}_3^-}}{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}}$$

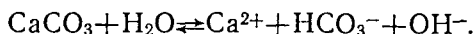
достаточно велика и равна $5 \cdot 10^{-4}$ ($\text{p}K = 3,30$), что значительно превышает константу ионизации, например, уксусной кислоты. Часто встречающееся в почвенной литературе мнение об угольной кислоте как об очень слабой кислоте вызвано тем, что во многих руководствах и справочниках приводится кажущаяся константа ионизации, рассчитанная по формуле:

$$K_{\text{каж}} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2] + [\text{H}_2\text{CO}_3]}.$$

Эта константа действительно мала, и $K_{\text{каж}} = 4 \cdot 10^{-7}$, т. е. на 3 порядка меньше истинной константы. Столь малое значение обусловлено тем, что в знаменатель подставляется суммарное содержание как H_2CO_3 , так и растворенного в воде CO_2 и лишь небольшая доля последнего реагирует с водой, образуя H_2CO_3 .

Большое значение угольной кислоты связано с тем, что в почвенном воздухе всегда присутствует CO_2 , парциальное давление которого обычно значительно превышает парциальное давление CO_2 в атмосферном воздухе. Если в атмосферном воздухе доля CO_2 близка к 0,03% (по объему), то в почвенном воздухе дерново-подзолистой почвы содержание CO_2 повышается до десятых долей процента, а в переувлажненных, богатых органическим веществом почвах доля CO_2 в составе почвенного воздуха повышается до 15—20%. Если чистая вода находится в равновесии с атмосферным воздухом (0,03% CO_2), то рН такой воды составляет 5,63. Когда содержание CO_2 повышается, степень кислотности равновесного раствора нарастает и при его концентрации в 5—10% величина рН снижается примерно до 4. Отсюда следует, что только один постоянно присутствующий компонент — CO_2 — может обусловить практически весь обычный интервал рН почвенных растворов.

Присутствие других компонентов — органических кислот, карбонатов, железа, алюминия — нарушает эту простую зависимость, увеличивая, в частности, кислотно-основную буферность почвенного раствора. Примером очень сильного взаимного влияния различных компонентов может служить система CO_2 — CaCO_3 — H_2O . Суспензия CaCO_3 в чистой воде имеет рН 9,6 вследствие реакции



Если такую суспензию привести в равновесие с атмосферным возду-

хом, то рН снижается до 8,4, а при доле CO_2 в 10% (почвенный воздух) величина рН равновесного раствора опускается до 6,7.

Для сравнения сопоставим угольную кислоту с некоторыми органическими кислотами, встречающимися в почвенных растворах или используемыми в химическом анализе почв.

Для уксусной кислоты термодинамическая константа ионизации

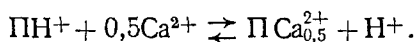
$$K_a = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

при 25°C равна $1,74 \cdot 10^{-5}$, или $\text{p}K_a = 4,76$. Для винной кислоты $\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ значение K_1 равно $1,3 \cdot 10^{-3}$, для коричной $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOOH}$ величина $K = 3,7 \cdot 10^{-5}$, для масляной $K = 1,5 \cdot 10^{-5}$, молочной $K = 1,5 \cdot 10^{-4}$. Как видно, их константы кислотности соизмеримы с константой угольной кислоты. Даже муравьиная кислота HCOOH характеризуется величиной $K = 1,8 \cdot 10^{-4}$. Если учесть, что органические кислоты присутствуют в почвенных растворах в малых количествах и не всегда, то ведущая роль диоксида углерода и угольной кислоты в формировании актуальной кислотности становится очевидной.

Величины рН водных вытяжек или суспензий далеко не всегда совпадают со значениями рН почвенных растворов. Причины этого заключаются в разбавлении почвенного раствора при приготовлении вытяжки и во влиянии твердой фазы. Функциональная зависимость между величинами рН почвенного раствора и водной вытяжки пока не установлена. Разбавление почвенного раствора при приготовлении вытяжки влечет за собой увеличение степени диссоциации катионов ППК, увеличивается степень диссоциации слабых кислот и оснований, происходит дополнительное растворение твердых фаз почвы, но одновременно уменьшается концентрация тех веществ, уровень содержания которых в почвенном растворе не контролируется избытком тех же веществ в твердых фазах.

Поэтому в качестве показателя степени кислотности было предложено использовать отношение активностей ионов водорода и тех катионов, которые преобладают в поглощающем комплексе и наиболее сильно влияют на реакции диссоциации и обмена H^+ -ионов. Такими катионами являются Ca^{2+} и Mg^{2+} .

Реакцию обмена ионов H^+ и Ca^{2+} можно записать так:



При равновесии $\frac{\text{PH}^+}{\text{PCa}_{0,5}^{2+}} = K \frac{a_{\text{H}^+}}{\sqrt{a_{\text{Ca}^{2+}}}}$. С учетом влияния магния пра-

вую часть уравнения можно записать как $\frac{a_{\text{H}^+}}{\sqrt{a_{\text{Ca}^{2+}} + a_{\text{Mg}^{2+}}}}$, или в логарифмической форме:

$$\lg a_{\text{H}^+} - \lg (a_{\text{Ca}^{2+}} + a_{\text{Mg}^{2+}})^{1/2} = \text{pH} - 0,5\text{p}(\text{Ca} + \text{Mg}).$$

Вычисляемая по последней формуле величина получила название *известкового потенциала* почвы (the lime potential of soil). Известковый потенциал (как и другие аналогичные показатели) пригоден только для характеристики равновесной системы твердые фазы почвы — почвенный

раствор. Вычислять эту величину для растворов солей, когда невозможны реакции ионного обмена, не следует.

По Р. Скофилду, известковый потенциал сравнительно мало зависит от отношения почва : раствор и остается сравнительно постоянным при изменении концентрации солей в почвенном растворе.

Степень кислотности почвенного раствора нетрудно измерить непосредственно в природной обстановке, погружая в нативную почву стеклянные электроды с H^+ -функцией. При этом, однако, нужно помнить, что рН почвенного раствора нативной почвы изменчив и зависит от влажности почв в момент измерения и динамики биохимических процессов. Поэтому такие измерения проводят для изучения динамики процессов в природе и для выявления функциональной связи между различными показателями. Но по той же причине измерения в природной обстановке не пригодны для типовой характеристики почвы. В этих целях и для сопоставления различных почв и горизонтов производят измерение рН при постоянных условиях (1 : 2,5), чтобы получить типовую, стандартную, характеристику почвы.

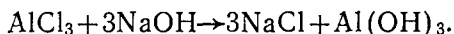
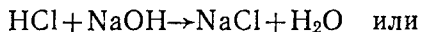
Влияние твердых фаз почв на результаты измерения рН установлено более 50 лет тому назад. Было показано, что при анализе кислых почв водные вытяжки характеризуются более высокими значениями рН, чем водные суспензии. Это явление получило название эффекта Вигнера, или *суспензионного эффекта*. Суспензионный эффект объясняли тем, что вблизи отрицательно заряженных коллоидных частиц концентрируются положительные ионы H^+ ; поэтому при осаждении и расслоении суспензии в осадке должно быть больше H^+ -ионов, чем в надосадочном растворе. Однако это объяснение противоречит основному принципу фазовых равновесий (см. гл. 2) — равенству активностей любого компонента во всех фазах. Неравенство активностей должно вызвать скачок потенциала на границе осадок — раствор, а при разделении суспензии и раствора в последний должны переходить иные, кроме H^+ , положительно заряженные катионы, чтобы обеспечить соблюдение принципа электронейтральности. В связи с этим следует упомянуть мнение К. К. Гедройца, считавшего, что «теория адсорбции ионов без соответствующего обмена вообще неправдоподобна, непонятна и противоречит изученным явлениям» (избр. соч. т. 1, с. 217). В связи с этим более реально другое объяснение суспензионного эффекта. Напомним, что при электрометрическом измерении рН используются два электрода: индикаторный (стеклянный) электрод и электрод сравнения. Соединение последнего с раствором или суспензией осуществляется с помощью солевого мостика; между солевым мостиком и суспензией почвы возникает диффузионный потенциал, или потенциал жидкостного соединения (the liquid junction potential). Сам по себе этот потенциал невелик, но он может существенно возрастать под влиянием электрически заряженных почвенных коллоидов; почвенные коллоиды могут избирательно связывать ион калия солевого мостика, что приводит к увеличению скачка потенциала и появлению суспензионного эффекта. Устранить этот эффект, по У. Кларку, можно добавлением к суспензии электролита с таким расчетом, чтобы ионная сила была не менее 0,005.

Потенциальная кислотность. Потенциальная кислотность проявляется в результате взаимодействия почвы с растворами солей или оснований. Она влияет и на уровень актуальной кислотности, но точные функциональные зависимости, позволяющие по потенциальной кислотности вычислить актуальную, не установлены. В большинстве случаев выявляется прямая (но не прямопропорциональная) зависимость: чем больше потенциальная кислотность, тем выше кислотность актуальная.

Обменную кислотность определяют путем вытеснения ионов H^+ и Al^{3+} из ППК нейтральным раствором нейтральной соли. Обычно используют 1 н. раствор KCl :



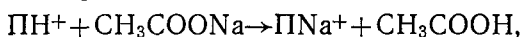
Степень кислотности оценивают по величине рН солевой (1 н. KCl) вытяжки или суспензии. Для определения количества кислотности солевую вытяжку (но не суспензию) титруют раствором щелочи:



Вытесненный из ППК ион Al^{3+} влияет не только на количество кислотности, но и на степень кислотности, поскольку в водных растворах он образует $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ и $\text{Al}(\text{OH})_2^+$; большей частью реакция идет по уравнению:

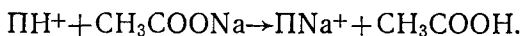
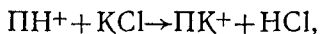


Гидролитическую кислотность определяют путем взаимодействия почвы с гидролитически щелочной солью; с этой целью принято использовать 1,0 н. раствор CH_3COONa . Реакция происходит аналогично той, которая была рассмотрена выше:



но при действии ацетата натрия величина кислотности обычно бывает значительно выше, чем при действии KCl . К. К. Гедройц определял этот показатель так: «То количество кислоты, которое почва способна освобождать из солей слабых кислот и сильных оснований, получило название «гидролитической кислотности» (было бы правильнее гидролитической кислотностью называть не эту величину, а разность между нею и обменной кислотностью)» (Избр. соч., т. 2, с. 229).

Многие авторы трактуют гидролитическую кислотность (ее превышение над обменной кислотностью) как следствие более высокого значения рН равновесного раствора. Действительно, раствор CH_3COONa перед анализом доводят до рН 8,2 по фенолфталеину, в то время как раствор KCl при определении обменной кислотности доводят только до рН 5,6—6,0, хотя титрование вытяжек и в том и в другом случае ведут до рН 8,2 (по фенолфталеину). Более строгое выполнение анализа требует, чтобы и раствор KCl перед анализом доводился до рН 8,2. Если это требование выполнить, то станет очевидным, что вовсе не щелочная среда является причиной превышения гидролитической кислотности над обменной. Истинная причина выявляется, если написать обе реакции рядом:



В первой реакции ее продуктом является сильная кислота HCl , диссоциированная практически на 100%. Во второй реакции образуется CH_3COOH , слабая кислота и это принципиально важно. Поскольку вытесняемый при второй реакции H^+ -ион связывается в форме слабодиссоциированной кислоты, то реакция протекает значительно более полно, чем в первом случае. Конечно, повышение рН увеличивает ЕКО и способствует более полному замещению водорода кислых функциональных групп (см. гл. 5), но при определении обменной кислотности изменение

pH раствора KCl от 5,1 до 7,6 практически не влияет на степень кислотности солевых вытяжек.

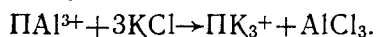
С изучением природы потенциальной кислотности связаны многие наиболее яркие страницы истории химии почв и продолжительные дискуссии. До сих пор не достигнуто единство мнений в этом важнейшем для теории и практики вопросе.

Ненасыщенность почв основаниями и соответственно наличие потенциальной кислотности впервые, видимо, обнаружил французский ученый П. Мондезир (1889), заметивший, что кислые почвы больше поглощают катионов из нейтральных солей, чем отдают в растворы оснований. В 1905 г. был предложен первый метод определения обменной кислотности (К. Гопкинс и др.).

Для объяснения этого факта уже в начале века были предложены две гипотезы: алюминиевая и водородная (или гипотеза обменного алюминия и гипотеза обменного водорода). Этим временем и датируется начало дискуссии о природе потенциальной кислотности.

Сложность решения проблемы заключается в том, что при определении обменной кислотности в солевых вытяжках из кислых почв практически всегда обнаруживаются довольно значительные количества алюминия.

С позиций *гипотезы об обменном алюминии* (ее изложил американский исследователь Т. Вейтч в 1904 г. и развил японец Г. Дайкухара в 1914 г.) это объясняется прямым вытеснением Al^{3+} из ППК:

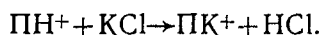


Хлорид алюминия титруется как кислота, что и создает впечатление об обменной кислотности. В солевой вытяжке $AlCl_3$ гидролизует

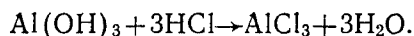


а появление свободной HCl понижает величину pH солевой вытяжки. Как видно, это очень простая и логичная схема, вполне удовлетворительно объясняющая наблюдаемые явления.

Гипотеза об обменном водороде была выдвинута и экспериментально развита К. К. Гедройцем. Согласно этой гипотезе, в ППК кислых почв содержатся H^{+} -ионы, которые и вытесняются катионами нейтральных солей:



Образующаяся в результате обмена соляная кислота растворяет присутствующие в почве гидроксиды и некоторые другие соединения алюминия:



Таким образом, обе гипотезы одинаково удовлетворительно объясняют и кислую реакцию солевых вытяжек из почв, и присутствие в них алюминия.

Много внимания этой проблеме уделил Г. Каппен, допускавший возможность обоих механизмов, хотя он и подчеркивал, что вклад Al^{3+} и H^{+} в обменную кислотность может быть неодинаковым в различных почвах.

В дальнейшем решении проблемы наибольшую роль сыграли работы советского ученого В. А. Чернова, который детально исследовал в 1939—1947 гг. проблему почвенной кислотности и в 1947 г. опубликовал монографию «О природе почвенной кислотности». В дискуссии по этой проблеме приняли участие видные ученые С. Н. Алешин, Н. П. Карпинский, Н. П. Ремезов, Д. Л. Аскинази, И. Ди-Глерия.

Работы В. А. Чернова внесли ясность в решение обсуждаемой проблемы. Его исследования показали, в частности, что Al^{3+} поглощается большинством почв более энергично, чем H^+ . Это указывает на вполне реальную возможность вхождения иона Al^{3+} в ППК, соизмеримую с вхождением в ППК ионов другого рода.

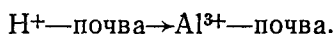
Второй важный вывод В. А. Чернова заключается в том, что титруемая кислотность КС1-вытяжек (количество кислотности) из подзолистых почв и красноземов эквивалентна содержанию в этих вытяжках ионов алюминия. Это показывает, что количество кислотности соответствует количеству алюминия. На этой основе уже можно утверждать, что появление алюминия в растворе является следствием прямого обмена катионов нейтральных солей на катионы Al^{3+} , находящиеся в ППК.

Последние работы показали, что установленные В. А. Черновым закономерности не в полной мере соблюдаются для гумусовых горизонтов кислых дерново-подзолистых почв. В этих горизонтах титруемая кислотность была больше, чем рассчитанная по содержанию Al^{3+} . Следовательно, в таких почвах кроме обменного Al^{3+} присутствует и обменный H^+ .

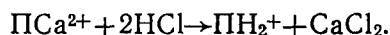
К настоящему времени экспериментальные данные подтвердили, что в малогумусных горизонтах кислых почв (гор. A_2 , B_1 , B_2 дерново-подзолистых почв, подзолов, бурых и серых лесных почв, красноземов) обменная кислотность практически полностью обусловлена обменными ионами Al^{3+} . В гумусовых горизонтах наряду с Al^{3+} в формировании кислотности участвует H^+ -ион. В таких горизонтах водородный ион может преобладать над Al^{3+} , или даже Al^{3+} может вовсе отсутствовать.

Решение вопроса о природе обменной кислотности имеет не только теоретическое или познавательное значение. В зависимости от того, какой ион входит в почвенный поглощающий комплекс — H^+ или Al^{3+} , меняются представления о механизмах почвенно-химических реакций, а также взгляды на сущность некоторых процессов почвообразования. От решения этой задачи зависит и правильный выбор приемов борьбы с почвенной кислотностью, в частности доз и сроков известкования кислых почв.

Важную роль в решении этих вопросов сыграло установление способности самопроизвольного перехода (превращения) почв, насыщенных ионом H^+ , в почвы, насыщенные Al^{3+} , т. е. осуществление самопроизвольной реакции:



Явление самопроизвольного превращения H^+ —почв в Al^{3+} —почвы заключается в следующем. Любые почвы можно искусственно насытить ионами H^+ , обрабатывая их разбавленными растворами кислот или подвергая электродиализу:



Определение обменных катионов в такой почве сразу после насыщения показывает преобладание катиона H^+ . Однако после более или менее длительного хранения такой почвы повторное определение обменных катионов показывает, что в почвенном поглощающем комплексе, кроме H^+ , появился и обменный Al^{3+} , количество которого со временем нарастает, пока не станет равным количеству обменной кислотности.

Этот факт можно объяснить на примере трансформации поверхностных слоев кристаллической решетки каолинита. На рис. 20 показана упрощенная схема решетки каолинита. На сколе кристалла образуются избыточные отрицательные заряды, удерживающие обменные

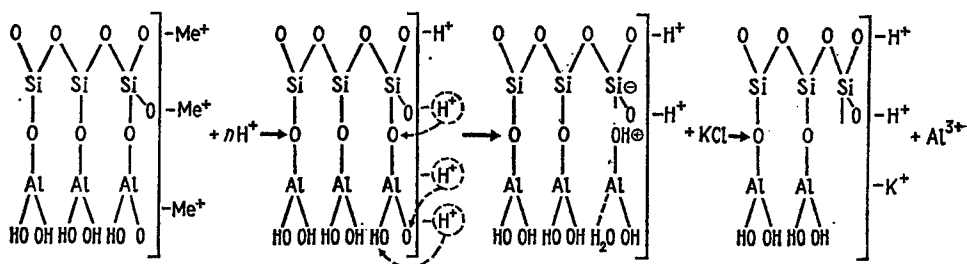
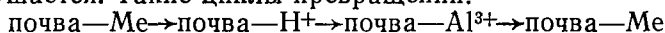


Рис. 20. Схема последовательных этапов разрушения решетки алюмосиликата

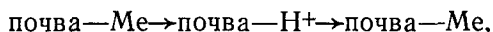
катионы. При действии на такую частицу кислых водных растворов (в природе или в лаборатории) катионы оснований Me^+ вытесняются и замещаются на ионы H^+ . Однако ионы H^+ имеют достаточно малый радиус и сравнительно легко мигрируют во внутренние слои решетки, где они могут реагировать с группами OH , образуя молекулы H_2O , или кислородом, что приводит к появлению устойчивой группы OH^- . В результате таких реакций ион Al^{3+} , занимавший центральное место в алюмогидроксильном октаэдре, превращается в ион $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ (или $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$), который связан с решеткой только электростатическими силами, т. е. ионной связью, хотя пространственно и занимает еще прежнее положение. Последующее воздействие катионов другого рода вытесняет ион алюминия в раствор.

Реакция самопроизвольного перехода $\text{H}^+ \text{— почва} \rightarrow \text{Al}^{3+} \text{— почва}$ позволяет объяснить развитие подзолообразовательного процесса и разрушения алюмосиликатов даже при слабо кислой реакции почвенного раствора. При значениях pH 4,5—5,5, которую в почвенном растворе могут создать CO_2 и органические кислоты, в поглощающий комплекс почвы постоянно внедряется некоторое количество ионов H^+ . Но $\text{H}^+ \text{— почвы}$ неустойчивы, переходят в $\text{Al}^{3+} \text{— почвы}$, из которых ион Al^{3+} вновь затем вытесняется катионами щелочных или щелочно-земельных металлов, поступающих в почвенный раствор при разложении растительного опада. Часть кристаллической решетки алюмосиликатов при этом разрушается. Такие циклы превращений:



повторяются периодически (ежегодно), что и влечет за собой прогрессирующее разложение алюмосиликатной части почвы.

Понятно, что циклы обмена только ионов Me^+ и H^+ :



без стадии самопроизвольного перехода: $\text{почва} \text{—} \text{H}^+ \rightarrow \text{почва} \text{—} \text{Al}^{3+}$, не могли бы вызвать разрушения ППК и оподзоливания.

Таким образом, наличие обменного Al^{3+} является следствием разрушения алюмосиликатной части почвы и оподзоливания. Но в то же время содержащая обменный Al^{3+} почва — необходимая стадия и условие оподзоливания.

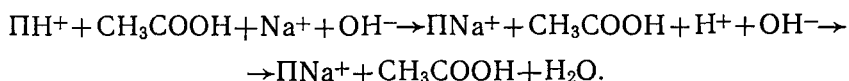
Как мы увидим ниже, эти представления влияют и на рекомендации по известкованию кислых почв.

Гидролитическая кислотность. Дискуссия о гидролитической кислотности была не менее острой, чем дискуссия об обменной кислотности.

Многие исследователи считали, что взаимодействие почвы с растворами гидролитически щелочных солей происходит принципиально иначе, чем при взаимодействии с растворами нейтральных солей. Так,

К. К. Гедройц полагал, что из раствора ацетата натрия, который в результате гидролиза содержит CH_3COOH и NaOH , почва целиком поглощает молекулы щелочи, высвобождая таким образом свободную кислоту из ее соли.

С другой стороны, Г. Каппен считал, что принципиальных различий между обменной и гидролитической кислотностью нет, а реакция идет по уравнению:

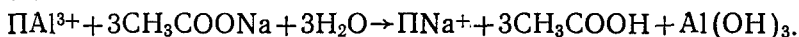


Работами Д. Л. Аскинази, Н. П. Ремезова, Д. Н. Прянишникова было доказано, что принципиальных различий между обменной и гидролитической кислотностью нет. В частности, опытами Д. Л. Аскинази было отвергнуто предположение о физическом поглощении молекул щелочи, поскольку обработанные щелочью почвы даже после длительного промывания водой сохраняли повышенное содержание обменных оснований.

Дискуссия коснулась и вопроса о роли алюминия в гидролитической кислотности. В. А. Чернов считал, что Al участвует в формировании гидролитической кислотности, как и при формировании обменной кислотности. Д. Л. Аскинази, Н. П. Карпинский и Н. П. Ремезов отрицали участие алюминия в формировании гидролитической кислотности, исходя из того, что из почв, обладающих только гидролитической кислотностью алюминий обычно не извлекается.

В настоящее время нет оснований противопоставлять гидролитическую и обменную кислотность или считать, что природа их различна. Более высокие значения титруемой кислотности, которые обнаруживаются при взаимодействии почвы с гидролитически щелочной солью, объясняются более полным протеканием реакции. После взаимодействия почвы с 1 н. CH_3COONa значения pH раствора лежат в интервале 6,2—7,5, а после взаимодействия с 1 н. KCl — в интервале 3,0—6,5. Ясно, что избыток водородных ионов во втором случае не позволяет реакции пройти до конца. В первом случае H^+ -ионы связываются в слабодиссоциированную CH_3COOH и реакция протекает более полно.

Нет сомнений и в том, что алюминий также участвует в формировании гидролитической кислотности, но поскольку pH равновесного раствора приходится на область минимальной растворимости гидроксида алюминия, то после вытеснения Al^{3+} из ППК он полностью выпадает в осадок (или даже остается на месте, в ППК, но превратившись в $\text{Al}(\text{OH})_3$):



Поэтому Al можно обнаружить в вытяжках раствором KCl (обменная кислотность) и он не обнаруживается в вытяжках, приготовленных с помощью растворов гидролитически щелочных солей.

В понимании и методе определения гидролитической кислотности сохраняется до сих пор некоторая неопределенность. Строго говоря, гидролитической кислотностью следует называть, в соответствии с указанием К. К. Гедройца, разность между количеством кислотности, найденной при обработке почвы раствором CH_3COONa и при обработке почвы раствором KCl . Иными словами, считать гидролитической только приращение кислотности за счет введения аниона слабой кислоты. На практике, и это вошло в расчетные формулы, гидролитическую кислотность принимают равной всему количеству свободной CH_3COOH , обна-

руженной в вытяжке после взаимодействия почвы с 1 н. CH_3COONa . При этом считается, что однократное взаимодействие на почву раствора CH_3COONa вытесняет не все количество водородных ионов, поэтому при вычислении используют дополнительный множитель, равный 1,75, на полноту вытеснения. Этот коэффициент принимается из того расчета, что рН равновесного раствора должен быть равен 7,0. Если равновесный рН принимается равным 7,5—8,0 или 8,5, то, по Каппену, используют коэффициент 2,0; 2,5 и 3,25 соответственно.

Найденные с учетом поправочного коэффициента величины гидролитической кислотности обозначаются символом H . По этой величине находят необходимую для известкования почвы дозу извести и рассчитывают *степень насыщенности* почвы основаниями V :

$$V = \frac{S}{S + H} \cdot 100,$$

где S — сумма поглощенных оснований.

Распространение кислых почв и влияние кислотности на их продуктивность

Почвы, обладающие актуальной кислотностью (рН водной вытяжки или почвенного раствора ниже 7,0), а также потенциальной кислотностью как в обменной, так и гидролитической форме, распространены очень широко и в бореальных поясах (почвы таежных зон), и в условиях влажных тропиков и субтропиках. В Индии около 30% всех возделываемых площадей занято кислыми почвами; это ферраллитные почвы, подзолистые, некоторые болотные, сульфатные засоленные почвы. Большие площади занимают кислые почвы на востоке США, в Канаде, Южной Америке, в Западной Европе, в Западной и Центральной Африке, во многих странах Азии.

В Великобритании (Англия, Уэльс и Шотландия) из числа всех почв, занятых под сельскохозяйственными культурами, травами и неосультуренными пастбищами, нуждались к 1945 г. в известковании около 6,6 млн. га земель, или 34%. Как показали Г. Гарднер и Г. Гарнер еще в 1953 г., потребность эта возросла, поскольку количество вносимого в Англии известняка не восполняло даже потери от вымывания кальция дренажными водами.

Значительные площади кислых почв имеются в СССР. По данным государственной агрохимической службы в 1978 г. только в РСФСР кислые почвы занимали 51 млн. га сельскохозяйственных угодий, в том числе 43% всей пашни. При этом нужно иметь в виду, что преобладают сильно- и среднекислые почвы (рН_{КС} менее 5,0), площадь которых составляла 28 млн. га. В РСФСР кислые почвы распространены в Нечерноземной зоне и на Дальнем Востоке. До 80—90% всех сельскохозяйственных угодий занято кислыми почвами в Ивановской, Калининской, Костромской, Смоленской, Ярославской и других областях. Значительны площади кислых почв в Прибалтике, Белоруссии, Грузии и ряде других регионов страны.

Во многих странах площади, занятые кислыми почвами, растут, увеличивается и степень их кислотности. Причин тому несколько. Одна из важных причин — широкое и нарастающее внесение минеральных удобрений, часто физиологически кислых, которое не сопровождается необходимым известкованием. Как показала Л. А. Лебедева, обменная кислотность дерново-подзолистой почвы (агробиостанция МГУ «Чашниково», Московская обл.) увеличилась вдвое за 8 лет после внесения

аммиачной селитры, простого суперфосфата и KCl (суммарная доза $N_{480}P_{480}K_{480}$). При высоких и сверхвысоких дозах удобрений этот процесс ускоряется.

Выщелачиванию почв и развитию кислотности способствует улучшение дренированности полей, орошение. Для многих, особенно промышленных, районов характерно выпадение в последние десятилетия кислых и даже сильнокислых дождевых осадков с pH порядка 4—4,5, содержащих серную и частично азотную кислоты. Кислые дожди служат дополнительным фактором ускорения развития кислотности почв.

Вынос кальция с фильтрующимися водами из различных почв Англии достигает 200—1000 кг/га·год в пересчете на $CaCO_3$. В Нечерноземной зоне РСФСР потери достигают 400—450 кг/га·год $CaCO_3$.

Существенное влияние на размеры площадей, занятых кислыми почвами, оказывают и социально-экономические факторы. После того как правительство Великобритании отменило в 1976 г. государственные субсидии на известкование, кислотность почв многих районов страны стала быстро нарастать.

В СССР расходы на известкование полностью несет государство, ассигнуя с этой целью в каждой пятилетке сотни миллионов рублей.

Высокая кислотность почв неблагоприятна для развития культурных растений и способствует развитию процессов оподзоливания. Поэтому известкование, как мера борьбы с кислотностью почвы, применяется в сельском хозяйстве уже более 2000 лет.

Негативное влияние повышенной кислотности на растения обусловлено несколькими причинами, среди которых наибольшее значение имеют следующие:

- 1) недостаток Ca^{2+} , необходимого для растений элемента питания;
- 2) повышенная концентрация токсичных для растений ионов, Al^{3+} , Mn^{2+} , H^+ ;
- 3) изменение доступности растениям элементов питания (макро- и микроэлементов);
- 4) изменение физических свойств почвы.

От величины pH зависит подвижность и доступность растениям практически всех элементов питания растений. Усвояемость фосфора максимальна при pH 6,5, снижаясь как в более кислой, так и в щелочной среде. Только в сильнощелочных почвах при pH около 9 и выше растворимость фосфатов вновь нарастает.

В кислых почвах повышается растворимость соединений железа, марганца, алюминия, бора, меди, цинка; при избытке этих элементов продуктивность растений снижается. В то же время высокая кислотность понижает доступность такого важного микроэлемента, как молибден.

Оптимальный интервал pH зависит не только от растворимости почвенных компонентов, но и от физиологических особенностей возделываемых культур. Для одних растений optimum pH лежит в интервале 4,0—5,0, для других — от 7,0 до 8,0. Чувствительность растений к реакции среды зависит от общих условий питания, и поэтому приводимые разными авторами оптимальные интервалы pH неодинаковы. В табл. 32 приведены интервалы pH , благоприятные для развития различных культур; в скобках даны интервалы pH , приводимые различными авторами.

Неодинаковая требовательность сельскохозяйственных культур к реакции почвенного раствора не позволяет считать оптимальным какой-то единый интервал pH для всех почв и всех видов сельскохозяйственных растений. Но регулировать pH почв применительно к каждой от-

Интервалы рН, благоприятные для развития различных сельскохозяйственных культур

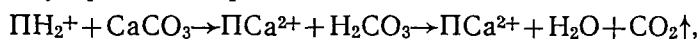
Культура	Интервал рН	Культура	Интервал рН
Бобы кормовые	6,0—7,0	Огурцы	6,0—8,0 (6,4—7,5)
Брюква	4,8—5,5	Орех грецкий	6,8—8,0
Вика	6,0—7,0	Пастернак	6,0—8,0
Виноград	6,0—8,0	Персик	6,0—8,0
Вишня	6,0—8,0	Подсолнечник	6,0—6,8
Голубика	5,0—6,0	Полевица	6,0—7,0
Горох	6,0—8,0 (6—7)	Помидоры	6,0—7,0
Гречиха	4,7—7,5 (5—6)	Просо	5,5—7,5
Груша	6,0—8,0	Пшеница	6,0—7,0 (6,0—7,5)
Ежа сборная	6,0—8,0	Редис	5,0—7,3
Земляника	5,0—6,0	Репа	6,0—8,0
Капуста цветная	5,5—6,6	Рожь	5,0—7,7 (6,0—7,0)
Капуста кочанная	6,0—7,0 (7,0—7,4)	Салат	6,0—7,0
Капуста листовая	6,0—8,0	Салат-латук	6,0—7,0
Картофель	4,8—5,4 (4,5—6,3)	Свекла	5,8—7,0
Клевер	6,0—7,0	Свекла сахарная	7,0—7,5 (6,0—8,0)
Клюква	4,0—5,0	Сельдерей	6,0—6,5
Конопля	6,7—7,4	Слива	6,0—8,0
Кукуруза	6,0—7,0 (6,0—7,5)	Соя	6,5—7,5
Лен	6,0—7,0 (5,5—6,5)	Спаржа	6,0—7,0
Люпин	4,6—6,0 (4,0—5,0)	Тимофеевка	6,0—7,0 (4,5—7,6)
Люцерна	6,0—7,0 (7,2—8,0)	Фасоль	5,3—6,0 (6,4—7,1)
Лук	6,0—7,0 (6,4—7,5)	Хлопчатник	6,5—7,3
Малина	5,0—6,0	Чайный куст	4,0—5,0
Морковь	5,3—6,0 (5,6—7,0)	Шпинат	6,5—7,0
Овес	6,0—7,0 (5,0—6,0)	Яблоня	6,0—8,0
		Ячмень	6,0—7,5

дельной культуре практически невозможно. Поэтому условно выбирают тот интервал рН, который близок к требованиям главных культур зоны и обеспечивает наибольшую подвижность элементов питания. В ФРГ таким интервалом принят диапазон 5,5—7,0, в Англии — 5,5—6,0.

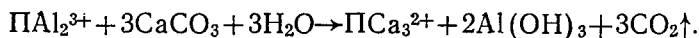
Способы регулирования кислотности

Для снижения почвенной кислотности используют в качестве химических мелиорантов различные материалы. Наиболее употребительны осадочные породы, состоящие преимущественно из кальцита CaCO_3 , доломита $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, доломитизированные известняки, мергели, т. е. глинисто-карбонатные осадочные породы, содержащие 50—70% карбонатов. Кроме того, применяют известковые туфы и различные промышленные отходы: дефекат (отход свеклосахарного производства), доменные шлаки и др. В большинстве мелиорантов действующим веществом является CaCO_3 .

С химической точки зрения карбонат кальция является лучшим средством для снижения почвенной кислотности. При внесении его в кислую почву происходит реакция:



или

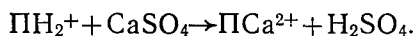


В результате этих реакций создаются наиболее благоприятные условия: почвенный поглощающий комплекс насыщается кальцием, а в почвенном растворе образуется слабая угольная кислота, которая

легко разлагается, поставляя в приземный слой воздуха CO_2 , необходимый для фотосинтеза. При реакции с обменным алюминием в твердую фазу дополнительно переходит осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$. Появление свежесозданного гидроксида алюминия может отрицательно сказаться на растениях, поскольку из аморфного осадка Al может поступать в растение при прямом контакте гидроксида с корневой системой. Чтобы избежать негативного влияния Al и исключить возможность разрушения ППК вследствие самопроизвольных переходов $\text{PH}^+ \rightarrow \text{PAl}^{3+} \rightarrow \text{PH}^+$, режим известкования должен быть рассчитан на создание устойчивого во времени значения pH.

Для снижения кислотности пригодны кроме CaCO_3 все вещества, реагирующие с кислой почвой как основание, т. е. нейтрализующие кислоты. К таким веществам относится гашеная известь $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (пушенка) — отход при производстве хлорной извести. Едкие щелочи и соответствующие карбонаты, как Na_2CO_3 , для нейтрализации кислотности непригодны; они дороги, а в результате обменной реакции почва насыщается ионами Na и приобретает неблагоприятные физические свойства.

Нельзя применять с этой целью и соли сильных кислот, например гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Гипс эффективно используется при мелиорации солонцов, но при внесении в кислые почвы он активно вытесняет водородный ион; в результате реакции в почве образуется серная кислота:



Таким образом, лучшими мелиорантами кислых почв являются вещества, в которых катионная часть представлена кальцием, а анионная часть — гидроксильными ионами или остатками слабых кислот (H_2CO_3 , H_2SiO_3).

Необходимое для снижения кислотности количество CaCO_3 находят или по величине гидролитической кислотности, или по кривым буферности почв.

Дозу извести по гидролитической кислотности H можно вычислить по формуле:

$$P_{\text{CaCO}_3} = H \cdot 5 \cdot h \cdot d,$$

где P_{CaCO_3} — доза извести в т/га, h — толщина пахотного слоя в м, d — объемный вес пахотного слоя, 5 — коэффициент, учитывающий величину мг·экв CaCO_3 и перевод всех показателей в т/га.

Если принять мощность пахотного слоя равной 20 см (0,2 м), а объемный вес — 1,5, тогда эта формула преобразуется в простое выражение:

$$P_{\text{CaCO}_3} = H \cdot 5 \cdot 0,2 \cdot 1,5 = 1,5 \cdot H.$$

Вычисление дозы извести по гидролитической кислотности сопряжено с недостатками. Прежде всего, этот расчет не учитывает потребности отдельных культур. Но даже если ориентироваться только на почву, то и в этом случае прием оказывается несовершенным. Первый недостаток заключается в следующем. При определении потребности почвы в известковании оценивается результат, полученный при взаимодействии почвы с 1 н. раствором CH_3COONa , тогда как для регулирования кислотности в почву вносят твердый (молотый) порошок CaCO_3 . Реакция почвы с CH_3COONa и с CaCO_3 протекает неодинаково и достигаемое конечное значение pH будет отличаться от расчетного.

Второй недостаток связан с техникой определения гидролитической кислотности. Иногда считают, что величина гидролитической кис-

лотности позволяет найти то количество CaCO_3 , которое необходимо, чтобы довести рН до 8,2, поскольку титрование вытяжки при определении гидролитической кислотности ведут по фенолфталеину (до рН 8,2). Это мнение ошибочно. Дело в том, что равновесное значение рН вытяжек при определении гидролитической кислотности лежит в интервале 6—7,5, и найденная величина кислотности соответствует именно этому значению рН, а не 8,2. Введение коэффициента 1,75 на неполноту реакции слишком условно, чтобы его можно было считать теоретически обоснованным.

Количество извести, необходимое для доведения реакции почв до заданного уровня, можно найти более точно по кривым буферности почв.

Буферностью почвы называют способность жидкой и твердой фаз почвы противостоять изменению реакции среды (рН) при взаимодействии почвы с кислотой или щелочью, или при разбавлении почвенной суспензии.

Кривая буферности графически выражает изменение рН почвенной суспензии при добавлении к почве кислоты или щелочи. Строится она в координатах: рН — количество добавленной кислоты (щелочи).

Свойства буферных систем, содержащих слабую кислоту (основание) и ее соль, количественно могут быть выражены уравнением Гендерсона — Хассельбаха:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{C_s}{C_a} \text{ или}$$

$$\text{pOH} = \text{p}K_b + \lg \frac{C_s}{C_b},$$

где C_a — концентрация (активность) слабой кислоты в буферном растворе, K_a — константа ее диссоциации, C_s — концентрация (активность) соли этой кислоты в том же буферном растворе.

Если буферная система представлена слабым основанием и его солью, то величина $\text{pOH} = -\lg a_{\text{OH}^-}$ вычисляется по аналогичному уравнению, но вместо C_a подставляем C_b — концентрацию (активность) основания и константу его диссоциации K_b .

Конкретным примером могут служить системы:

$\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{COONa}$, для которой

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

В общей форме это уравнение можно записать так:

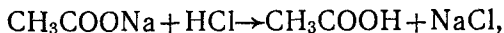
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{непротонированная форма}]}{[\text{протонированная форма}]} \cdot \frac{(\text{основание})}{\text{кислота}}.$$

Для системы $\text{NH}_4\text{OH} - \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}$ уравнение можно записать так:

$$\text{pOH} = \text{p}K_b + \lg \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

Буферные системы, как известно, обладают способностью поддерживать рН на относительно постоянном уровне; добавление к ним в известных пределах кислоты или щелочи также мало изменяет рН. Это объясняется тем, что при добавлении сильной кислоты, например,

к ацетатной буферной смеси протоны связываются в молекулу уксусной кислоты:



и активность ионов водорода меняется сравнительно мало.

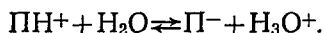
Высокая буферность проявляется в тех случаях, когда концентрации компонентов буферного раствора значительно превосходят вводимые в раствор количества сильных кислот или щелочей. Кроме того, важно, чтобы рН буферного раствора был близок к pK_a . Иными словами, согласно уравнению Гендерсона — Хассельбаха, максимальная буферность проявляется при отношении $\frac{C_s}{C_a} = 1$, тогда

$$pH = pK_a + \lg \frac{C_s}{C_a} = pK_a + \lg 1 = pK_a.$$

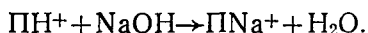
Буферной емкостью называют количество сильной кислоты (щелочи), которое надо прибавить к буферной системе, чтобы изменить рН на единицу. Величину буферной емкости выражают в грамм-эквивалентах.

Уравнение Гендерсона — Хассельбаха часто используют для определения констант диссоциации слабых кислот. Было оно применено и для нахождения K_a гуминовых кислот и фульвокислот. Как следует из изложенного, при титровании известного количества гумусовой кислоты величина рН в точке полунейтрализации, когда $[\text{ГК COOH}] = [\text{ГК COONa}]$, точно соответствует величине отрицательного логарифма константы диссоциации титруемой кислоты.

В кислых почвах слабые кислоты находятся и в почвенном растворе (слабые органические кислоты, H_2CO_3), и в твердых фазах. В твердых фазах — это кислотные группы, такие как карбоксилы гумусовых веществ — COOH , а также водород минеральных компонентов ППК. Формально в присутствии воды протекает реакция:



Добавление к такой системе оснований сопровождается реакцией нейтрализации:



Количество образующейся условной «соли» ПNa , выраженное в долях единицы, или степень нейтрализации почвенной кислотности можно обозначить символом α ; эту величину называют также степенью насыщения. Тогда уравнение Гендерсона — Хассельбаха для почвы можно записать в виде:

$$pH = pK_{1/2} + \lg \frac{\alpha}{1 - \alpha}.$$

В этом уравнении $pK_{1/2}$ соответствует величине рН почвы, насыщенной основаниями на 50%; $pK_{1/2}$ можно также определить как рН полунейтрализации почвы. Если степень нейтрализации почвенной кислотности равна 0,5 (или 50%), тогда

$$pH = pK_{1/2} + \lg \frac{0,5}{1 - 0,5} = pK_{1/2} + \lg 1 = pK_{1/2}.$$

По уравнению Гендерсона — Хассельбаха в принципе можно рассчитать необходимую степень нейтрализации почвенной кислотности, чтобы получить заданное значение рН почвенного раствора. Однако

практическое использование этого уравнения связано со значительными трудностями; приходится эмпирически находить величину $pK_{1/2}$, причем эта величина не является константой, поскольку почва — это поликомпонентная система и в разных интервалах pH в реакцию нейтрализации вступают различные по силе кислотные группы.

Практически задачу определения требуемой дозы CaCO_3 для известкования кислых почв по кривым буферности решают следующим способом. В несколько колб помещают равные навески почвы, добавляют к ним равные объемы 1,0 н. раствора CaCl_2 , а затем приливают

к полученным суспензиям возрастающие количества 0,04 н. раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$. После взбалтывания и настаивания в течение 24 ч измеряют pH полученной суспензии (или надосадочной жидкости). По результатам измерений строят график, откладывая по оси ординат pH, а по оси абсцисс — количества добавленного раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Аналогично получают ветвь кривой буферности в кислой среде, добавляя только к суспензии почвы не $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (или NaOH), а HCl (рис. 21). По полученной кривой можно легко найти количество основания, требуемое для доведения pH почвы до любого заданного значения. Затем пересчитывают найденное количество на дозу CaCO_3 , выраженную в центнерах на гектар.

Использование кривых буферности позволяет точнее найти требуемую дозу извести, но для хозяйственных целей такое повышение точности

часто не имеет существенного значения. Это обусловлено различными условиями протекания реакции. Определение дозы извести в лаборатории проводится в условиях, благоприятных для количественного протекания реакции: присутствует избыток жидкой фазы, основание вводится в виде раствора, суспензия перемешивается. В хозяйстве известь вносят на поля в сухом виде с разной тониной помола, иногда встречаются и крупные куски (более 1 мм). Это обстоятельство и несовершенная техника внесения удобрений приводят к значительной неоднородности распределения известковых материалов по полю. С другой стороны, и сама почва известкуемого поля характеризуется пространственной неоднородностью кислотности. В результате после известкования на поле встречаются участки как с пониженной, так и с повышенной против заданной величинами pH. Используемые для известкования материалы не на 100% состоят из CaCO_3 , и это тоже заставляет вносить поправки в расчеты.

Буферность природных почв в их естественном залегании отличается от буферности отдельных проб почвы, которую находят в лабораторных условиях. В лаборатории определяют лишь некоторую статическую характеристику почвенной пробы, изъятый из почвенного тела, в котором непрерывно протекают различные процессы, т. е. почва — динамична, а проба почвы — мертва, статична. В природных условиях буферность зависит не только от твердых фаз почвы, но и от населяю-

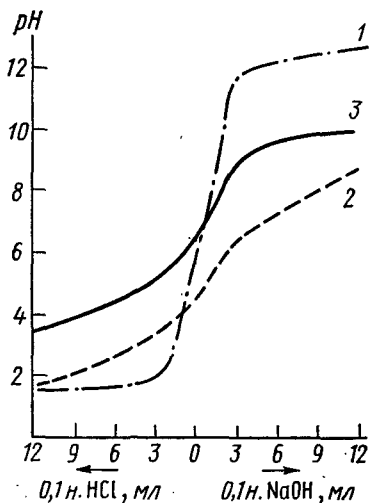


Рис. 21. Кривые буферности почв: 1 — песок, 2 — дерново-подзолистая почва, гор. А₁; 3 — чернозем, гор. А₁

щих почву организмов, от интенсивности нисходящих или восходящих потоков влаги, постоянно нарушающегося складывающегося почвенно-химическое равновесие. Буферность в таких условиях приобретает черты динамического показателя и характеризует способность почв не только противостоять изменению pH при добавлении кислоты или основания, но и восстанавливать прежнее значение pH во времени.

Приблизительно дозу извести (в расчете на 100%-ный CaCO_3) можно найти по величине pH солевой вытяжки с учетом механического состава почвы (табл. 33).

Таблица 33

Дозы извести в зависимости от pH и механического состава почвы, т/га (по Панникову и Минееву, 1977)

Механический состав	pH солевой вытяжки					
	<4,5	4,6	4,8	5,0	5,2	5,4—5,5
Песчаный	2,5	2,1	1,6	1,3	1,0	0,7—0,5
Супесчаный	3,5	3,0	2,5	2,0	1,5	1,2—1,0
Легкосуглинистый	4,5	4,0	3,5	3,0	2,5	2,0
Среднесуглинистый	5,5	5,0	4,5	4,0	3,5	3,0
Тяжелосуглинистый	7,0	6,5	6,0	5,5	5,0	4,5
Глинистый	8,0	7,5	7,0	6,5	6,0	5,5

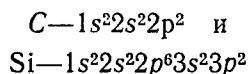
Конечно, табличные данные относительны, потому что в этих рекомендациях не принимаются во внимание содержание и качественный состав гумуса, минералогический состав почв. Однако этот прием учитывает главные свойства почвы: величина pH солевой вытяжки оценивает уровень общей (актуальной и потенциальной) кислотности почв, а механический состав отражает более высокую буферность тяжелых по механическому составу почв. При отсутствии данных по гидролитической кислотности или буферности почв табл. 33 вполне можно пользоваться для практических целей. Следует, однако, заметить, что определить величину гидролитической кислотности проще, чем одновременно два таких показателя, как $\text{pH}_{\text{КС}}$ и механический состав.

ГЛАВА 7

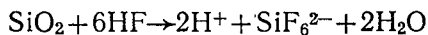
СОЕДИНЕНИЯ КРЕМНИЯ В ПОЧВАХ

Кремний, как и углерод, занимает особое и очень значительное место в химии почв, играет существенную роль в почвообразовании. Это объясняется не только распространенностью элемента, хотя Si — второй после кислорода по массе и количеству вещества элемент в большинстве почв и почвенных горизонтов. Особая роль кремния и углерода обусловлена их положением в периодической таблице элементов и вытекающими отсюда свойствами.

Кремний и углерод — элементы IV группы периодической системы, обладают многими сходными свойствами. В соответствии с распределением в атоме электронов



они проявляют высшую валентность, равную 4, и образуют однотипные высшие окислы — CO_2 и SiO_2 , широко распространенные в природе. Оба элемента образуют соединения с галогенами и водородом. Как аморфная SiO_2 , так и входящий в состав силикатов и алюмосиликатов Si взаимодействуют с плавиковой кислотой по реакции:



или



Участвующие в реакции вещества образуют азеотропную смесь (10% HF, 36% H_2SiF_6 , 54% H_2O), кипящую при 116°C . Выпаривая раствор, содержащий избыток HF, можно полностью отогнать образовавшуюся кремнефтористоводородную кислоту. Этот прием часто используется в анализе для разложения почвы вместо ее сплавления со щелочами, если не предполагается определять содержание SiO_2 . При изучении фракционного и группового состава гумуса иногда также обрабатывают остаток почвы плавиковой кислотой, чтобы получить органические вещества негидролизуемого остатка в свободной от силикатов форме.

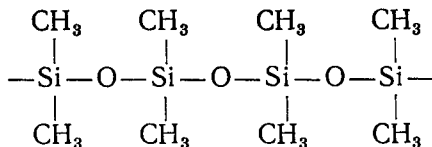
Соединения кремния с водородом сходны с углеводородами. Кремневодород силан — SiH_4 подобен метану; это бесцветный газ, самопроизвольно воспламеняющийся на воздухе:



Известны и другие кремневодороды: дисилан Si_2H_6 , трисилан Si_3H_8 ; от углеводородов они отличаются меньшей устойчивостью.

Кремний образует и цепочки линейно полимеризованных атомов —Si—Si—Si—. Однако большее число внутренних электронов, по сравнению с атомами C, не позволяет атомам кремния сблизиться настолько, чтобы образовалась двойная или тройная связь. Это одно из важнейших химических отличий кремния от углерода.

Энергия связи Si—Si равна $177 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, что значительно ниже энергии связи Si—O, равной $369 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. В случае углерода энергии связей C—C и C—O почти одинаковы и равны 348 и $351 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно. Этим объясняется неустойчивость силанов, по сравнению с углеводородами, их способность к быстрому окислению при комнатной температуре. Энергия связи Si—H, равная $295 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, также ниже энергии связи C—H, равной $413 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. По этим причинам кремний не образует столь длинных цепочек, как углерод, и для него более характерны полимерные цепи, в которых атомы кремния связаны друг с другом через кислородные мостики. Такие соединения получили название силоксанов:



метилсилоксан

Силоксаны химически инертны и чрезвычайно разнообразны.

Если все четыре валентности атома кремния расходуются на образование кислородных мостиков, то образуется кремнекислородный

тетраэдр, являющийся основой для построения силикатных и алюмосиликатных минералов.

Соединения кремния в почвах преобладающей частью унаследованы от почвообразующих пород, хотя они и трансформируются в ходе почвообразования. В то же время источниками органических соединений углерода в почвах служат растительные и животные остатки. Таким образом, в почвах соединения этих двух элементов — Si и C — отражают влияние двух факторов почвообразования: почвообразующей породы и живых организмов соответственно.

Интересно подчеркнуть, что для этих двух элементов характерен наибольший диапазон колебаний их содержания в почвах. Органические соединения углерода могут составлять до 95—99% всей массы почвы в горизонтах подстилки, торфянистых и других органогенных горизонтах. В подзолистых же почвах, особенно в гор. А₂, во многих песчаных почвах содержание органического углерода не превышает десятых и даже сотых долей процента. Иными словами, органические соединения углерода (как и вообще соединения углерода) могут в почвах практически отсутствовать или составлять почти целиком массу твердых фаз почвы. Аналогичный диапазон колебаний характерен для соединений кремния. В некоторых песчаных почвах и горизонтах содержание SiO₂ приближается к 100%, тогда как в органогенных горизонтах оно может не превышать долей процента.

Взаимодействие соединений кремния и органических веществ, приводящее к образованию минералоорганических соединений или глинисто-гумусовых комплексов, составляет характерную и одну из наиболее важных черт почвообразования. Таким образом, по характеру соединений, поведению и функциям в почве эти два элемента, несмотря на их специфику, имеют довольно много общего.

Общее значение и роль соединений кремния в почвах определяется следующими основными положениями.

1. Соединения кремния в большинстве почв и горизонтов создают их материальную основу, основной костяк почвенной массы, выполняя тем самым важнейшую конституционную роль.

2. Количественное распределение кремния по почвенному профилю служит одним из важнейших показателей типа протекающих процессов, а по отношению SiO₂ : R₂O₃ или SiO₂ : Al₂O₃ различают типы кор выветривания.

3. С соединениями кремния непосредственно связаны многие важнейшие свойства почв. От содержания и состава алюмосиликатов — глинистых минералов зависят связность и липкость почв, их набухаемость, емкость катионного обмена и др. В глинистых и тяжелосуглинистых почвах даже инертный кварц может играть положительную роль, улучшая водно-воздушный режим почвы. Поэтому для многих тяжелых по механическому составу почв рекомендуется пескование как мелиоративный прием.

4. Кремний входит в состав растений и при некоторых условиях влияет на урожай. Содержание кремния в золе растений колеблется в очень широких пределах: от 0,5—2,5% в водорослях и грибах и почти до 30% в хвощах. Довольно много кремния в золе злаков — до 18—20%. Во многих организмах (особенно морских) соединения кремния выполняют скелетные функции. Кремний нужен организмам и как микроэлемент. На очень бедных доступными фосфатами почвах кремний повышает урожай некоторых культур. Опыты на Ротамстедской опытной станции показали, что добавление силиката натрия на фоне нитратных удобрений повысило урожай зерна ячменя на 3,6 ц/га

(табл. 34). На фоне K^+ и NO_3^- прибавка составила 4,4 ц/га, тогда как при внесении фосфорных удобрений прибавка урожая была минимальной. Эти опыты позволяют считать, что внесение в почву растворимых форм соединений кремниевой кислоты повышает доступность растениям фосфатов.

Т а б л и ц а 34
Влияние силиката натрия на урожай
зерна ячменя, ц/га

Удобрение (варианты)	Урожай зерна	
	без добавки силиката	с добавкой силиката
Нитраты	15,3	18,9
Нитраты + + фосфаты	23,6	24,4
Нитраты + калийные соли	16,0	20,4
Нитраты + калийные соли + фосфаты	23,1	24,9

В почвах минеральные соединения кремния представлены двумя главными группами: диоксидом SiO_2 и солями кремниевых кислот — силикатами и алюмосиликатами.

Свободный кремнезем в почвах встречается в виде кварца SiO_2 , в форме опала $SiO_2 \cdot nH_2O$, фитоцитов, представляющих собой псевдоморфозы по растительным тканям, и других образований, состоящих из кремнезема более чем на 50% (например, кремнь).

Силикаты и алюмосиликаты представлены полевыми шпатами, пироксенами, амфиболами,

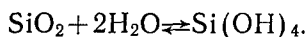
оливинами, другими акцессорными минералами, а также большой группой глинистых алюмосиликатов со слоистой структурой.

Оксиды кремния и кремниевая кислота

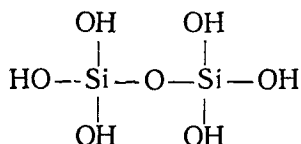
Диоксид кремния в почвах представлен различными формами, сильно варьирующими по окристаллизованности и гидратированности, а следовательно, и по растворимости. Наиболее устойчив кварц, содержание которого во фракциях песка и крупной пыли многих почв может достигать 40—90%. Но и в более тонкодисперсных фракциях доля кварца может быть значительной.

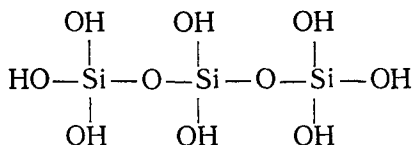
Различные формы диоксида кремния частично растворяются в почвенном растворе, но механизмы реакции и образующиеся растворенные формы окончательно не изучены. Сложность проблемы связана со способностью кремниевых кислот образовывать полимерные формы, коллоидные растворы, а также с тем, что большую роль в этих процессах играют реакции гидратации и дегидратации.

В чистой воде наиболее вероятна реакция:



Мономерные молекулы ортокремниевой кислоты H_4SiO_4 , или $Si(OH)_4$, существуют в разбавленных растворах при концентрации SiO_2 меньше 140 мг/л. В растворах с большей концентрацией SiO_2 присутствуют поликремниевые формы:





Ортокремниевая кислота относится к числу очень слабых кислот, и ее диссоциация характеризуется следующими константами:

$$pK_1 = 9,9,$$

$$pK_2 = 11,8,$$

$$pK_3 = 13,7.$$

Поэтому даже угольная кислота вытесняет кремниевую кислоту из ее солей.

Растворимость кремнезема в почвенных растворах зависит от многих факторов: степени окристаллизованности SiO_2 , величины pH, режима влажности и др. По некоторым данным, растворимость кварца в воде составляет около $2 \cdot 10^{-4}$ моль/кг, нарастая при увеличении pH. Растворимость аморфного кремнезема примерно в 10 раз выше, но она очень сильно зависит от степени гидратации и в гидратированной форме кремнекислота образует довольно устойчивые водные коллоидные растворы. В химическом анализе почв хорошо известно, что отфильтровать такую кремнекислоту можно только после ее предварительной дегидратации.

Обезвоживания кремнекислоты можно достичь ее глубоким высушиванием и прокаливанием, но при анализе почв такой прием не применяют, поскольку слишком сильное нагревание способствует образованию труднорастворимых соединений железа, загрязняющих осадок SiO_2 .

Достаточно полное обезвоживание достигается обработкой сухого остатка кремнекислоты концентрированной HCl на водяной бане. Хлористоводородная кислота образует с водой азеотропную смесь, содержащую 20,22 мас% HCl и кипящую при $108,6^\circ\text{C}$. Иными словами, при кипении такой смеси с одной молекулой HCl удаляются 8 молекул H_2O . Это способствует весьма полному удалению воды из геля кремнекислоты и резко снижает ее растворимость. Степень гидратации, или глубина обезвоживания, является одним из факторов, регулирующих растворимость и миграционную способность кремнезема в природных условиях. Поэтому миграция кремнезема повышена в гумидных областях, а в классификацию природных вод В. А. Ковда предложил ввести группу силикатных или силикатно-карбонатных вод.

Потеря растворимости при обезвоживании кремнезема является одной из причин аккумуляции SiO_2 в почвах многих аридных регионов, особенно в саваннах и пустынях.

Второй фактор, влияющий на растворимость кремнезема, — это реакция среды. В литературе часто встречаются указания о том, что в кислой среде растворимость кремнезема минимальна, а при увеличении pH (начиная с pH 8—9) растворимость кремнезема нарастает. Новые данные показывают иную картину: и в кислой и в щелочной среде растворимость кремнезема повышена. Минимум растворимости приходится на промежуточный интервал pH; границы этого интервала, по данным различных авторов, не совпадают. По некоторым данным,

растворимость в воде аморфного SiO_2 при pH 3 составляет около 40 мг/л, при pH 5 — около 110 мг/л, а при дальнейшем росте щелочности продолжает быстро нарастать, достигая 300—400 мг/л в интервале pH 10—11. В сильноокислой среде (pH 0) растворимость повышается до 100 мг/л.

Третий фактор, от которого зависит концентрация кремния в почвенных растворах, — адсорбция кремнекислоты твердыми фазами почвы.

Адсорбция кремнекислоты почвами удовлетворительно описывается уравнением Фрейндлиха:

$$y = a \cdot c^{1/n},$$

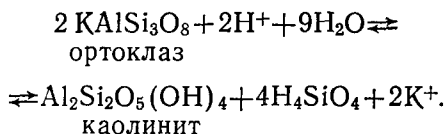
где y — количество адсорбированной кремнекислоты, C — ее концентрация в равновесном растворе, a и n — константы. При малых концентрациях SiO_2 в растворе порядка 5—25 мг/л адсорбция не наблюдается или даже концентрация кремнекислоты во взаимодействующем с почвой растворе несколько повышается. Это является следствием растворения кремнийсодержащих компонентов твердых фаз. Если концентрация SiO_2 во взаимодействующем с почвой растворе повышается, тогда растворение компонентов твердых фаз подавляется и распределение кремнекислоты между твердыми и жидкой фазами подчиняется уравнению Фрейндлиха.

Адсорбция мономерных форм кремниевой кислоты, как и растворимость, существенно зависит от pH. При увеличении pH от 3—4 до 6—6,5 адсорбция нарастает медленно, а в интервале pH 6,5—10,0 — очень быстро. Количество адсорбированной SiO_2 при изменении pH от 6,5 до 10,0 увеличивается в 2—3 раза. При дальнейшем росте pH адсорбция кремнекислоты вновь снижается.

Механизмы адсорбционных взаимодействий кремнекислоты с почвами и их зависимость от pH окончательно не выяснены. В соответствии с уравнением Гендерсона — Хассельбаха в растворе ортокремниевой кислоты равные количества H_4SiO_4 и H_3SiO_4^- будут находиться при условии $\text{pH} = \text{pK}_1 = 9,9$. В более щелочной среде будет нарастать количество анионов; при снижении pH преобладает протонированная форма H_4SiO_4 . Изменение соотношения H_4SiO_4 и H_3SiO_4^- считается одной из причин зависимости адсорбции кремнекислоты от pH. Другой причиной может быть изменение свойств поверхности адсорбента. Если в качестве адсорбированной формы кремнекислоты принять $\text{Si}(\text{OH})_4$, то механизм адсорбции можно рассматривать как координацию атомом Si двух дополнительных групп OH, расположенных на адсорбирующей поверхности почвы. Иными словами, это взаимодействие как бы отражает тенденцию кремния к 6-ной координации: $\text{Si}(\text{OH})_4 \rightarrow \text{Si}(\text{OH})_6$. В щелочной среде на поверхности твердых фаз почвы нарастает количество OH-групп (или, как иногда говорят, происходит гидроксилация), что способствует увеличению адсорбции $\text{Si}(\text{OH})_4$. Но при $\text{pH} > 10$ в растворе начинает преобладать форма H_3SiO_4^- и адсорбция снижается. Из растворов мономерных форм ортокремниевой кислоты почвы могут адсорбировать от 2—10 мг SiO_2 на 1 г почвы (при pH 6—7) и до 40—50 мг/г почвы при pH 8—10. Наиболее активно адсорбируют кремнекислоту свежесажженные гидроксиды поливалентных металлов, аллофаны; в меньшей мере поглощают SiO_2 почвы и кристаллические минералы, обогащенные железом. Не активны в этом отношении карбонаты, гумусовые вещества. В небольших размерах молекулы $\text{Si}(\text{OH})_4$ адсорбируются кварцем.

От концентрации кремнекислоты в почвенном растворе зависят многие важные процессы трансформации и синтеза минералов, в том числе выветривание полевых шпатов.

Гидролиз полевых шпатов можно представить на примере ортоклаза следующей реакцией:



Принимая активности твердых фаз (ортоклаз, каолинит) и воды равными единице, можно записать константу этой реакции в следующем виде:

$$K = \frac{[\text{H}_4\text{SiO}_4]^4 [\text{K}^+]^2}{[\text{H}^+]^2}.$$

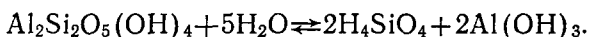
Логарифмируя, получим:

$$\lg K = 4 \lg [\text{H}_4\text{SiO}_4] + \lg \frac{[\text{K}^+]^2}{[\text{H}^+]^2},$$

или

$$pK = -\lg K = 4p[\text{H}_4\text{SiO}_4] + 2p \frac{[\text{K}^+]}{[\text{H}^+]}.$$

Эта формула выражает величину химического потенциала, определяющего устойчивость ортоклаза к выветриванию. Если при равновесии $[\text{K}^+] = [\text{H}^+]$, то устойчивость ортоклаза определяется только активностью H_4SiO_4 . Аналогично можно записать дальнейшую реакцию разложения каолинита, в результате которой образуется гиббсит:



Принимая, как и прежде, активности воды и твердых фаз равными единице, получим выражение:

$$pK = 2p[\text{H}_4\text{SiO}_4],$$

характеризующее химический потенциал устойчивости каолинита. Согласно К. Тану каолинит устойчив, если в почвенном растворе величина $p\text{H}_4\text{SiO}_4$ меньше, чем 4,73. Если тот же способ применить к гидроксиду алюминия, то гиббситовый потенциал можно выразить уравнением

$$pK = p\text{H} - 1/3p\text{Al}^{3+}.$$

По К. Тану, гиббсит устойчив в тех случаях, когда гиббситовый потенциал меньше 2,7, а активность H_4SiO_4 очень мала. Величина химических потенциалов определяет условия равновесия и области устойчивости отдельных минералов. Как следует из изложенного выше, при $p\text{H}_4\text{SiO}_4 = 4,73$ одновременно могут присутствовать каолинит и гиббсит. Увеличение потенциала вызывает распад каолинита и образование гиббсита. Если $p\text{H}_4\text{SiO}_4$ становится меньше 4,73, то устойчив каолинит; в тех случаях, когда в почве присутствует гиббсит, а $p\text{H}_4\text{SiO}_4$ становится ниже 4,73, то происходит синтез каолинита.

Процессы высвобождения кремниевой кислоты из почвенных силикатов называют *десиликацией*. Свободная кремнекислота может осаждаться с гидроксидами алюминия, образуя аллофаны. В условиях промывного режима происходит выщелачивание кремнекислоты. Наиболее интенсивно процесс десиликации протекает в почвах влажных.

тропиков при образовании латеритов и ферралитных почв. При латеритизации и ферраллитизации в профиле почв накапливаются устойчивые продукты выветривания, такие как гиббсит.

Алюмосиликаты

Минералы крупных фракций, пыли и особенно илистой фракции в значительной мере представлены алюмосиликатами. Основу кристаллической решетки всех силикатов составляют кремнекислородные тетраэдры — $[\text{SiO}_4]^{4-}$. По характеру взаимного расположения и сочленения тетраэдров различают 6 типов силикатов: островные, кольцевые, цепочечные, ленточные, слоистые (слоевые) и каркасные.

В почвах минералы с различной структурой довольно четко распределяются по гранулометрическим фракциям. Основу песчаных и крупнопылеватых фракций составляют практически все группы минералов, кроме слоистых. Это полевые шпаты, амфиболы, оливин, эпидот и т. п. Эти минералы крупных фракций имеют небольшую удельную поверхность и очень мало влияют (или совсем не влияют) на такие свойства почв, как емкость катионного обмена, потенциальная кислотность, буферность.

В илистых и коллоидных фракциях почв преобладают *слоистые силикаты* различных групп. Слоистые силикаты называют также листовыми. Эти минералы обладают многими важными свойствами, придающими почве высокую емкость катионного обмена, набухаемость, липкость, и их часто рассматривают как собственно *глинистые минералы*. Наибольшее значение имеют следующие группы слоистых силикатов: монтмориллониты (сметиты), каолиниты, слюды и гидрослюды, хлориты, вермикулиты и смешанослойные минералы.

Все важнейшие группы глинистых минералов образованы слоями кремнекислородных тетраэдров и алюмогидроксильных октаэдров (или октаэдров другого состава) (рис. 22).

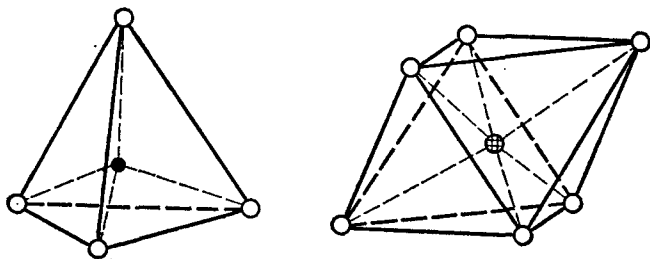


Рис. 22. Кремнекислородный тетраэдр (слева) и алюмогидроксильный октаэдр (справа)

В центре кремнекислородного тетраэдра расположен ион Si^{4+} , а в вершинах тетраэдра находятся ионы кислорода. Таким образом, заряд ионов кислорода только наполовину компенсирован зарядом Si^{4+} , и поэтому формулу тетраэдра можно записать как $[\text{SiO}_4]^{4-}$. За счет избытка заряда ионы кислорода связываются с другим ионом кремния или металла. Связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ очень прочные (их называют силиконовыми), и посредством этих связей тетраэдры $[\text{SiO}_4]^{4-}$ объединяются в цепочку или гексагональную сетку. Фрагмент такой сетки показан на рис. 23. Как видно из рисунка, шесть ионов Si^{4+} образуют с помощью ионов O^{2-} гексагональные кольца. Каждый ион кремния

принадлежит сразу трем таким кольцам, т. е. на одно кольцо формально приходится $6\text{Si}/3$ или два иона кремния. Ионы кислорода, совмещенные на рис. 23 с ионами кремния (совпадают их проекции на плоскость рисунка) и находящиеся в вершинах тетраэдров, также формально принадлежат трем кольцам, и на одно кольцо приходится тогда $6\text{O}^-/3$ таких ионов. Знак минус показывает, что заряд этого иона кислорода не компенсирован соседними тетраэдрами. Наконец, остальные ионы кислорода принадлежат двум соседним кольцам и на одно кольцо приходится $6\text{O}/2=3\text{O}$. Таким образом, общая формула каждого гексагонального кольца может быть записана так:

$$\frac{6\text{Si}}{3} + \frac{6\text{O}}{2} + \frac{(6\text{O}^-)}{3} = \\ = (\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}.$$

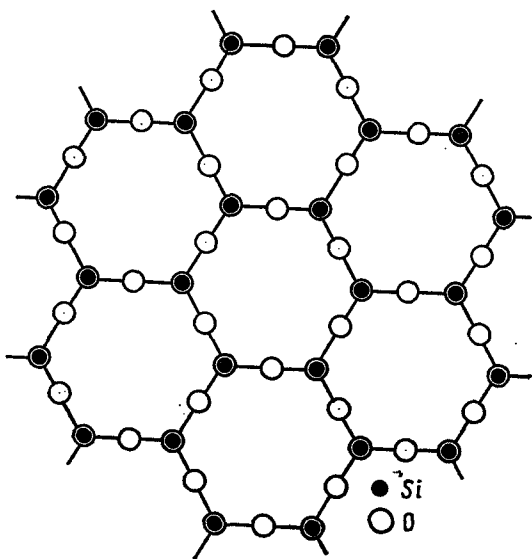


Рис. 23. Гексагональная сетка (лист) кремнекислородных тетраэдров

Некомпенсированные заряды гексагональной сетки тетраэдров компенсируются за счет связи с ионами Al^{3+} , находящимися в октаэдрической координации. В центре октаэдров вместо Al^{3+} могут быть также ионы Mg^{2+} или Fe^{2+} . Октаэдры, как и тетраэдры, образуют двумерную гексагональную сетку.

Закономерное сочетание тетраэдрических и октаэдрических сеток формирует кристаллическую решетку глинистых минералов, и по соотношению тетраэдрических и октаэдрических слоев различают группы минералов. Так, в каолините на один октаэдрический слой приходится один тетраэдрический; эти два слоя образуют *пакет*. Такой тип кристаллической решетки называют *двухслойным* (двухэтажным) и обозначают 1:1 (по числу слоев). Пакеты наслаиваются один на другой, формируя кристалл минерала. Пространства между пакетами называют *межпакетными промежутками*, а расстояние между одинаковыми (и повторяющимися) слоями атомов — *межплоскостными расстояниями*. Межплоскостные расстояния включают толщину пакета и межпакетный промежуток. Они являются важнейшими диагностическими признаками глинистых минералов и используются при определении минералогического состава почв рентгеноструктурным методом.

По характеру кристаллической решетки различают минералы типа 1:1 (каолинит, галлуазит), 2:1 (монтмориллонит, слюды), 2:1:1 (хлориты).

Каолинит. В группу каолинита входят минералы: каолинит, диккит, накрит и галлуазит. Собственно каолинит имеет формулу $\text{Al}_4(\text{OH})_8[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ и представлен пакетом из октаэдрического и тетраэдрического слоев. Элементарная ячейка каолинита не симметрична, поскольку одна сторона пакета представлена октаэдрами, а другая —

тетраэдрами. Соответственно одна поверхность пакета образована кислородными атомами, а другая — гидроксильными группами. Между пакетами образуется довольно прочная водородная связь, препятствующая увеличению межпакетных промежутков. Межплоскостное расстояние стабильно и равно 7,14 Å (рис. 24).

Каолинит не набухает вследствие прочных водородных связей между пакетами. Удельная поверхность его невелика и обычно находится в пределах от 5—7 до 25—30 м²/г. Емкость катионного обмена соответственно мала и обычно не превышает 10 мг·экв/100 г.

Поскольку в пакетах каолинита имеются расположенные на поверхности гидроксильные группы, то для него характерен отрицатель-

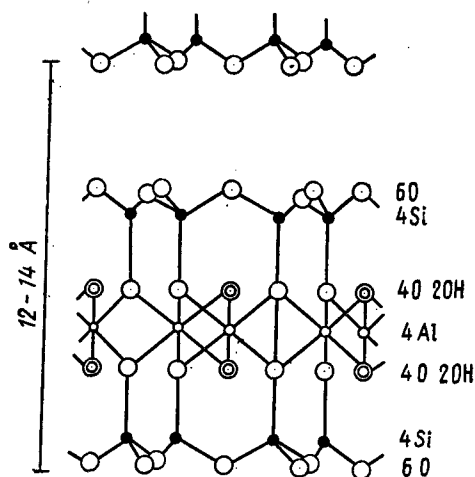
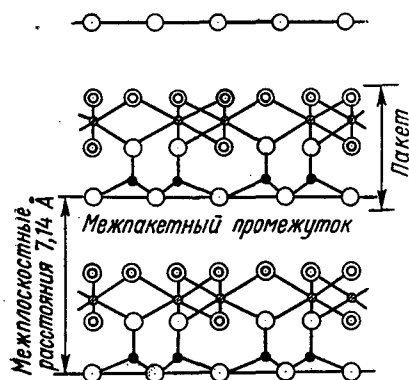


Рис. 24. Схема структуры каолинита

Рис. 25. Схема структуры монтмориллонита

ный заряд. Величина заряда непостоянна и зависит от pH среды; при увеличении pH нарастает диссоциация поверхностных групп OH и отрицательный заряд увеличивается.

Монтмориллонит. Минералы группы монтмориллонита — это трехслойные алюмосиликаты с решеткой типа 2 : 1, т. е. они содержат два слоя (две сетки) кремнекислородных тетраэдров, между которыми расположен октаэдрический слой (рис. 25). Минералы этой группы называют также *сметитами*. В зависимости от характера изоморфного замещения и локализации зарядов различают собственно монтмориллонит, бейделлит и нонтронит. Последний отличается высокой степенью изоморфного замещения Al^{3+} на Fe^{3+} . Кроме перечисленных минералов в группу монтмориллонита входят также сапонит, гекторит, соконит и множество разновидностей. Глинистые породы с высоким содержанием монтмориллонита называют бентонитами.

Общая формула минералов группы монтмориллонита может быть записана как $(Ca, Mg, Na...) (Al, Mg)_2(OH)_2[(Si, Al)_4O_{10}] \cdot nH_2O$. Тетраэдрический слой, как указывалось выше, может быть выражен формулой Si_2O_5 или Si_4O_{10} ; в формуле монтмориллонита этот слой записан как $(Si, Al)_4O_{10}$. Это показывает, что часть Si может быть замещена на Al, что характерно для бейделлита. В круглых скобках формулы показаны Al и Mg, находящиеся в центрах октаэдров, а две группы OH находятся в вершинах октаэдров. Катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+} (и дру-

гие) являются обменными катионами, компенсирующими отрицательный заряд ячейки. Молекулы H_2O , показанные в формуле, находятся в межпакетных промежутках.

В отличие от каолинита пакет монтмориллонита построен симметрично; пакеты обращены друг к другу слоями кислородных атомов. Поэтому здесь не возникают межпакетные водородные связи, как в каолините, а невысокий отрицательный заряд компенсируется расположенными в межпакетных промежутках катионами. Взаимодействие между пакетами слабое, и в межпакетные промежутки легко проникает вода, вызывая набухание минерала. Кроме воды в межпакетные промежутки могут проникать и органические соединения. Высказывались, в частности, предположения, что в межпакетные промежутки монтмориллонита могут проникать гуминовые кислоты и фульвокислоты, закрепляясь там и образуя своеобразную форму глинисто-гумусовых веществ.

Межплоскостные расстояния монтмориллонита зависят от степени его гидратации или насыщения органическими молекулами. Высушенный при 105°C монтмориллонит имеет межплоскостное расстояние около 10 \AA . В воздушно-сухом состоянии, когда монтмориллонит содержит некоторое количество межпакетной воды, величина межплоскостного расстояния составляет от $12,4$ до 14 \AA . После насыщения глицерином или этиленгликолем это расстояние увеличивается до 17 \AA .

Изменение межплоскостного расстояния в результате сольватации используется для диагностики монтмориллонитовых минералов.

Свойства монтмориллонита существенно отличны от свойств каолинита. Для монтмориллонита характерна высокая удельная поверхность — $400\text{--}800 \text{ м}^2/\text{г}$, высокая емкость катионного обмена, достигающая $100 \text{ мг-экв}/100 \text{ г}$ и даже выше; при набухании объем монтмориллонита увеличивается в $1,5\text{--}2,5$ раза.

Слюды и гидрослюды. Эти минералы также имеют кристаллическую решетку типа $2:1$, но для них характерен высокий отрицательный заряд, возникающий в тетраэдрическом слое за счет замещения Si^{4+} на Al^{3+} .

Тетраэдрические слои двух смежных пакетов в слюдах расположены так, что гексагональные кольца двух сеток совмещены, образуя гексагональные пустоты, радиус которых близок к радиусу иона K^+ . В этих пустотах расположены ионы K^+ , компенсирующие отрицательный заряд пакета. В результате между пакетами возникает весьма прочная связь, и поэтому слюды отличаются низкой набухаемостью и низкой емкостью поглощения катионов.

Собственно слюды относят часто к первичным минералам. Кроме них в почвах присутствуют иллиты (или гидрослюды), которые некоторые авторы относят к вторичным минералам и называют почвенными слюдами. В литературе можно встретить и такие случаи, когда термин «иллит» относят только к минералам тонкодисперсных фракций, а термин «гидрослюды» употребляют применительно к крупным фракциям.

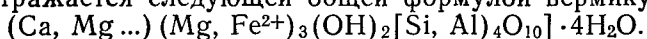
Иллиты отличаются от мусковита меньшим содержанием K^+ и более высоким количеством SiO_2 . У иллитов более низкий заряд элементарной ячейки, и решетка у них более подвижна.

Слюды и гидрослюды являются главным источником калия в почвах. Теоретическое содержание K^+ в слюдах равно $9\text{--}10\%$, в иллитах оно составляет 7% , а в иллитовых глинах — $5\text{--}8\%$.

Вермикулиты. Эта группа минералов, как и иллиты, образует слюдоподобные слои; они относятся к трехслойным силикатам с типом решетки $2:1$. Заряд элементарной ячейки вермикулитов меньше, чем

у слюд и иллитов, но больше, чем в монтмориллонитах. Поэтому по свойствам они занимают промежуточное положение между слюдами и монтмориллонитом.

Вермикулиты являются магниевыми алюмосиликатами, причем магний занимает в них октаэдрические позиции. В октаэдрах Mg^{2+} может быть замещен на Fe^{2+} , а в тетраэдрах часть Si^{4+} замещена на Al^{3+} . Это отражается следующей общей формулой вермикулитов:



Название группы происходит от латинского *vermicularis*, что означает червеобразный. Это название возникло потому, что при нагревании минерал увеличивается в объеме в 20—30 раз, причем его частички удлиняются, червеобразно изгибаются и скручиваются.

Хлориты. Эта обширная группа минералов с решеткой типа 2:1:1. В хлоритах трехслойные пакеты 2:1, подобные слюдам, чередуются с добавочным октаэдрическим слоем. Добавочный слой октаэдров может быть представлен бруситовым слоем $Mg(OH)_2$, однако изоморфные замещения весьма разнообразны. Собственно хлориты приурочены преимущественно к крупным — пылеватым и песчаным — гранулометрическим фракциям. Они практически не набухают и имеют небольшую емкость катионного обмена.

Многие авторы выделяют группу почвенных хлоритов. В отличие от собственно хлоритов добавочный октаэдрический слой в них не сплошной, а представлен отдельными островками или фрагментами. Такую структуру можно считать переходной от 2:1 к 2:1:1.

Смешанослойные минералы. Обширную, но очень плохо изученную группу составляют минералы, структура которых сложена не однотипными пакетами, а пакетами, принадлежащими различным индивидуальным минералам. Чередование пакетов может быть упорядоченным, когда определенный набор и последовательность пакетов повторяются периодически; возможно и неупорядоченное чередование пакетов, когда последние расположены в случайной последовательности. Диагностика смешанослойных минералов довольно сложна.

Методы определения минералогического состава тонкодисперсных фракций почв

Основным методом определения состава и содержания глинистых минералов в почвах является рентгеноструктурный анализ. Кроме того, используют методы термического анализа, инфракрасной спектроскопии, электронной микроскопии. Иногда прибегают к специальным приемам, используя, например, мессбауэровскую спектроскопию.

Рентгеновский анализ (дифрактометрия). В основе метода лежит явление дифракции (отражения) рентгеновских лучей при прохождении их через изучаемый объект. Метод используется, как правило, для исследования кристаллических объектов, хотя некоторые модификации метода позволяют получить информацию о строении некристаллических (аморфных) веществ.

В кристаллических решетках атомы, молекулы и ионы располагаются упорядоченно. В рассмотренной выше структуре каолинита (см. рис. 24) ионы кислорода кремнекислородных тетраэдров образуют плоскость, перпендикулярную плоскости рисунка. Такую же плоскость они образуют в начале следующего пакета и т. д. Иными словами, в кристалле каолинита можно провести несколько однотипных плоскостей, расположенных на одном и том же расстоянии друг от друга. В данном случае это расстояние равно 7,14 Å. Кроме этих плоскостей

можно провести и другие, проходящие через правильно чередующиеся совокупности атомов. При прохождении рентгеновских лучей через кристаллическую решетку происходит их дифракция на атомах, образующих плоскости. В результате рентгеновский луч отражается от всех параллельно расположенных атомных плоскостей. Отраженные от разных плоскостей лучи образуют параллельный поток лучей, интенсивность которого обусловлена свойствами самого луча и свойствами кристалла. На рис. 26 показано, что луч CDL , отраженный от плоскости NN' , проходит больший путь, чем луч ABL , отраженный от плоскости MM' . Разность хода лучей равна, очевидно, сумме отрезков $ED + BD$, если BE — перпендикуляр к направлению луча CD . Расстояние между NN' и MM' равно межплоскостному расстоянию и обозначено буквой d .

Если в точке B оба отраженных луча совпадают по фазе, то амплитуда колебаний увеличивается, возникает интерференционный макси-

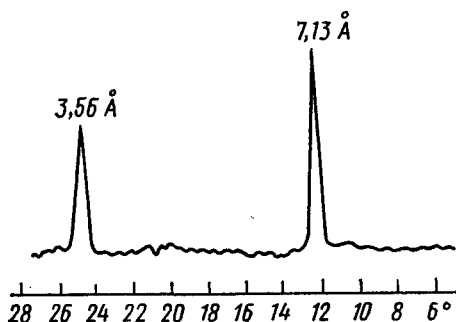
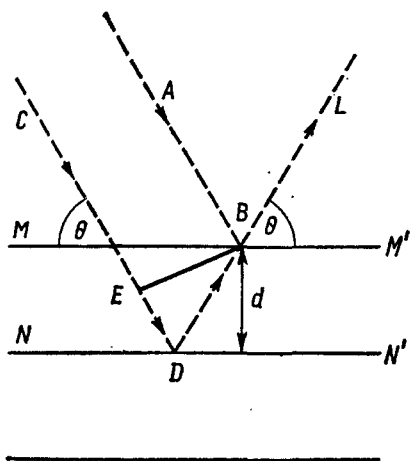


Рис. 26. Отражение рентгеновских лучей от параллельных плоскостей кристалла

Рис. 27. Дифрактограмма каолинита

мум. Условие, при котором интенсивность отраженного луча максимальна, известно как *закон Брэгга — Вульфа* и выводится из простых геометрических соотношений. Для этого разность хода лучей нужно выразить через величину межплоскостного расстояния d и угол скольжения θ . Отрезок $BD = \frac{d}{\sin \theta}$; отрезок ED можно найти через длину отрезка BD :

$$ED = BD \cdot \cos(180^\circ - 2\theta) = -BD \cos 2\theta = -\frac{d}{\sin \theta} \cos 2\theta.$$

Отсюда

$$ED + BD = \frac{d}{\sin \theta} - \frac{d}{\sin \theta} \cos 2\theta = \frac{d}{\sin \theta} (1 - \cos 2\theta).$$

Но так как $(1 - \cos 2\theta) = 2\sin^2 \theta$, то

$$ED + BD = \frac{d}{\sin \theta} \cdot 2\sin^2 \theta = 2d \sin \theta.$$

Согласно условию, максимальная интенсивность отраженного луча возникает тогда, когда разность хода равна целому числу длин волн $n\lambda$, т. е.

$$n\lambda = 2d\sin\theta,$$

где n — целое число. Это выражение называют уравнением (или условием) Брэгга — Вульфа.

Если используется монохроматическое рентгеновское излучение с точно известной длиной волны λ , то величине искомого межплоскостного расстояния можно найти по формуле:

$$\frac{d}{n} = \frac{\lambda}{2\sin\theta},$$

где θ — тот угол, при котором достигается максимальная интенсивность отраженного луча.

В почвенных исследованиях рентгеновским методом изучают минералогический состав тонкодисперсных фракций, обычно это частицы с эффективным диаметром меньше 0,001 мм. Изучить дифракцию рентгеновских лучей на единичном кристалле такого размера очень трудно, да и расчленять совокупность частиц, образующих фракции, нецелесообразно. Поэтому минералы тонкодисперсных фракций изучают методом Дебая — Шерера, который был специально разработан для порошкообразных объектов. Сущность метода заключается в том, что для анализа берут не отдельный кристалл, а пробу почвы (или тонкодисперсной фракции), содержащую совокупность всех присутствующих в этой почве частиц и минералов. В такой пробе кристаллы расположены неупорядоченно и всегда найдутся кристаллы, ориентированные таким образом, что они будут удовлетворять условию Брэгга — Вульфа. Для проведения анализа порошкообразную пробу почвы (фракции) помещают на пути монохроматического рентгеновского луча, а затем измеряют интенсивность излучения, отраженного под различными углами. На дифрактометрах типа ДРОН-2 интенсивность отражения автоматически записывается на диаграммной ленте в координатах: угол скольжения рентгеновского луча — интенсивность отражения (рис. 27). Затем на записанной дифрактограмме находят максимумы отражений и вычисляют межплоскостные расстояния для каждого из максимумов.

Описанный метод позволяет найти серию отражений нескольких порядков от одной и той же совокупности плоскостей, или величины d/n . Если $n=1$, найденная величина характеризует отражение первого порядка, при $n=2$ получают отражение второго порядка и т. д. Это показано на рис. 27 для каолинита, где максимум, соответствующий 7,13 Å, является отражением первого порядка, максимум при 3,56 Å — отражение второго порядка.

Набор полученных отражений используется для диагностики минералов, присутствующих в пробе почвы или ее гранулометрической фракции. Диагностика не всегда оказывается простым делом, потому что отражения, обусловленные разными минералами, могут совпадать. Чтобы повысить надежность определения минералогического состава, пробы тонкодисперсных фракций почв подвергают специальной обработке: удаляют неокристаллизованные полутонные окислы, разрушают органические вещества, поглощающий комплекс насыщают ионами Mg^{2+} . Кроме этого, прибегают и к специальной обработке; в частности, образцы перед съемкой рентгенограмм насыщают глицерином, прокалывают при 500—550°C, насыщают ионами калия.

Рентгенографическая диагностика минералов (по Горбунову, 1978)

Минералы, соотношение и количество слоев, характер заполнения октаэдров, набухание	Межплоскостные расстояния, Å			Другие признаки
	исходный препарат	насыщенный глицирином или этиленгликолем	прокаленный до 550°	
Каолинитовая группа				
Каолинит 1:1 диоктаэдрический не набухает	7,15 3,58 3,38 1,79 1,48	не изменяется	исчезает	отражения 7,15 и 3,58 у каолинита сильные, четкие, у галлуазитов — слабые, широкие
	7,6 3,8 2,51 1,48	увеличивается до 10 Å	исчезает	
Галлуазит дегидратированный 1:1, диоктаэдрический, набухает	10,0 5,0 3,33 1,48	увеличивается мало	исчезает	сильно дегидратированные галлуазиты не реагируют на глицирин
Галлуазит гидратированный 1:1, диоктаэдрический, мало набухает				от нагревания до 100—110° С состояние 10,0 сокращается до 7,4—7,6 Å
Группа слюд и гидрослюды				
Мусковит 2:1, диоктаэдрический, не набухает	9,98 4,98 3,33 2,49 1,48—1,51	не изменяется	не изменяется	отражения 9,98 и 3,33 сильные; слюды дают больше четких рефлексов, чем гидрослюды
	10,0—10,2 5,0 3,33 2,49 1,48—1,51	не изменяется	не изменяется	
Гидрослюда диоктаэдрическая 2:1 (иллит), не набухает				K ₂ O в слюдах 10—12%, в гидрослюдах 5—7%; MgO в диоктаэдрических слюдах и гидрослюдах 4—6% триоктаэдрических 10%

Минералы, соотношение и количество слоев, характер заполнения октаэдров, набухание	Межплоскостные расстояния, Å			Другие признаки
	исходный препарат	насыщенный глицирином или этиленгликолем	прокаленный до 550°	
Монтмориллонитовая группа				
Монтмориллонит 2 : 1, диоктаэдрический, набухает	14,0 7,0 4,7 3,5	увеличивается до 17,8 Å	сокращается до 10 Å	отражение 14,0 — широкая и сильная линия
Бейделит	1,48—1,51 аналогично монтмориллониту	увеличивается до 17,0 Å	аналогично монтмориллониту	сокращается до 10 Å
Вермикулитовая группа				
Вермикулит диоктаэдрический 2 : 1, набухает мало	14,0 7,0 4,7 3,5 1,48—1,51	не изменяется	сокращается до 10 Å	14,0 — самое интенсивное отражение
Вермикулит триоктаэдрический 2 : 1, набухает мало	то же	не изменяется	сокращается до 10 Å	
Хлоритовая группа				
Хлориты, 2 : 2, ди-триоктаэдрические и переходные, не набухают	14,2 7,1 4,74 3,54 1,53	не изменяется	не изменяется, но у некоторых хлоритов при 550° базальные отражения пропадают, и их следует нагревать до 400—500°; при этом 14,2 усиливается, а 7,1 — исчезает	у магневых хлоритов отражения 14,2—3,54 сильные и четкие; у железистых сильны лишь отражения четных порядков $K_2O < 1\%$

Минералы, соотношение и количество слоев, характер заполнения октаэдров, набухание	Межслойные расстояния, Å			Другие признаки
	исходный препарат	насыщенный глицирином или этиленгликолем	прокаленный до 550°	
Почвенные хлориты	14,4 7,1 4,74 3,54	не изменяется	сокращается до 10 Å	сокращается до 10 Å
Смешаннослойные глинистые минералы				
серия целочисленных отражений				
серия нецелочисленных отражений				
Неглинистые минералы				
Аллофаны аморфные	отсутствуют	не изменяется	острота отражений возрастает	не изменяется
Гетит	4,18 2,69 2,45 1,65 4,82 2,41 1,45 4,26 3,34 1,81 1,53 1,37 3,04 2,28 7,56 4,25 3,05 2,39 2,19 1,30	не изменяется	острота отражений возрастает	не изменяется
Гибсит		не изменяется	острота отражений возрастает	не изменяется
Кварц		не изменяется	при 575° С α-кварц переходит в β-кварц; реакция обратима	не изменяется
Кальцит		не изменяется	острота отражений возрастает	не изменяется
Гипс		не изменяется	острота отражений возрастает	не изменяется
Доломит		не изменяется	острота отражений возрастает	не изменяется

смесь или соединение SiO_2 и Al_2O_3 в разных соотношениях

Совокупность межплоскостных расстояний, найденных для подготовленных различными способами проб, позволяет надежно диагностировать все основные минералы. Для расшифровки рентгенограмм используются специальные таблицы, одна из которых приведена выше (табл. 35).

Рентгеновский метод применяют не только для качественной диагностики, но и для количественного определения минералов в тонкодисперсных фракциях. Для расчета количественного содержания отдельных минералов в смеси используют относительные высоты максимумов или занимаемые ими площади на дифрактограммах.

Термический анализ. Методы термического анализа основаны на закономерностях фазовых превращений, происходящих при нагревании или охлаждении вещества. Фазовые превращения, происходящие при нагревании почв или проб почвенных коллоидов, включают потерю гигроскопической и конституционной воды, полиморфные превращения минералов, плавление, окисление органических веществ и т. д. Эти превращения сопровождаются или поглощением тепла (*эндотермический эффект*), или выделением тепла (*экзотермический эффект*). Одновременно может происходить потеря массы, например вследствие окисления органического вещества и улетучивания CO_2 ; характерно испарение воды, разложение карбонатов: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$.

Экзотермические и эндотермические реакции, потеря массы происходят в строго определенных температурных интервалах. Регистрируя происходящие при нагревании эффекты, получают так называемые термограммы, по набору и характеру эффектов на которых определяют минералогический состав образца. В отличие от рентгеновского анализа, методами термографии можно изучать как хорошо окристаллизованные, так и аморфные минералы.

В зависимости от характера измеряемых показателей различают несколько видов термического анализа, среди которых главное значение имеют дифференциальный термический анализ (ДТА) и термовесовой анализ (ТВ). При дифференциальном термическом анализе измеряют разность температур между испытуемым веществом и эталоном. Если температура испытуемого вещества становится выше температуры эталона, это говорит об экзотермическом эффекте. При эндотермическом анализе соотношение меняется на обратное. Результаты выражают графически (рис. 28) в координатах: разность температур

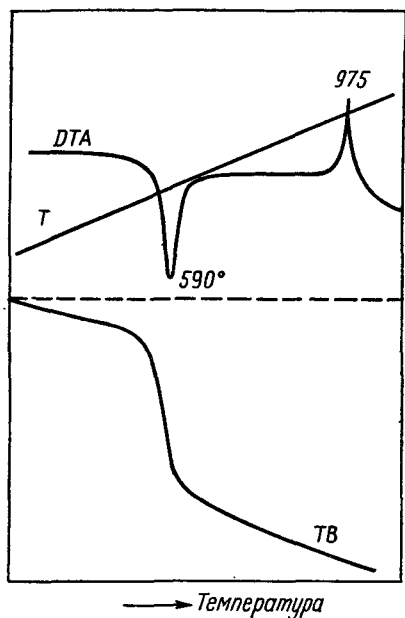
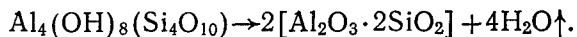


Рис. 28. Термограмма каолинита

(ΔT) — температура (T) или время (t), поскольку при постоянной скорости нагревания температура эталона прямопропорциональна времени нагревания. Кривые потери массы (термовесовой анализ) служат важнейшим дополнительным диагностическим признаком и могут быть использованы для количественного определения некоторых минералов. При термовесовом анализе результаты записывают иногда в форме

первой производной изменения массы по времени; соответствующая кривая ДТВ по форме аналогична ДТА (см. рис. 28).

Показанная на рис. 28 термограмма каолинита характеризуется двумя эффектами на кривой ДТА и одним эффектом на кривой ТВ. Эндотермический эффект при 590° сопровождается значительной потерей веса. При этой температуре происходит дегидратация за счет потери конституционных групп OH:



При дальнейшем нагревании около 970—980° происходит экзотермическая реакция, которая объясняется образованием нового минерала — муллита.

Определение минералогического состава почв методами термического анализа имеет существенные ограничения, поскольку тонкодисперсная фракция почв представляет собой смесь минералов, многие из которых характеризуются сходными термическими эффектами. Различить такие минералы по термограммам бывает нелегко (или даже невозможно), поэтому минералогический состав почв желательно изучать двумя (или более) независимыми методами. Важнейшие термические эффекты почвенных минералов приведены в табл. 36.

Инфракрасная спектрофотометрия почвенных минералов. В последние десятилетия методы инфракрасной спектрометрии (ИКС) все шире используются в почвоведении и во многих других областях науки и техники. Этому способствует как совершенствование аппаратуры и техники исследования, так и возможности самого метода, дающего особенно ценные результаты при изучении органических компонентов почвы, гумусовых веществ, их генезиса, структуры и механизмов взаимодействия с минеральной частью почвы.

Оценивая метод ИКС необходимо сказать, что большинство методов химических исследований связано с более или менее сильным воздействием на почвенные объекты, а значит, с их разрушением. Метод ИКС позволяет работать с почвой и ее компонентами без применения каких-либо химических операций, т. е. без нарушения ее естественного состояния, и исследовать любые фазы почвы — от твердой до газообразной.

Эта особенность метода имеет исключительно важное значение, поскольку анализ вещества без его разрушения позволяет получить прямые сведения о его строении и свойствах, тогда как в других методах выводы о строении приходится делать на основании косвенных данных. В этом отношении метод ИКС близок к рентгеноструктурному анализу, но в отличие от него позволяет изучать не только кристаллические, но и аморфные вещества. Метод ИКС требует для проведения анализа малых количеств вещества (обычно не более 0,5—2 мг).

Инфракрасная спектрометрия позволяет установить присутствие в исследуемом объекте важнейших групп атомов (радикалов) и типов связей, сделать выводы о строении скелета молекул, о характерных функциональных группах.

В почвоведении метод ИКС чаще использовался для изучения органических веществ почвы. Гораздо реже он применяется для изучения минеральных составляющих почвы, хотя исследования показали применимость метода и для изучения минеральных компонентов почвы.

Метод ИКС основан на взаимодействии вещества с электромагнитными колебаниями в инфракрасном диапазоне длин волн от 0,75 до 100 мкм. Обычно используют узкий участок спектра от 2,5 до 15 мкм. Все минералы тонкодисперсных фракций почв обладают способностью по-

Температуры важнейших экзотермических (экз) и эндотермических (энд) эффектов почвенных минералов

Минерал	Температуры фазовых превращений, °C
Оксиды и силикаты	
Аллофан $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	170 (энд), 920—1000 (экз)
Анальцим $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	460 (энд)
Бейделлит $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	100 (энд), 550 (энд), 940 (экз)
Бёмит $\gamma\text{-AlOOH}$	600 (энд)
Биотит $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH}, \text{F})_2$	1100 (энд)
Браунит Mn_2O_3	910—1000 (превращение в Mn_2O_4)
Брусит $\text{Mg}(\text{OH})_2$	405—410 (энд)
Вермикулит	120—170 (энд), 270 (энд), 860 (энд)
$\text{Ca}, \text{Mg}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3(\text{OH})_2[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	
Галлуазит $\text{Al}_4(\text{OH})_8[\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	100—120 (энд), 560 (энд), 950 (экз)
Гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	675 (энд)
Гетит $\alpha\text{-FeOOH}$	300—360 (энд)
Гиббсит $\text{Al}(\text{OH})_3$	270—290 (энд)
Диаспор $\alpha\text{-AlOOH}$	580—590 (энд)
Каолинит $\text{Al}_4(\text{OH})_8[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$	550—600 (энд), 960—980 (экз)
Кварц SiO_2	575 (энд)
Монтмориллонит	120—140 (энд), 650 (энд), 830 (энд)
$\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na} \dots (\text{Al}, \text{Mg})_2(\text{OH})_2[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	
Нонтронит	100—120 (энд), 560 (энд), 750 (экз)
$\text{Fe}_2(\text{OH})_2[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	940 (экз)
Опал $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	100 (энд), 900 (экз)
Пиррофиллит $\text{Al}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$	740 (энд)
Минералы-соли	
Ангидрит CaSO_4	1190 (энд)
Арагонит CaCO_3	450 (энд), 900 (энд, диссоциация)
Астраханит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	150 (энд), 195 (энд), 620 (энд), 670 (энд)
Галит NaCl	810 (энд)
Гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	150 (энд), 180 (энд), 1180 (энд)
Глауберит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$	540 (энд), 890 (энд)
Доломит $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$	740 (энд), 930 (энд)
Кальцит CaCO_3	940 (энд)
Сильвин KCl	770 (энд)
Тенардит Na_2SO_4	270 (энд), 884 (энд)

глощать электромагнитные колебания в указанном интервале длин волн, образуя характерные спектры. По набору полос в спектре и их интенсивности можно идентифицировать не только многие силикаты, но также карбонаты, сульфаты и другие минералы.

Для качественной характеристики ИК-спектра пользуются или длиной волны λ , которая выражается в микрометрах, $1 \text{ мкм} = 10^{-6} \text{ м}$, или волновым числом $\bar{\nu}$, выражаемым в обратных сантиметрах (см^{-1}). Волновое число показывает, число волн, укладывающихся на протяжении 1 см. Соотношение между λ и $\bar{\nu}$ выражается уравнением

$$\lambda = \frac{1000}{\bar{\nu}}.$$

Для количественной характеристики пользуются величинами пропускания, поглощения или оптической плотности. Пропускание T равно отношению потока излучения, прошедшего через излучаемое вещество I , к величине исходного потока I_0 ; $T = \frac{I}{I_0}$, или в процентах $T =$

$= \frac{I}{I_0} \cdot 100\%$. Поглощение соответственно выражается величиной $\frac{I_0 - I}{I_0}$, оптическая плотность D равна отрицательному логарифму пропускания:

$$D = -\lg \frac{I}{I_0} = \lg \frac{I_0}{I}.$$

ИК-спектры изображают в виде графика, откладывая по оси ординат пропускание, поглощение или оптическую плотность, а по оси абсцисс — частоту колебаний, длину волны или волновые числа. Чаще всего используют пропускание в процентах и волновые числа в см^{-1} . Внешний вид спектра зависит от характера вещества, его чистоты и агрегатного состояния.

Почвы в целом, глинистые минералы дают спектры, состоящие из набора широких полос, и различать в них колебания отдельных атомных групп довольно сложно. Кроме того, многие минералы обладают близко расположенными полосами поглощения в ИК-спектрах, что затрудняет, как и при использовании других методов, их идентификацию.

В инфракрасных спектрах минералов выделяются три важнейших интервала: область от 4000 до 3000 см^{-1} , интервал между 1800 и 800 см^{-1} и поглощение в области 700—400 см^{-1} .

Полосы поглощения около 3700—3400 см^{-1} обусловлены молекулами адсорбированной или гидратной воды, а также гидроксильными группами октаэдров. В спектрах индивидуальных минералов полосы ОН-группы довольно характерны, причем удается даже различать ОН-группы, находящиеся в неодинаковом окружении. Но почвы и их тонкодисперсные фракции содержат большой набор минералов и поэтому отдельные полосы различных по положению ОН-групп сливаются в общую составную полосу, на которую накладывается широкая полоса адсорбированной воды.

Полосы поглощения, обусловленные адсорбированной водой, наблюдаются также около 1600 см^{-1} ; особенно интенсивны эти полосы у набухающих минералов группы монтмориллонита.

Наиболее сильные полосы у всех силикатов обнаруживаются около 1000 см^{-1} . Эти полосы обусловлены валентными колебаниями связей Si—O или —O—Si—O—, и они несколько различаются по частоте и интенсивности для отдельных минералов. Так, у кварца это двойная полоса с максимумами около 1150—1170 и 1090 см^{-1} . Для каолинита характерны максимумы при 1090, 1030 и 1010 см^{-1} (рис. 29), а для монтмориллонита — около 1050 и 1015 см^{-1} . Около 900 см^{-1} проявляются полосы поглощения связей H—O—Al (или вообще H—O—X³⁺). Так, у каолинита — это дублет при 910—935 см^{-1} . В области 600—400 см^{-1} проявляются деформационные колебания —Si—O— и Si—O—Al. Кварц сравнительно легко идентифицируется по дублету 770—795 см^{-1} .

Характерным поглощением обладают многие соли. Карбонаты имеют очень интенсивные полосы при 1450—1410 и 880—850 см^{-1} ; ион NO₃[−] поглощает при 1410—1340 и 860—800 см^{-1} , сульфаты — при 1130—1080 и 680—610 см^{-1} . Практически не поглощают электромагнитные колебания и не дают полос поглощения в обсуждаемой области спектра хлориды и вообще галогениды.

На рис. 30 приведен ИК-спектр смеси минералов, часто встречающихся в почвах. Полосы поглощения средней интенсивности при 695 см^{-1} и более сильные при 775 и 795 см^{-1} свидетельствуют о наличии в образце кварца. Это подтверждается сильной полосой поглоще-

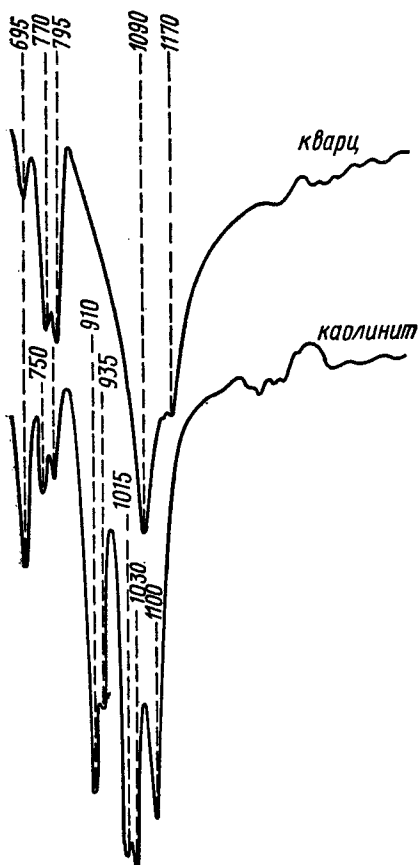


Рис. 29. Инфракрасные спектры кварца и каолинита

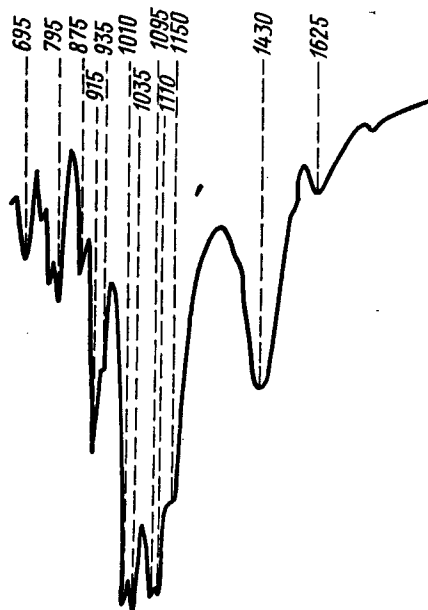


Рис. 30. Инфракрасный спектр смеси минералов

ния при 1095 см^{-1} и уступом при 1150 см^{-1} . Полоса поглощения при 695 см^{-1} характерна и для каолинита. Его присутствие подтверждают сильные полосы поглощения в области $915\text{—}935\text{ см}^{-1}$, очень сильные полосы при 1010 и 1095 см^{-1} , а также слабая полоса при 1625 см^{-1} .

Широкая полоса поглощения при 1430 см^{-1} свидетельствует о наличии в образце кальцита, что подтверждается полосой поглощения при 875 см^{-1} . Кроме каолинита полосу поглощения средней интенсивности при 1625 см^{-1} дает CaSO_4 . Для него также характерны полосы поглощения при 1150 и 1010 см^{-1} .

Следовательно, по данным ИК-спектроскопии, в исследуемом образце присутствуют кварц, каолинит, кальцит и сульфат кальция. Как видно из приведенного примера, расшифровка ИК-спектров должна проводиться творчески; она требует навыков работы с ИК-спектрами различных минералов.

В табл. 37 приведены максимумы важнейших полос в ИК-спектрах для различных групп минералов.

Другие методы. Среди других методов широко применяются способы изучения минералогического состава почв методами просвечивающей и растровой электронной микроскопии. С помощью электронной микроскопии можно определить присутствующие в образце минералы по характерной форме их кристаллов или агрегатов.

**Волновые числа максимумов полос поглощения встречающихся в почвах
минералов и солей**

Минерал, соль	Волновые числа, см ⁻¹
Силикаты	
Биотит	1615 (ср), 1020—960 (с), 720 (ср), 680 (ср)
Вермикулит	1615 (сл), 1040—1000 (с), 825 (сл), 795 (сл), 750 (ср)
Глауконит	1615 (сл), 1070—990 (с), 820 (сл), 670 (ср)
Иллит	1635 (сл), 1410 (сл), 1060—1000 (с), 910 (сл), 825 (сл), 740 (сл)
Каолинит	1620 (сл), 1420 (сл), 1090 (с), 1015 (с), 935—910 (с), 750 (ср), 790 (ср), 695 (ср)
Кварц	1170 (с), 1090 (с), 795 и 770 (с), 695 (ср)
Микроклин	1620 (ср), 1130 (с), 980 (с), 770 (с), 720 (с)
Монтмориаллонит	1635 (ср), 1410 (ср), 1030 (с), 915 (сл), 840 (сл), 795 (сл)
Мусковит	1620 (ср), 1070—970 (с), 830 (сл), 750 (с)
Нонтронит	1620 (ср), 1020 (с), 920 (сл), 875 (сл), 820 (сл)
Опал	1615 (ср), 1080 (с), 795 (ср)
Хлорит	1630 (сл), 1430 (ср), 1010—960 (с), 650 (ср)
Карбонаты	
K ₂ CO ₃ , Na ₂ CO ₃	1450 (с), 1375 (с), 880 (с), 700—705 (ср)
MgCO ₃	1640 (сл), 1520 (с), 1420 (с), 855 (с), 705 (сл)
Кальцит	1790 (сл), 1425 (с), 875 (с), 715 (ср)
Арагонит	1780 (сл), 1430 (с), 880 (с), 715 (ср)
Доломит	1620 (сл), 1420 (ср), 1065 (с), 1020 (с), 930 (с), 905 (с), 690 (ср)
Сидерит	1430 (ср), 1170 (ср), 1115 (ср), 1050 (ср), 895 (ср), 795 (ср)
Бикарбонаты	
KHCO ₃	1850 (с), 1640 (ср), 1400 (с), 1370 (с), 1000 (с), 980 (с), 840 (с), 705 (с)
NaHCO ₃	1765 (сл), 1374 (с), 835 (с), 715 (сл)
Сульфаты	
Тенардит	1620 (сл), 1130 (с), 795 (сл)
Мирабилит	1620 (ср), 1130 (с), 780 (сл)
CaSO ₄	1625 (ср), 1150 (с), 1015 (сл), 670 (с)
Гипс	1690 (ср), 1615 (с), 1140—1115 (с), 780 (сл)
Фосфаты	
CaHPO ₄ ·2H ₂ O	1645 (с), 1380 (ср), 1125 (с), 1060 (с), 895 (с), 870 (с)
Апатит	1620 (ср), 1095 (с), 1045 (с), 740 (сл)
Вивинит	1615 (ср), 1040—940 (с), 790 (ср)
Нитраты	
KNO ₃	1820 (сл), 1440 (с), 890 (с)
NH ₄ NO ₃	1760 (ср), 1365 (с), 935 (сл), 835 (с), 715 (ср)

Примечание. Интенсивность полос указана в скобках: с — сильная, ср — средняя, сл — слабая.

Растровый (сканирующий) электронный микроскоп обладает значительно большей глубиной резкости, чем просвечивающий, и получаемые с его помощью изображения выглядят как трехмерные, напоминающие обычный фотографический снимок. На растровых микрофотографиях отчетливо видны детали строения поверхности кристаллов или агрега-

тов, наличие на их поверхности механических повреждений, натеков, каверн и др. Это позволяет не только идентифицировать минералы, но и составить представление о протекающих в почвах процессах. Кристаллы каолинита имеют в электронном микроскопе вид шестигранных пластинок. Монтмориллониты выглядят или как крупные агрегаты при насыщении их катионами щелочноземельных металлов, или как мелкие прозрачные, сливающиеся в сплошную массу частицы, если они насыщены ионами натрия. Галлуазит чаще всего образует кристаллы трубчатой, палочкообразной формы.

Г. В. Добровольский и С. А. Шоба показали широкие возможности растровой электронной микроскопии при микроморфологических исследованиях. Этим методом можно непосредственно наблюдать микростроение глинистого вещества почв, характер порозности почв, изучать процессы выветривания и формирования новообразований. Очень эффективен этот метод при идентификации биогенных образований в почвах (примеры использования растровой электронной микроскопии см. в гл. 2; см. рис. 6).

ГЛАВА 8

МИНЕРАЛЬНЫЕ И ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ УГЛЕРОДА В ПОЧВООБРАЗОВАНИИ И ПЛОДОРОДИИ ПОЧВ

Значение и функции соединений углерода в почвообразовании обусловлены многообразием образуемых им соединений и их особой ролью в процессах жизнедеятельности.

О разнообразии органических соединений можно судить хотя бы по тому, что в 1978 г. было известно более 4 млн. соединений, построенных на углеродной основе. Это в 30 раз больше, чем известное число неорганических веществ. Причина уникального многообразия органических соединений заключается в способности углерода образовывать линейные, циклические или разветвленные цепочки углеродных атомов, причем длина таких цепей практически неограничена. Некоторые полимеры содержат тысячи и десятки тысяч углеродных атомов в одной цепи; так, цепочка полиэтилена может содержать до 50 000 метиленовых единиц $-\text{CH}_2-$.

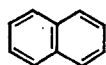
Углерод расположен в середине второго периода, атом его имеет 4 внешних электрона, и поэтому углерод легко образует соединения как с кислородом, так и с водородом. Энергия этих связей высока — для $\text{C}=\text{O}$ она равна $351 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, для $\text{C}-\text{H}$ — $413 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Энергия связи $\text{C}-\text{C}$ почти столь же высока, как и связи $\text{C}=\text{O}$, и составляет $348 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Для соединений углерода характерно перекрывание p -орбиталей с образованием двойных связей. Образованию двойных и тройных связей благоприятствует небольшое число электронов в атоме, позволяющее атомам углерода сближаться достаточно сильно. Наконец, важная особенность углерода состоит в его способности образовывать циклические молекулы с делокализованными электронами, получившие название ароматических соединений. Одна из особенностей ароматических соединений, по сравнению с ненасыщенными алифатическими соединениями, заключается в том, что для ароматических веществ типичны не реакции присоединения, а реакции замещения.

Делокализацию электронов условно обозначают символом:

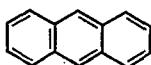


и она распространяется и на конденсированные ароматические системы. Но даже в простейших из них — нафталине — распределение π -электронов осуществляется уже не так равномерно, как в бензоле. Поэтому нафталин менее ароматичен, чем бензол.

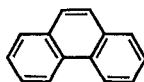
В состав органического вещества почв входят различные соединения, являющиеся производными ароматических конденсированных систем — нафталлина, антрацена, фенантрена, пирена, перилена и коронена:



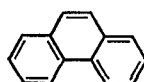
нафталин



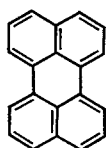
антрацен



фенантрен



пирен



перилен



коронен

В качестве варианта конденсированной ароматической системы можно рассматривать графит, в котором конденсированные гексагональные циклы образуют серию бесконечных параллельных плоскостей (рис. 31). Расстояние между атомами углерода в плоскости равно 1,42 Å; расстояние между плоскостями — 3,35 Å. Плоскости, или

слои гексагональных циклов взаимно расположены таким образом, что атом углерода каждого слоя находится против центра шестиугольника соседнего слоя. Таким образом, положение слоев чередуется через один слой. Соседние слои связаны слабо, что объясняет малую механическую прочность графита. Химически графит мало активен и термодинамически устойчив в широком интервале температур и давлений. На воздухе графит окисляется только при высоких температурах, сравнительно устойчив к действию горячих концентрированных кислот и щелочей, хотя нагревание графита со смесью концентрированных HNO_3 и KClO_3 вызывает его медленное окисление и образование в качестве конечного продукта меллитовой кислоты $\text{C}_6(\text{COOH})_6$. Промежуточным продуктом окисления являются графитовые кислоты переменного состава.

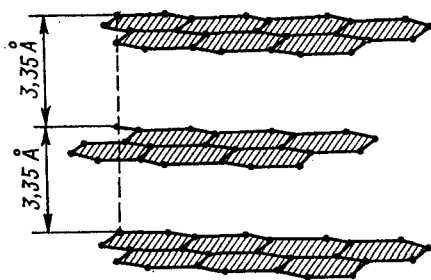


Рис. 31. Структура графита

Структуры типа графита и коронена неоднократно использовались для построения гипотетических формул гумусовых кислот почвы.

В почвах образуются и встречаются соединения углерода всех степеней окисления — от наиболее восстановленного CH_4 до наиболее окисленного CO_2 .

Производные CO_2 — угольную кислоту и карбонаты — относят к минеральным соединениям углерода, что в известной мере условно.

Диоксид углерода, угольная кислота и карбонаты

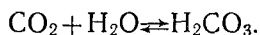
Диоксид углерода CO_2 продуцируется во всех почвах на протяжении всего вегетационного периода. Для почв со сравнительно стабильным содержанием гумуса количество образующегося и выделяемого в атмосферу CO_2 примерно соответствует (в пересчете на углерод) количеству поступающих в почву растительных остатков. Если количество углерода в органических остатках больше количества углерода, выделяемого в виде CO_2 , то неизбежно прогрессирующее накопление запасов органического вещества в почве; если соотношение обратное, то преобладает минерализация гумуса и его содержание в почве постепенно падает. Поступление углерода в почву с атмосферными осадками и вынос соединений углерода с поверхностным и подземным стоком не превышает 1—2% от общего круговорота углерода и не влияет существенно на его баланс. Иными словами, именно растительный опад и минерализация органического вещества определяют баланс углерода в почвах. В природных ландшафтах обычно складывается положительный баланс углерода, но в полноразвитых, зрелых, почвах наступает равновесное состояние, при котором уровень содержания углерода в почвах остается практически постоянным.

В почвах сельскохозяйственных ландшафтов баланс органических соединений углерода складывается отрицательным, если агротехнические приемы не предусматривают специальных мер для пополнения в почвах запасов гумуса. Продуцируемый в сельскохозяйственных почвах CO_2 поступает в почвенный воздух, а из него в атмосферный воздух, обогащая диоксидом углерода приземный слой атмосферы. Это улучшает условия фотосинтеза культурных растений. Часть CO_2 почвенного воздуха растворяется в почвенном растворе и взаимодействует с карбонатами щелочей и щелочных земель.

Содержание CO_2 в почвенном воздухе колеблется в широких пределах и значительно превышает его концентрацию в атмосферном воздухе. В атмосферном воздухе концентрация CO_2 составляет около 0,03%; вода, находящаяся в равновесии с воздухом такого состава, имеет рН около 5,6. В почвенном воздухе концентрация CO_2 может достигать 10%, и тогда равновесная величина рН снижается до 4,4. Если считать, что почвенный раствор в равновесии с почвенным воздухом имеет рН около 4,4—4,5, то, следовательно, повышение рН более 5,0—5,5 говорит уже о накоплении оснований (подщелачивании) в почве, а для вывода о развитии кислотообразующих (кроме CO_2) процессов необходимо наблюдать снижение рН до величин 4,5—5,0 и ниже.

Диоксид углерода — бесцветный газ значительно тяжелее атмосферного воздуха, и поэтому его выделение в атмосферу из почвы связано с изменениями температуры, давления или влажности почвы. При 20°С один объем воды растворяет около 0,9 объема CO_2 ; это небольшая растворимость, соответствующая примерно 0,17 г CO_2 в 100 г воды.

При растворении CO_2 в воде часть его расходуется на образование угольной кислоты по реакции:



Константы диссоциации угольной кислоты равны:

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{и } K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4,7 \cdot 10^{-11}.$$

Угольная кислота присутствует в почвах не только в свободной форме, но и в форме солей — карбонатов и бикарбонатов. В почвах с промывным водным режимом таежной зоны карбонаты можно встретить только в форме остаточных образований. Остатки карбонатов можно встретить даже в профиле дерново-подзолистой почвы; если такая почва формировалась на карбонатной морене, то в гор. В₂ и В₃С можно обнаружить небольшие обломки известняка, унаследованные от породы. Характерно, что эти остатки известняков вскипают при действии HCl, тогда как остальная почвенная масса не вскипает. Остаточные карбонаты характерны также для рендзин.

Карбонатами обогащены некоторые пойменные почвы, в них нередко прослой известковых туфов, а также темноцветные и перегнойно-карбонатные почвы, формирующиеся в местах выхода жестких грунтовых вод.

В зональном ряду почв при движении с севера на юг карбонаты в форме псевдомицелия впервые появляются в типичных мощных черноземах, а затем в обыкновенных и южных черноземах в форме белоглазки. В почвах более аридных зон карбонаты присутствуют повсеместно и очень часто с поверхности.

Преобладающая в почвах соль угольной кислоты — CaCO₃, кальцит. Другие минералы того же химического состава — арагонит и люблинит — имеют ограниченное распространение. Значительно ниже в почвах содержание MgCO₃, причем преобладающей его формой является, видимо, минерал несквегонит MgCO₃·3H₂O.

Натриевые соли угольной кислоты встречаются в заметных количествах только в содово-засоленных почвах; в них может присутствовать сода Na₂CO₃·10H₂O, трона Na₂CO₃·NaHCO₃·2H₂O и нахколит NaHCO₃.

Карбонат-ион является одним из важнейших компонентов, определяющим формы соединений в почвах многих макро- и микроэлементов. В карбонатных почвах он выступает в качестве группового осадителя многих катионов. Растворимость большинства карбонатов (за исключением карбонатов щелочных металлов) мала; относительно повышена

Таблица 38

Растворимость некоторых почвенных карбонатов,
г безводного вещества на 100 г воды

Соединения	0°C	20°C	50°C
CaCO ₃	8,1 · 10 ⁻³	6,5 · 10 ⁻³	3,8 · 10 ⁻³
Ca(HCO ₃) ₂	0,162	0,166	0,173
MgCO ₃ ·3H ₂ O	0,149	0,092	0,037
K ₂ CO ₃ ·1,5H ₂ O	105,3	110,5	121,3
KHCO ₃	22,6	33,3	52,0
Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	7,0	21,5	—
Na ₂ CO ₃ ·H ₂ O	—	—	48,5 (40°C)
NaHCO ₃	6,9	9,6	14,5

растворимость карбоната магния и $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ (табл. 38, 39). Следует обратить внимание на то, что растворимость $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ значительно выше растворимости CaCO_3 , тогда как при переходе от карбонатов щелочных металлов к их гидрокарбонатам (бикарбонатам) растворимость понижается в несколько раз. Поэтому накопление CO_2 в почвенном воздухе по-разному влияет на концентрацию и миграцию соответствующих солей.

Карбонаты практически всех важнейших макро- и микроэлементов (кроме щелочных металлов) характеризуются произведениями растворимости порядка 10^{-9} — 10^{-12} (табл. 39). Только NiCO_3 и MgCO_3 имеют более высокую растворимость, а Hg_2CO_3 — значительно более низкую; для последней соли $a_{\text{Hg}_2^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}} = 8,9 \cdot 10^{-17}$. Карбонат-ион практически всегда присутствует в почвенных растворах, и, если почвы не содержат

Таблица 39

**Произведения растворимости (ПР)
некоторых почвенных карбонатов**

Соединения	ПР	$\text{pПР} = -\lg \text{ПР}$
BaCO_3	$4,0 \cdot 10^{-10}$	9,40
CaCO_3	$3,8 \cdot 10^{-9}$	8,42
CdCO_3	$1,0 \cdot 10^{-12}$	12,0
CoCO_3	$1,05 \cdot 10^{-10}$	9,98
CuCO_3	$2,5 \cdot 10^{-10}$	9,6
FeCO_3	$3,5 \cdot 10^{-11}$	10,46
Hg_2CO_3	$8,9 \cdot 10^{-17}$	16,05
MgCO_3	$2,1 \cdot 10^{-5}$	4,67
MnCO_3	$1,8 \cdot 10^{-11}$	10,74
NiCO_3	$1,3 \cdot 10^{-7}$	6,87
PbCO_3	$7,5 \cdot 10^{-14}$	13,13
SrCO_3	$1,1 \cdot 10^{-10}$	9,96
UO_2CO_3	$1,9 \cdot 10^{-12}$	11,73
ZnCO_3	$1,45 \cdot 10^{-11}$	10,84

кислот более сильных, чем угловая кислота, образование соответствующих карбонатов является одной из важнейших реакций, регулирующих состояние элементов, представленных в почве катионами.

Присутствие карбонатов обуславливает многие важнейшие свойства почвы: порозность, связность и плотность почвы, фракционный состав гумуса, состав почвенных растворов. Важная роль принадлежит карбонатам в формировании щелочности почв.

Влияние карбонатов на плодородие почв неоднозначно. Умеренное содержание CaCO_3 благоприятно влияет на структуру, буферность, поддерживает

близкую к нейтральной реакцию почв. Высокий уровень накопления CaCO_3 часто ухудшает физические свойства почвы, цементирует почвенную массу.

Отрицательное влияние на почву оказывают карбонаты натрия, сода. Резкое снижение плодородия наблюдается уже при содержании в почве соды порядка 0,05—0,1%. Отрицательное влияние соды обусловлено ее высокой токсичностью для растений; кроме того, при действии на почвенную массу сода вызывает пептизацию почвенных коллоидов, разрушается структура, снижается водопроницаемость почв. Такое действие соды вызвано ее высокой растворимостью, сильно выраженными основными свойствами и низкой прочностью связи ионов Na^+ с почвенным поглощающим комплексом. Содержащие соду почвы могут иметь pH 10 и выше.

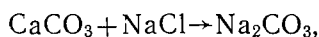
Гипотезы происхождения соды

Единой теории происхождения соды в почвах пока нет. Высказано несколько гипотез и предложено несколько механизмов, объясняющих появление и аккумуляцию соды в почвах; возможно, что каждый из этих механизмов может проявляться в определенных конкретных условиях. Наибольшее значение имеют гипотезы происхождения соды за

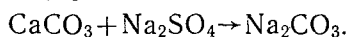
счет выветривания кристаллических горных пород, за счет химических реакций или ионного обмена, а также гипотеза биологического образования соды.

Гипотеза образования соды в результате выветривания кристаллических пород впервые была предложена К. Бишофом в 1863 г. При выветривании пород земной коры, по А. Е. Ферсману, количество катионообразующих элементов в 25—30 раз превышает количество образующихся анионов. Эта разница покрывается за счет CO_2 , постоянно продуцируемого в результате деятельности живого вещества. Это должно приводить к накоплению в продуктах выветривания карбонатов и, в частности, соды. По мнению В. А. Ковды, выветривание алюмосиликатов сопровождается отщеплением NaHSiO_3 . Эта соль обладает щелочной реакцией и при взаимодействии с CO_2 воздуха дает Na_2CO_3 . Такого рода механизм образования соды вполне реален для конкретных частных условий, но не имеет универсального значения.

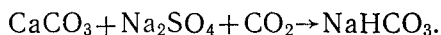
Другой путь образования соды связывают с трансформацией CaCO_3 . К. Бертолле считал возможным образование соды в природе по реакции



а Е. Гильгард выразил эту реакцию несколько иначе:

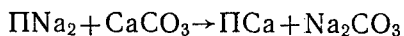


Экспериментально Гильгард подтвердил образование гидрокарбоната натрия по реакции:

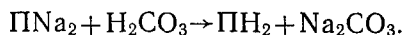


Реакция Гильгарда осуществима, но она требует высокой концентрации CO_2 , что далеко не всегда встречается в природной обстановке.

Академик К. К. Гедройц предложил коллоидно-химическую гипотезу образования соды, которая была экспериментально проверена работами А. Зигмонда (Венгрия), У. Келли (США) и других ученых. Сущность этой гипотезы заключается в следующем. Солонец-солончак содержит в ППК обменный Na^+ и различные соли в твердых фазах и почвенном растворе. Выщелачивание легкорастворимых солей при промывном режиме вызывает относительное накопление в почве CaCO_3 . В дальнейшем обменный Na^+ реагирует с CaCO_3 или с H_2CO_3 :



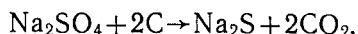
или



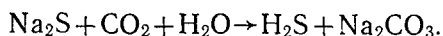
Такой путь образования соды возможен, но он также не универсален, а масштабы этого процесса значительно ниже реального уровня накопления соды в почвах.

Среди других гипотез особый интерес представляет биологическая (или биохимическая) концепция. Эта гипотеза основывается на деятельности сульфатредуцирующих бактерий в почвах. В почвах с анаэробным режимом при достаточном содержании органического вещества развиваются сульфатредуцирующие бактерии, относящиеся к родам *Desulfovibrio*, *Desulfotomaculum* и др.

При участии сульфатредуцирующих бактерий в присутствии органического вещества происходит восстановление сульфатов:



а затем



Предложено несколько схем реакций восстановления сульфатов в затопленных почвах, глинах, илах, морских осадках, в том числе с участием сульфатов железа. Общими необходимыми условиями для восстановления сульфатов и преобразования их в соду являются присутствие органического вещества как энергетического материала для сульфатредуцирующих бактерий, минимально необходимый уровень концентрации SO_4^{2-} и анаэробные условия.

Ни одна из гипотез содообразования не может претендовать на универсальность, но каждый из механизмов может быть осуществлен в конкретных условиях.

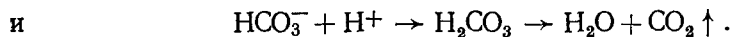
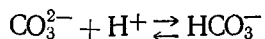
Кроме общих, вековых процессов аккумуляции соды и повышения щелочности почв часто наблюдается кратковременное повышение щелочности (вспышки щелочности), в частности при поливах карбонатных и некоторых других почв. Эти вспышки щелочности наносят большой урон урожайности важнейших сельскохозяйственных культур. Причины таких вспышек выяснены пока недостаточно. Они могут быть вызваны, в частности, подпиткой почв близко расположенными грунтовыми водами, содержащими соду или другие натриевые соли. При наличии сульфатов и органического вещества некоторое количество соды может образоваться биохимическим путем за счет сульфатредукции. Повышение щелочности может возникнуть и в результате смещения установившегося карбонатно-кальциевого равновесия, что вызывается дополнительным растворением карбонатов кальция и магния твердых фаз, изменением состава ионных пар и вытеснением ионов Na^+ из поглощающего комплекса.

Карбонаты и природа щелочности почв

Щелочность почв в большинстве случаев обусловлена присутствующими в них карбонатами. По способу проявления можно различить актуальную щелочность и потенциальную щелочность (по аналогии с формами кислотности). Актуальная щелочность характеризует почвенный раствор, потенциальная — проявляется только в результате различных воздействий на почвы. Понятия об этих формах щелочности разработаны недостаточно.

В практике почвенных исследований определяют величину щелочности водных вытяжек из почв, почвенных растворов или имитирующих их растворов (пасты насыщения).

При анализе водных вытяжек принято различать *общую щелочность* и *частную щелочность*. Общую щелочность находят путем титрования аликвоты водной вытяжки кислотой в присутствии индикатора метилового оранжевого до pH 4,4; при этом значении pH желтая окраска индикатора переходит в оранжевую. Если природу щелочности связывать только с карбонатами, то протекающие при титровании реакции можно записать так:

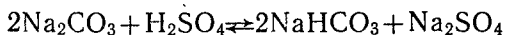


Таким образом, титруя вытяжку по метилоранжу, можно определить все присутствующие формы, как нормальные карбонаты — Na_2CO_3 , CaCO_3 , так и гидрокарбонаты — NaHCO_3 , CaHCO_3 .

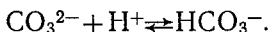
Чтобы раздельно определить содержание нормальных карбонатов и гидрокарбонатов, т. е. найти величины частной щелочности, вытяжку

титруют дважды: сначала по фенолфталеину, а затем уже по метилоранжу.

При титровании с фенолфталеином переход окраски (обесцвечивание раствора) происходит при pH 8,2; по достижении значения pH 8,2—8,3 нормальные карбонаты практически полностью превращаются в гидрокарбонаты. На этой стадии анализа количество израсходованной на титрование кислоты отвечает только половине всего содержания нормальных карбонатов:



или



Следовательно, чтобы найти общее количество карбонатов, результаты надо удваивать. Гидрокарбонаты на этой стадии анализа не титруются.

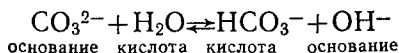
При дальнейшем титровании по метиловому оранжевому в реакцию вступают уже как ионы HCO_3^- , образовавшиеся на первой стадии анализа, так и те гидрокарбонаты, которые присутствовали в водной вытяжке до начала титрования.

Раздельное определение общей и частной щелочности имеет практически важное значение, поскольку так называемая щелочность от нормальных карбонатов оказывает интенсивное воздействие на свойства почв и она более токсична для растений.

Подразделение щелочности на указанные виды условно, а природа щелочности может быть несколько иной, чем это вытекает из изложенных выше традиционных представлений.

Как было показано Л. А. Воробьевой, практически все анионы слабых кислот, присутствующие в водной вытяжке, могут участвовать в формировании щелочности.

Согласно протеолитической теории Бренстеда—Лоури, основанием считается вещество, принимающее протон (являющееся акцептором протонов) и образующее при этом сопряженную с основанием кислоту. Таким основанием является рассмотренный выше карбонат-ион:

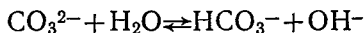


Аналогично можно записать для фосфатов:



Сила основания может быть выражена соответствующей константой равновесия K_b (индекс «b» означает base — основание).

Для реакции



константа равновесия (константа основности) равна:

$$K_b = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]}.$$

Если активность гидроксил-ионов выразить через ионное произведение воды:

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]},$$

то тогда можно записать:

$$K_b = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot 10^{-14}}{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}$$

Но поскольку

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]} = \frac{1}{K_{a_2}}$$

-- величина, обратная константе диссоциации угольной кислоты по второй ступени K_{a_2} (индекс «а» означает acid — кислота), то

$$K_b = \frac{10^{-14}}{K_{a_2}}.$$

Отсюда следует, что чем сильнее основание, тем слабее сопряженная с ним кислота, и наоборот, а произведение констант кислотности и основности для соответствующей пары равно ионному произведению воды: $K_a \cdot K_b = 10^{-14}$. Соответственно $pK_a + pK_b = 14$. Ниже приведены наиболее характерные для почв сопряженные кислотно-основные пары (по Л. А. Воробьевой):

pK_b		pK_a
0,2	$\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{OH}^-$	13,8
1,6	$\text{PO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{OH}^-$	12,4
3,7	$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$	10,3
4,6	$\text{H}_3\text{SiO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{OH}^-$	9,4
4,9	$\text{H}_2\text{BO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{OH}^-$	9,1
6,8	$\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{OH}^-$	7,2
7,0	$\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$	7,0
7,6	$\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + \text{OH}^-$	6,4

Как видно, к числу наиболее сильных оснований в почвах следует отнести сульфид-ионы, фосфат-ионы и карбонат-ионы. Определенную роль в создании щелочности, кроме этих ионов могут играть также силикаты и бораты; некоторые авторы допускают участие и органических оснований.

О том, в какой мере различные анионы влияют на pH водных растворов, можно судить, сравнивая их натриевые соли. При одинаковой и равной 0,1 М концентрации натриевые соли обуславливают следующие значения pH:

NaHCO_3 — 8,2; CH_3COONa — 8,7; Na_2SO_3 — 9,8; Na_2CO_3 — 11,4;
 Na_3PO_4 — 12,5; Na_2S — 13,0.

Реальный вклад различных анионов в формирование щелочности почв зависит не только от константы основности, но также от концентрации этих ионов в почвенных растворах и вытяжках. В большинстве почв со щелочной реакцией в составе анионов преобладают карбонаты, ими и бывает обусловлена щелочность, но в почвах борного засоления значительную роль могут играть бораты. При некоторых условиях в «зафосфаченных» почвах определенное влияние оказывают и фосфаты.

Роль карбонатных систем в почвах настолько велика, что по отношению к ним говорят о карбонатно-кальциевых системах (ККС) и карбонатно-кальциевом равновесии (ККР).

Карбонатно-кальциевая система в почвах включает кальцит твердой фазы, ионы Ca^{2+} в ППК, ионы и нейтральные частицы почвенного раствора: Ca^{2+} , CaHCO_3^+ , CaCO_3^0 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H^+ , OH^- , H_2CO_3 , а также диоксид углерода CO_2 почвенного раствора и находящегося с ним в равновесии почвенного воздуха.

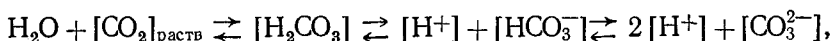
В число важнейших процессов, определяющих равновесие этой системы, входит:

1) растворение CO_2 в почвенном растворе:

$$[\text{CO}_2]_{\text{раств}} = K_H \cdot P_{\text{CO}_2},$$

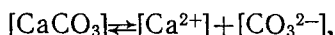
где $[\text{CO}_2]_{\text{раств}}$ — активность CO_2 в растворе, P_{CO_2} — парциальное давление CO_2 в почвенном воздухе, K_H — константа Генри, равная 0,0344;

2) равновесие в системе $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O}$:



которое характеризуется константами диссоциации угольной кислоты: $K_1 = 4,45 \cdot 10^{-7}$ (здесь принята кажущаяся константа) и $K_2 = 4,69 \cdot 10^{-11}$;

3) диссоциация CaCO_3 :



произведение растворимости которого равно $K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 3,8 \cdot 10^{-9}$ при 25°C . Соответственно $pK_1 = 6,35$; $pK_2 = 10,33$ и $pK_{sp} = 8,42$.

Кроме того, на состояние равновесия влияют ионообменные реакции и образование ионных пар; полный расчет такого равновесия является сложной задачей. Чтобы с некоторым приближением описать эту систему количественно, вычислим активность ионов Ca^{2+} , исходя из произведения растворимости CaCO_3 :

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_{sp}}{[\text{CO}_3^{2-}]}.$$

Величину $[\text{CO}_3^{2-}]$, в свою очередь, можно найти, зная константу диссоциации угольной кислоты и константу Генри. Так как

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]},$$

а

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]},$$

то

$$K_1 K_2 = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}.$$

И тогда

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_1 K_2 [\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}^+]^2},$$

но $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ можно заменить на $K_H \cdot P_{\text{CO}_2}$, тогда

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_1 K_2 K_H P_{\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]^2}.$$

Подставляя это в вышеприведенную формулу расчета $[\text{Ca}^{2+}]$, получим:

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_{sp} [\text{H}^+]^2}{K_1 K_2 \cdot K_H P_{\text{CO}_2}}.$$

С помощью этой формулы можно с достаточным приближением найти активность ионов Ca^{2+} в почвенном растворе и рН, если известно парциальное давление CO_2 , а твердая фаза почвы содержит CaCO_3 . Логарифмируя последнее уравнение, получим:

$$2\text{pH} - \text{pCa} + \lg P_{\text{CO}_2} = \text{pK}_\text{H} + \text{pK}_1 + \text{pK}_2 - \text{pK}_{\text{sp}}.$$

Иногда это уравнение записывают в виде:

$$2[\text{pH} - 0,5\text{pCa}] + \lg P_{\text{CO}_2} = \text{pK}_\text{H} + \text{pK}_1 + \text{pK}_2 - \text{pK}_{\text{sp}}.$$

Здесь в левую часть уравнения входит выражение $[\text{pH} - 0,5\text{pCa}]$, которое, по Скофилду и Тейлору, называют известковым потенциалом (lime potential). Этот термин был введен потому, что выражение $[\text{pH} - 0,5\text{pCa}]$ соответствует ионному произведению, или активности гидроксида кальция. Действительно, ионное произведение $\text{Ca}(\text{OH})_2$ можно записать как $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$ или, извлекая квадратный корень, как $a_{\text{Ca}^{2+}}^{1/2} \cdot a_{\text{OH}^-}$.

В логарифмической форме это выражение можно переписать так:

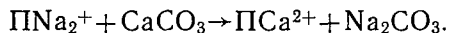
$$\begin{aligned} 0,5 \lg [\text{Ca}^{2+}] + \lg [\text{OH}^-] &= 0,5 \lg [\text{Ca}^{2+}] + \lg 10^{-14} - \lg [\text{H}^+] = \\ &= -0,5\text{pCa} + \text{pH} - 14 = [\text{pH} - 0,5\text{pCa}] - 14. \end{aligned}$$

Термин «известковый потенциал» только формально связан с выражением $[\text{pH} - 0,5\text{pCa}]$ и не означает, что величина рН обусловлена присутствием $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Как было показано в главе о почвенной кислотности, известковый потенциал характеризует степень кислотности почвы и, отражая участие в обменных реакциях ионов H^+ и Ca^{2+} , является более стабильной и независимой характеристикой кислотности почв, чем величина рН.

Полный расчет карбонатно-кальциевой системы с учетом всех сопутствующих реакций показывает, что только за счет CaCO_3 величина рН почвенной суспензии может достигать 9,8—10,0, если суспензия изолирована от доступа CO_2 . Когда CO_2 свободно поступает из атмосферы, величина рН составляет около 8,2—8,3. В присутствии магнезита MgCO_3 значения рН могут достигать 10,0—11,0.

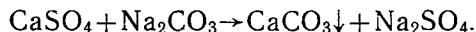
Устранение избыточной щелочности является одной из важных задач химической мелиорации почв. В качестве мелиорирующих средств с этой целью употребляют гипс и различные гипсодержащие промышленные отходы, а также вещества кислотного характера.

Внесение гипса способствует вытеснению обменного Na^+ . Это предупреждает возможную нежелательную реакцию:



По этой причине, в частности, известкование щелочных почв может вызвать их подщелачивание.

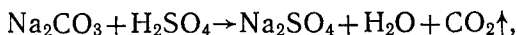
Гипс не только вытесняет обменный Na^+ , но и взаимодействует с присутствующей в почве содой, переводя карбонат-ион в форму труднорастворимого CaCO_3 :



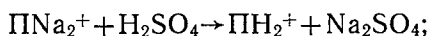
Накопление в почве легкорастворимого Na_2SO_4 , конечно, нежелательно, и его удаляют промывками. Очевидно, что в содовозасоленных почвах гипс может понижать щелочность только до того уровня, который определяется влиянием CaCO_3 или MgCO_3 ; значения рН таких почв обычно находятся в пределах 8,2—8,6.

Дальнейшее устранение щелочности и снижение рН достигается уже кислыми мелиорирующими средствами: это различные промышлен-

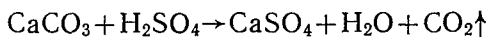
ные отходы, содержащие серную кислоту, сульфат железа и т. п. Действием серной кислоты полностью устраняется щелочность:



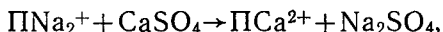
а при ее достаточном количестве из ППК вытесняется и обменный Na^+ :



или, в карбонатной почве

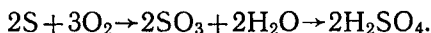


и

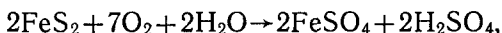


но избыток Na_2SO_4 требует также проведения последующих промывок.

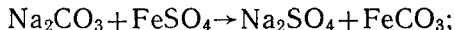
В качестве мелиоранта применяют иногда серу, которая постепенно окисляется в почве до серной кислоты и нейтрализует щелочные компоненты. Чаше применяют серосодержащие отходы, действие которых аналогично свободной сере. С той же целью применяют пирит и пиритсодержащие породы. Свободная сера окисляется биохимическим путем:



Пирит FeS_2 окисляется до серной кислоты, образуя сульфат железа:



а сернокислое железо, в свою очередь, гидролизруется до серной кислоты и труднорастворимых оксидов и гидроксидов железа. Сернокислое железо используется также в качестве самостоятельного мелиоративного средства; происходящие при этом в почве реакции можно записать так:

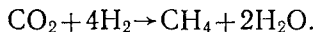


Кроме устранения щелочности свежесаженный гидроксид железа способствует коагуляции илистых частиц и структурообразованию.

В настоящее время устранение щелочности почв вполне осуществимо за счет кислых промышленных отходов, что способствует одновременно их утилизации и может рассматриваться как составная часть разработки безотходного производства в промышленности.

Метан и некоторые другие углеводороды

Метан CH_4 , как и другие низкомолекулярные углеводороды, продуцируется преимущественно в болотных или затопляемых почвах, в озерных илах путем восстановления метановыми бактериями низкомолекулярных органических веществ, что схематично можно описать реакцией:



Метанобразующие бактерии, в частности *Methanosarcina barkeri*, перерабатывают в метан такие вещества как CO , CO_2 , метанол, простейшие алифатические кислоты. В отличие от других микроорганизмов они не используют такие обычные субстраты, как аминокислоты и углеводы.

Образование CH_4 происходит только в резко восстановительных условиях, когда окислительно-восстановительный потенциал опускается до $-200 \div -250$ мВ.

Такие уровни окислительного потенциала достигаются в почвах при развитии анаэробнозиса после полного потребления O_2 и полного превращения доступных микроорганизмам соединений Fe^{3+} в соединение Fe^{2+} . При этом обычно несколько повышается рН почвы за счет связывания диоксида углерода метанобразующими бактериями.

Растворимость метана в воде невелика — при обычных температурах порядка 2—5 мг в 100 мл, и образующийся в болотных условиях газ выделяется в атмосферу. В значительных количествах CH_4 может присутствовать только в почвенном воздухе заболоченных почв.

Образующийся в заболоченных и затопляемых (рисовых) почвах CH_4 не оказывает отрицательного действия на растения; однако в резко восстановительной среде наряду с метаном образуются и токсичные для растений вещества, такие как H_2S и некоторые органические кислоты.

В природной обстановке в почвах формируются и другие углеводороды, например этан C_2H_6 , этилен $CH_2=CH_2$ и др. Этилен также образуется в переувлажненных (преимущественно затопленных) почвах; особенно хорошо это прослеживается в затопленных почвах при внесении рисовой соломы в качестве удобрения. Количество образующегося в таких условиях этилена может достигать 200—250 мкл на 10 г сухой почвы в течение дня. Если же солому в почву не вносить, то выделение $CH_2=CH_2$ не превышает 2—3 мкл на 10 г сухой почвы. Это явление имеет важное практическое значение, поскольку этилен хорошо известен как стимулятор (или ингибитор, в зависимости от концентрации) роста и развития растений. В частности, было показано, что в воздухе орошаемой легкосуглинистой почвы концентрация $CH_2=CH_2$ может достигать 0,001%, что уже превышает уровень его токсичности для растений.

Кроме простейших углеводородов — газов, в почвах образуются и накапливаются углеводороды с длиной цепи до C_{16} — C_{33} и их производные (спирты, кислоты, эфиры). Эти углеводороды при анализе почв попадают в группу липидов; в небольших количествах они участвуют в построении гумусовых кислот.

Органические вещества и их значение в плодородии

Среди разнообразных соединений углерода наибольшую роль в почвообразовании и плодородии почв играют органические вещества.

Всю совокупность органических соединений, присутствующих в почвах, называют *органическим веществом почвы*. Это понятие, включает как органические остатки (ткани растений и животных, частично сохранившие исходное анатомическое строение), так и отдельные органические соединения специфической и неспецифической природы.

Роль органических соединений настолько велика, что проблема органического вещества почв всегда занимала одно из центральных мест в теоретическом и прикладном почвоведении. По образному выражению В. В. Пономаревой, типы почвообразования являются почти синонимами типов гумусообразования или, точнее, общего цикла превращения органических остатков растений. В настоящее время все большее значение приобретают не только теоретические, но и прикладные аспекты этой проблемы и задача регулирования гумусного состояния используемых в сельскохозяйственном производстве почв становится столь же важной, как оптимизация кислотности и водного режима почв Нечерноземья, мелиорация почв засоленного ряда или регули-

рование окислительно-восстановительных режимов переувлажненных почв.

Содержание, запасы и состав гумуса относятся к числу важнейших показателей, от уровня которых зависят практически все агрономически ценные свойства почв. Те же показатели используются при решении задач классификации и диагностики почв. При интенсификации земледелия особое значение приобретает способность гумуса снимать отрицательное действие на растение высоких и сверхвысоких доз минеральных удобрений. Вторая общая особенность обогащенных гумусом почв заключается в повышенной устойчивости водно-пищевого режима, своеобразной буферности почв по отношению к внешним факторам, что снижает зависимость урожаев от погодных условий, повышает устойчивость земледелия.

В формировании почв и почвенного плодородия гумус выполняет многочисленные функции. Оптимальное содержание гумуса в почве обеспечивает агрономически ценную структуру и благоприятный водно-воздушный режим, улучшает прогреваемость почв. С гумусом связаны важнейшие физико-химические показатели почв, в том числе высокая емкость катионного обмена, кислотно-основная буферность почв; от качества и уровня содержания гумуса зависят кислотность и развитие восстановительных процессов.

Наиболее эффективное влияние гумуса на производственные показатели при сельскохозяйственном использовании почв может быть достигнуто только при некотором оптимальном для каждой почвы (зоны) сочетании уровней содержания гумуса, его состава и качественных особенностей. Оптимальным можно считать такое гумусное состояние почв, которое благоприятно для получения запланированного урожая при обязательном условии наиболее эффективного использования вносимых удобрений и максимальной эффективности агротехнических приемов. Почва с оптимальным характером гумуса должна быть максимально устойчива к действию разрушающих факторов (эрозии, дефляции) или других процессов, снижающих ее плодородие.

Практическое значение проблемы почвенного гумуса возрастает в настоящее время в связи с тем, что происходит потеря гумуса в интенсивно распахиваемых почвах, если применяемая система земледелия не предусматривает необходимого пополнения органического вещества почвы за счет вносимых органических удобрений или пожнивных остатков. При бессменной культуре зерновых ежегодные потери гумуса в черноземе типичном достигают 0,5—1,0 т/га, под пропашными культурами — до 1,5 т/га. За последние 100 лет черноземы многих интенсивно распахиваемых областей потеряли до 25—30% запасов гумуса.

Главные причины потерь гумуса пахотными почвами следующие.

1. Уменьшение количества растительных остатков, поступающих в почву, при смене естественного биоценоза агроценозом.

2. Усиление минерализации органического вещества в результате интенсивной обработки и повышения степени аэрации почв.

3. Разложение и биодеградация гумуса под влиянием физиологически кислых удобрений и активизации микрофлоры за счет вносимых удобрений.

4. Усиление минерализации в результате осушительных мероприятий переувлажненных почв. Этот процесс наблюдается не только при осушении торфяных почв, но и на глеевых вариантах дерново-подзолистых почв.

5. Усиление минерализации гумуса орошаемых почв в первые годы орошения. При длительном орошении и высоких урожаях сельскохо-

зайиственных культур содержание гумуса в последующие годы стабилизируется или даже повышается.

6. Эрозионные потери гумуса, в результате которых содержание гумуса падает до тех пор, пока не остановлена эрозия. Скорость абсолютных потерь может постепенно снижаться, поскольку в сильно эродированных почвах смыву подвергаются менее гумусированные горизонты. Размеры эрозионных потерь велики и могут существенно превышать потери за счет других причин.

Общая схема изменения гумусосодержания в почвах показана на рис. 32. На первых этапах развития почвы в природных условиях под

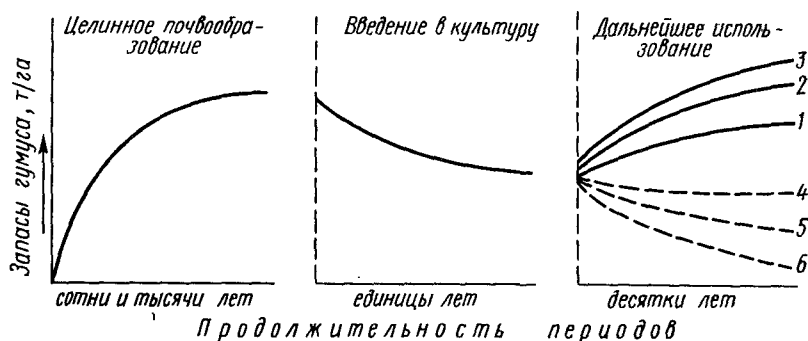


Рис. 32. Схема изменения запасов гумуса при целинном почвообразовании и в агроценозах:

1—3 — при внесении возрастающих доз органических удобрений и почвозащитных системах земледелия; 4—6 — при различных уровнях дефицитного баланса органического вещества

естественной растительностью гумус накапливается довольно быстро. Затем скорость процесса падает, и почва постепенно приближается к стационарному состоянию, когда содержание и запасы гумуса могут оставаться практически неизменными неопределенно долгое время. Неизбежность стабилизации содержания гумуса при постоянных внешних условиях теоретически обосновал П. А. Костычев. Распашка целинных почв без внесения органических удобрений сопровождается усилением минерализации органических веществ, сравнительно быстрым падением содержания гумуса. Но если способ использования почв остается постоянным, то почва вновь постепенно переходит в новое стационарное состояние, когда она находится в равновесии с вновь сложившимися агроэкологическими условиями. При дальнейшем использовании почв содержание гумуса может значительно превысить исходный уровень, если исключена эрозия и применяются органические удобрения.

Сведений об оптимальных уровнях содержания гумуса в почвах различных зон очень мало. Так, для дерново-подзолистых почв оптимальный интервал находится, видимо, в пределах 2,5—4%. При меньшем содержании гумуса урожаи падают; но повышение содержания гумуса до более высокого уровня уже не приводит к дальнейшему заметному росту урожайности при используемых системах земледелия.

Бездефицитный баланс гумуса и оптимальное его содержание в 3—4% для дерново-подзолистых почв могут быть достигнуты при сочетании следующих условий: внесение органических удобрений, рациональное использование пожнивных остатков, внесение минеральных удобрений, известкование кислых почв. Бездефицитный баланс гумуса

в дерново-подзолистой почве обеспечивается при ежегодном внесении 14—18 т/га навоза.

При расчете доз навоза для обеспечения бездефицитного баланса гумуса в пахотных дерново-подзолистых почвах необходимо учитывать механический состав, насыщенность севооборота пропашными культурами и дозы вносимых минеральных удобрений. Для супесей и песков необходимая ежегодная доза навоза в 1,5—3 раза превышает дозу навоза, которая необходима суглинистым почвам. Увеличение доли пропашных культур влечет за собой увеличение необходимой минимальной дозы навоза.

Внесение органических удобрений необходимо и обязательно практически во все почвы. Однако эта мера не может быть полностью эффективной и экономически выгодной, если не использован полный комплекс мероприятий, обеспечивающих максимальную трансформацию внесенных органических удобрений в гумусовые вещества и их закрепление в почвенном профиле. Для кислых дерново-подзолистых почв из реально доступных мероприятий следует указать на известкование, запахивание навоза и пожнивных остатков, двухстороннее регулирование водного режима, усиление прогреваемости почв. Нельзя также недооценивать роль агротехники, устраняющей или сводящей к минимуму эрозионные процессы. Определенное влияние оказывают и минеральные удобрения, если они обеспечивают рост урожайности при соответствующем увеличении количества пожнивных остатков.

Классификация и номенклатура органических веществ почвы

Органическая часть почвы включает вещества, относящиеся по химическому составу и строению к различным классам соединений. Наибольшее значение среди них имеют специфические вещества, а также лигнины, флавоноиды, белки, углеводы, липиды, воска, смолы, нуклеиновые кислоты. Кроме того, в почвах всегда присутствуют продукты трансформации и распада представителей перечисленных групп соединений и многочисленные низкомолекулярные вещества: углеводороды, спирты, кислоты и т. д.

Набор входящих в состав почв органических веществ очень велик, а количественное содержание отдельных соединений или групп соединений меняется от целых процентов до следовых количеств, однако ни перечень соединений, ни их отношения нельзя считать случайным. Состав органической части почвы закономерно обусловлен факторами почвообразования.

Классификация органических веществ почвы имеет целью распределение их по более или менее широким группам (классам) на основе тех или иных общих признаков.

Предложены классификации по функциональным признакам; например, по степени участия в почвообразовании и плодородии все органические вещества почвы можно разделить на две группы.

Вещества первой группы сравнительно неустойчивы в почвах, лабильны. Уровни их содержания быстро меняются при смене экологической обстановки. На их накопление и динамику в почве влияют погодные условия, агротехника, мелиорация, химическое загрязнение почв. В эту группу входят неспецифические соединения, такие как некоторые углеводы, полипептиды, простые кислоты, липиды, хлорофилл, различные пигменты. Все эти вещества характеризуют особенности современного состояния почв, конкретную биохимическую ситуацию в почве.

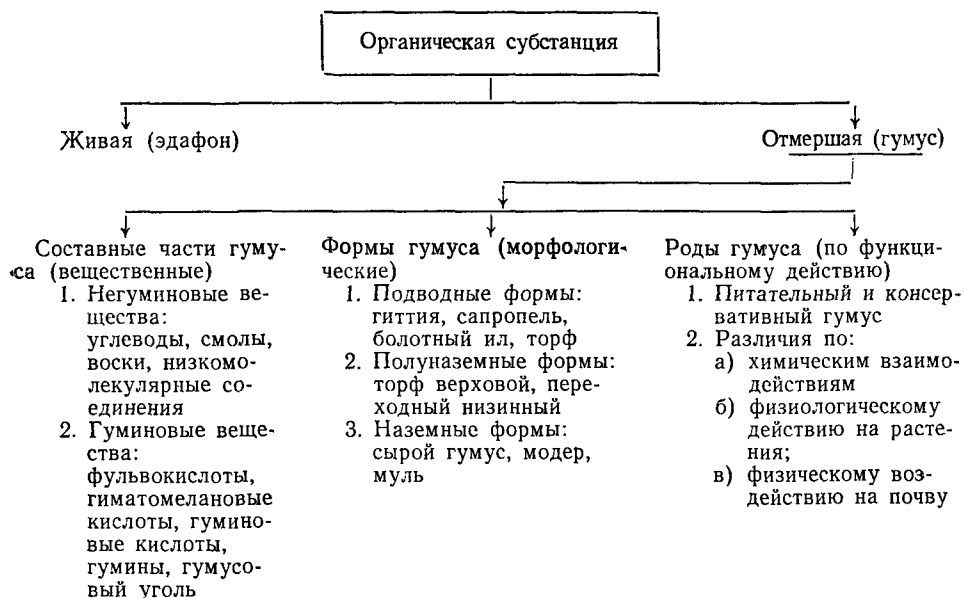
Они в первую очередь используются микроорганизмами и служат в качестве энергетического материала и резерва элементов питания.

Вторую группу составляют биологически и термодинамически значительно более устойчивые вещества: гуминовые кислоты, гуматы, собственно фульвокислоты, частично лигнин и некоторые полисахариды. Эти вещества обуславливают устойчивые, типовые признаки почв, могут сохраняться в почвах длительное время. По данным радиоуглеродного датирования, среднее время пребывания гуминовых кислот в почвенном профиле составляет сотни и даже тысячи лет.

При классификации органических веществ почвы принимают во внимание также их морфологические формы, вещественный состав, химическое строение и свойства. Одну из таких классификаций предложили Ф. Шеффер и П. Шахтшабель (табл. 40). Эта классификация

Таблица 40

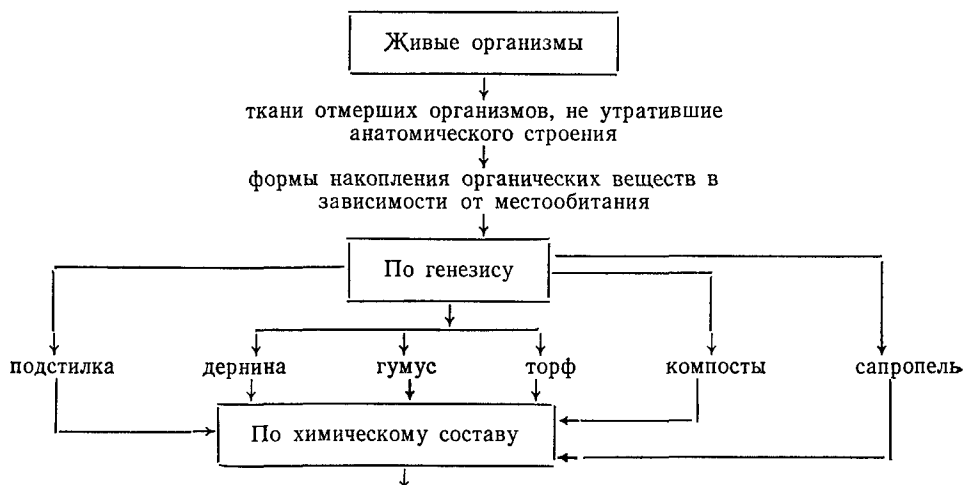
Классификация форм гумуса (по Шефферу и Шахтшабелю, 1960)



одновременно характеризует формы накопления органического вещества, его состав, роль в плодородии и почвообразовании. Главным недостатком схемы Ф. Шеффера и П. Шахтшабеля является то, что все формы скопления отмершего органического вещества относятся к гумусу. По мнению Л. Н. Александровой, термин «гумус» следует считать сугубо почвенным и употреблять только для обозначения органических веществ почвы, прошедших стадию гумификации. Некоторые виды и формы продуктов трансформации и аккумуляции органических веществ в биосфере могут быть сходны с гумусом по отдельным признакам, но различаются по генезису и должны быть отнесены к самостоятельным группам природных образований. Наиболее полная схема основных типов накопления органических веществ и этапов их трансформации в биосфере была предложена Л. Н. Александровой (табл. 41).

Наряду с этими общими схемами существуют классификационные и номенклатурные схемы, характеризующие органическое вещество как совокупность химических соединений. Современная номенклатура гумусовых веществ была обоснована классическими работами И. В. Тю-

**Формы продуктов трансформации органических остатков в биосфере
(по Александровой, 1980)**



1. Вещества исходных органических остатков: углеводы, протеины, лигнин, липиды, дубильные вещества, смолы и др.
2. Промежуточные продукты трансформации этих соединений: протеиды, аминокислоты, поли- и монофенолы, моносахариды, сахарные кислоты, азотсодержащие гетероциклы и др.
3. Гумусовые кислоты и их органоминеральные производные: группы гуминовых кислот и фульвокислот, их соли и сорбционные комплексы

рина, а затем развита в трудах М. М. Кононовой и Л. Н. Александровой.

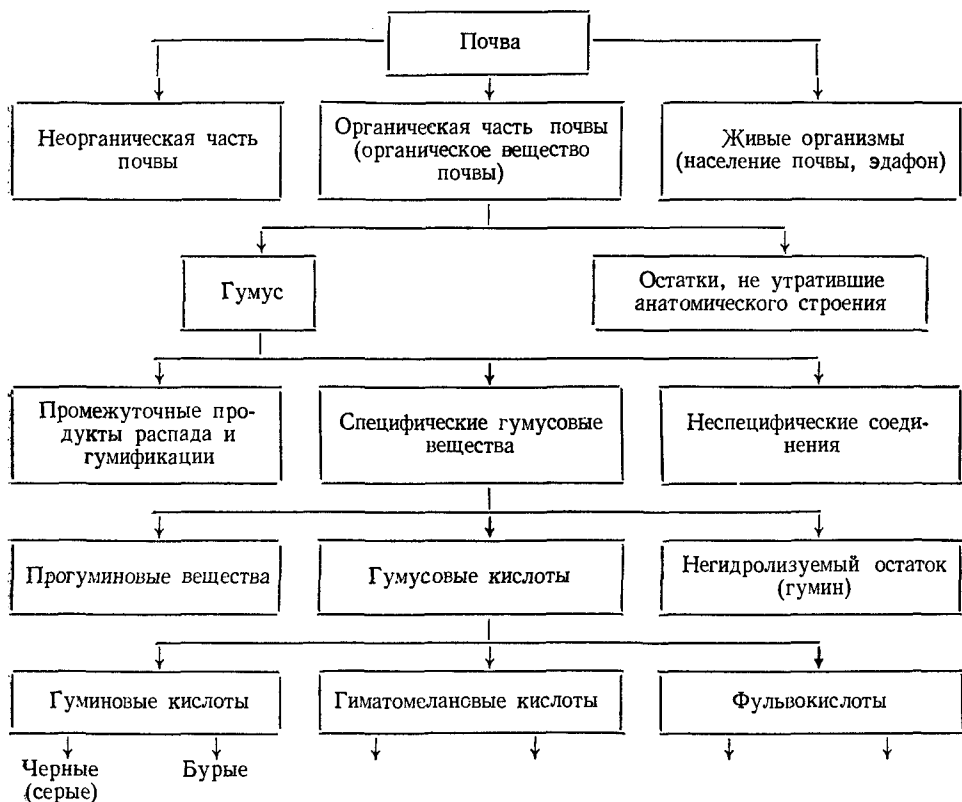
Номенклатура гумусовых веществ — это совокупность наименований, употребляемых для обозначения отдельных соединений, групп или фракций органических веществ, входящих в состав почвы.

Номенклатура тесно связана с классификацией гумусовых веществ и системой понятий, используемых при изучении органического вещества почв. Общая номенклатурная классификационная схема органических веществ почвы приведена в табл. 42. Эта схема близко, хотя и не полностью, совпадает со схемой экспериментального фракционирования гумусовых веществ.

Как следует из номенклатурной схемы, *органическая часть почвы* — наиболее общее понятие, которое объединяет все органические вещества, присутствующие в пределах почвенного профиля, в свободном состоянии или в форме органоминеральных соединений, исключая только вещества, которые входят в состав живых организмов. В качестве синонима употребляют термин «органическое вещество почвы» как сборное понятие. Все органические вещества по своему происхождению, характеру и функциям четко делятся на две большие группы: *органические остатки* и *гумус*. Первую из них составляют отмершие части живых организмов, еще не утратившие своего анатомического строения; в горизонтах A_1 — C это главным образом остатки корней. Именно эти компоненты подвергаются в почве первичному процессу *гумификации*, сущность которого заключается в формировании особых специфических гумусовых веществ.

Входящие в состав растительных остатков органические вещества являются тем источником, из которого формируется гумус. Поэтому

Номенклатурная схема подразделения гумусовых веществ почвы (по Орлову)



«гумус» и «остатки, не утратившие анатомического строения», в номенклатурной схеме рассматриваются отдельно. Не утратившие анатомического строения корни, листья, их части и т. п. представляют в химическом отношении сложную систему веществ, и химически они не могут быть идентифицированы как целое. Классификация и номенклатура самих остатков — задача почвовед-биолога или почвовед-морфолога.

Органическая часть почвы рассматривается отдельно от неорганической части и живых организмов. Это не означает, что органические и неорганические компоненты существуют в почве раздельно. Более того, преобладающая часть гумусовых веществ связана в почве с катионами металлов, оксидами, гидроксидами или силикатами, образуя различные органоинеральные соединения (ОМС), построенные по типу простых солей, комплексных солей или адсорбционных комплексов. Химия и номенклатура ОМС рассмотрена в гл. 12.

Гумусовые вещества вместе с неспецифическими соединениями, находящимися в свободном состоянии или в форме органоинеральных веществ, образуют почвенный гумус, или перегной. Гумус — совокупность всех органических соединений, находящихся в почве, но не входящих в состав живых организмов или образований, сохраняющих анатомическое строение, вернее, не участвующих в построении тканей таких остатков. Следовательно, гумус составляют индивидуальные (в том числе специфические) органические соединения, продукты их взаимо-

действия, а также органические соединения, находящиеся в форме органоминеральных образований.

Таким образом, термины «органическая часть почвы», «органические вещества почвы», «гумус», «гумусовые вещества» не являются синонимами, и один из них нельзя заменить другим.

В качестве синонима можно употреблять следующие термины: «органическая часть почвы» и «органическое вещество почвы», «гумус» и «перегной». Не следует также употреблять термин «гумус» для обозначения лесной подстилки и других морфологических *форм накопления* органического вещества на земной поверхности или на дне водоемов.

В составе гумуса различают *специфические гумусовые вещества* (собственно гумусовые вещества), *неспецифические органические соединения* (или «вещества известного строения» по В. Фляйгу) и промежуточные продукты распада и гумификации. Последняя группа включает продукты частичного гидролиза, окисления, деметоксилирования лигнина, белков, углеводов, которые по сумме признаков еще не могут считаться специфическими гумусовыми веществами, но уже не могут быть идентифицированы как характерные для живых организмов индивидуальные органические соединения.

Необходимость выделения в составе гумуса «специфических гумусовых веществ» и «неспецифических соединений» обусловлена тем, что гумусовые кислоты и гумин являются продуктами почвообразования. Они образуются и накапливаются преимущественно в почвах, их содержание и свойства отражают условия почвообразования. Это характерный продукт почвообразования и поэтому их называют специфическими веществами; этот термин отражает их приуроченность к почвам и их образование в результате процесса гумификации, тогда как неспецифические соединения синтезируются в живых организмах и поступают в почву в составе растительных и животных остатков.

Неспецифические соединения — очень важная группа органических веществ; в нее входят хорошо известные в биохимии вещества, поступившие в почву из разлагающихся растительных и животных остатков, с корневыми выделениями и т. п. Частично неспецифические соединения могут образоваться и за счет разложения специфических гумусовых веществ. Например, гуминовые кислоты под влиянием ферментов могут отщеплять аминокислоты, моносахариды, переходящие в почвенный раствор. Эта группа представлена такими веществами, как лигнин, целлюлоза, протенины, аминокислоты, моносахариды, воска, жирные кислоты, т. е. практически всеми компонентами, составляющими животные и растительные ткани или входящими в состав прижизненных выделений макро- и микроорганизмов. Неспецифические соединения присутствуют в почве в свободном состоянии или связаны с минеральными компонентами почвы. Преобладающая часть неспецифических соединений наиболее быстро реагирует на изменение внешних условий, многие из этих веществ легко усваиваются и разлагаются микроорганизмами и с этих позиций представляют как бы активное начало почвенного гумуса.

Специфические гумусовые вещества — это более или менее темноокрашенные, азотсодержащие высокомолекулярные соединения кислотной природы. Они представлены гумусовыми кислотами (наиболее характерные вещества) и прогуминовыми веществами — типа «молодых» гуминоподобных продуктов, образующихся в культурных средах и при ферментативном синтезе. В методах анализа качественного состава гумуса определение прогуминовых веществ не предусмотрено, но их

присутствие обнаруживается при детальном фракционировании выделенных из почвы препаратов. Прогуминовые вещества сходны с промежуточными продуктами распада органических остатков, разделяющая их граница условна и расплывчата.

Долгое время в номенклатурные схемы включали гумин. На X Международном конгрессе почвоведов было рекомендовано термин «гумин» заменить на «негидролизуемый остаток»; это та часть органического вещества, которую не удастся извлечь из почвы растворами кислот, щелочей или органическими растворителями. Перевести ее в раствор удается только после разрушения силикатной части почвы (обработка почвы HF) или после окисления, вызывающего очень сильное изменение состава и свойств веществ, входящих в негидролизуемый остаток.

Негидролизуемый остаток, почвенного гумуса включает ряд групп веществ: гумусовые кислоты, прочно связанные с минеральной частью, декарбоксилированные гумусовые вещества, утратившие способность растворяться в щелочах, неспецифические и нерастворимые органические соединения; вероятно присутствие остатков, не утративших анатомического строения (обломки хитинного покрова насекомых).

Гумусовые кислоты четко выделяются среди других групп по свойствам и составу; это азотсодержащие высокомолекулярные оксикарбоновые кислоты с интенсивной темно-бурой или красновато-бурой окраской. Уже около 200 лет эти компоненты гумуса являются главным предметом изучения. Для гумусовых кислот разработаны различные методы их извлечения из почвы и предложены способы их идентификации.

Гумусовые кислоты экстрагируют из почвы растворами щелочей (обычно это 0,1—0,5 н. NaOH), а затем по растворимости разделяют на гуминовые кислоты, гиматомелановые кислоты и фульвокислоты. *Гуминовые кислоты* отделяют от других компонентов щелочной вытяжки путем ее подкисления до pH 1—2. В кислой среде гуминовые и гиматомелановые кислоты выпадают в осадок, в растворе остаются фульвокислоты. Из полученного осадка можно выделить гиматомелановые кислоты; они растворяются при обработке осадка этанолом, образуя вишнево-красный раствор.

Гиматомелановые кислоты долгое время включали в группу гуминовых кислот. Сейчас получено достаточно доказательств для выделения гиматомелановых кислот в особую группу.

Группа гуминовых кислот разделяется на две подгруппы: черные (серые) и бурые гуминовые кислоты. Химическая целесообразность такого разделения не вызывает сомнений; по содержанию углерода, оптической плотности и другим признакам эти подгруппы очень различаются. Обогащенные углеродом гуминовые кислоты (преимущественно черноземных почв) в отечественной литературе называют черными, в зарубежной — серыми (Grauhuminsäuren). Термин «черные гуминовые кислоты» предпочтительнее: эти вещества имеют действительно не серый, а черный цвет. Разделение черных и бурых гуминовых кислот может быть осуществлено методом высаливания: в 2 н. растворе NaCl черные гуминовые кислоты коагулируют и выпадают в осадок.

Список представителей группы гуминовых кислот не следует ограничивать этими подгруппами; не исключено, что будут обнаружены и другие представители этой группы, особенно в почвах с экстремальными условиями гумификации.

Термин *фульвокислоты* употребляется в почвоведении в двух значениях. Во-первых, фульвокислотами называют сумму кислоторастворимых органических веществ, выделяемых в ходе анализа группового

Номенклатура гумусовых веществ

Наименование				Обозначение	
русское	английское	немецкое		русское	английское
Органическое вещество почвы	Soil organic matter	Organischer Stoff des Bodens		ОВ	OM
Остатки, не утратившие анатомического строения	Organic tissue residues	—		—	—
Гумус	Humus	Humus		Г	II
Специфические гумусовые вещества	Humus substances	Specificische Humusstoffe		ГВ	HS
Промежуточные продукты распада и гумификации	Intermediate products of decay and humification	Zwischenprodukte des Zerfalls und der Humifizierung		—	—
Неспецифические соединения	Non-specific compounds	Unspecificische Verbindungen		HCC	NSC
Прогуминовые вещества	Prohumic substances	Prohuminstoffe		—	—
Гумусовые кислоты	Humic acids	Huminsäuren		ГК	HA
Гуминовые кислоты	Humic acids	Huminsäuren		ЧГК	GHA
Черные (серые) гуминовые кислоты	Black (gray) humic acids	Grauhuminsäuren		БГК	BHA
Бурые гуминовые кислоты	Brown humic acids	Braunhuminsäuren		ГМК	HmA
Гиматомелановые кислоты	Humatomelanic acids	Humatomelansäuren		ФК	FA
Фульвокислоты	Fulvic acids	Fulvosäuren		—	—
Почвенные пигменты	Soil pigments	Bodenpigment		—	P _g
Зеленый почвенный пигмент	Green soil pigment	Grünes Bodenpigment		ГН	Hn
Гумин	Humine	Humine		—	Hum
Гуматы	Humate	Humate		—	Ful
Фульваты	Fulvate	Fulvate		—	Hym
Гиматомеланаты	Humatomelanate	—		—	—
Почвенные липиды	Soil lipids	Bodenlipide		—	—

и фракционного состава гумуса по методу И. В. Тюрина. Во-вторых, тем же термином обозначают собственно фульвокислоты — специфические гумусовые кислоты, растворимые в водных, щелочных и кислых растворах. Собственно фульвокислоты выделяют из смеси кислоторастворимых органических веществ адсорбцией на активированном угле по методу У. Форсита. Те же органические вещества, которые выделяются по методу И. В. Тюрина, представлены как собственно фульвокислотами, так и большим набором неспецифических органических соединений.

Номенклатура гумусовых веществ включает не только наименования групп и фракций органических веществ почвы, но также и наименования их различных производных: простых и комплексных солей, различных эфиров и т. п. Их наименования образуются по общим правилам химии.

Общий перечень наименований, номенклатура гумусовых веществ приведена в табл. 43.

Номенклатурная схема, показанная в табл. 42, лежит в основе метода анализа группового состава гумуса, но не во всем с ним совпадает. Так, промежуточные продукты распада и прогуминовые вещества аналитически отдельно не определяют. Часть из них сосаждается с ГК, часть остается в негидролизуемом остатке, некоторые продукты в ходе анализа, вероятно, попадают в группу ФК. Неспецифические вещества в ходе анализа подразделяются на несколько фракций. Отдельно выделяются липиды путем прямой экстракции их спиртобензольной смесью из подготовленной навески почвы. Часть собственно фульвокислот и некоторые неспецифические низкомолекулярные соединения переходят в раствор при обработке почвы кислотой, когда проводится разрушение карбонатов или удаление поглощенного кальция. Эту часть органических компонентов почвы иногда обозначают как «вещества декальцината». Следовательно, между номенклатурной схемой и ходом анализа полного соответствия нет. Схема отражает принцип, положенный в основу классификации гумусовых веществ, а аналитически выделяемые группы соответствуют реальным химико-техническим возможностям, имеющимся в распоряжении исследователя.

ГЛАВА 9

НЕСПЕЦИФИЧЕСКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА В ПОЧВАХ

Главным источником неспецифических соединений служат растительные и животные остатки. Наибольшая масса остатков поступает за счет растительного опада, значительно меньше биомасса беспозвоночных и позвоночных животных и микроорганизмов. Неспецифическими называют вещества, синтезируемые живыми организмами и поступающие в почву после их отмирания. Строение всех этих веществ достаточно хорошо изучено. Неспецифические соединения участвуют в обмене с фрагментами специфических гумусовых веществ, включаясь в состав их молекул или высвобождаясь в результате ферментативного или гидролитического расщепления. Одни и те же вещества, например аминокислоты, могут находиться в почве в свободном состоянии, входить в состав сложных веществ биологического происхождения (белков) или в состав гумусовых кислот. К неспецифическим веществам относятся только те компоненты, которые присутствуют в почве в свободном виде:

или в составе более сложных веществ растительного или животного происхождения, но не входят в состав гумусовых кислот.

Химический состав растительных остатков различных ценозов имеет общие черты, хотя количественное содержание компонентов варьирует в широких пределах. Преобладают углеводы (целлюлоза, гемицеллюлозы, пектиновые вещества), лигнин, белки, липиды (табл. 44). остальные вещества содержатся в относительно небольших количествах.

Таблица 44

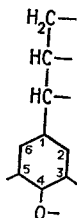
Химический состав органических остатков, % на сухое беззольное вещество
(по Александровой, 1980)

Организмы	Зола	Белки и родственные им вещества	Углеводы		Лигнин	Липиды и дубильные вещества
			гемицеллюлозы, пектиновые вещества	целлюлоза		
Бактерии	2—00	40—70	Есть	Нет	0	1—40
Водоросли	20—30	10—15	50—60	5—10	0	1—3
Лишайники	2—6	3—5	60—80	5—10	8—10	1—3
(кустистые и пластинчатые)						
Мхи	3—10	5—10	30—60	15—25	—	5—10
Папоротникообразные	6—7	4—5	20—30	20—30	20—30	2—10
Хвойные:						
древесина	0,1—1	0,5—1	15—25	45—50	25—30	2—12
хвоя	2—5	3—8	15—20	15—20	20—30	5—20
Лиственные:						
древесина	0,1—1	0,5—1	20—30	40—50	20—25	5—15
листья	3—8	4—10	10—20	15—25	20—30	5—15
Многолетние травы:						
злаки	5—10	5—12	25—35	25—40	15—20	2—10
бобовые	5—10	10—20	15—25	25—30	15—20	2—10

После отмирания живых организмов весь этот сложный комплекс веществ поступает в почву или на ее поверхность, разлагается или трансформируется в специфические гумусовые вещества. Некоторая часть остатков уносится с поверхностным или внутрипочвенным стоком.

Лигнин. Значение лигнина определяется тем, что это, во-первых, одно из наиболее устойчивых против разложения неспецифических соединений и, во-вторых, тем, что он содержит бензольные ядра, несущие в качестве заместителей пропановые цепочки, гидроксильные и метоксильные группы. Углеродный скелет такого ядра сходен со скелетом ароматических продуктов деструкции гумусовых кислот.

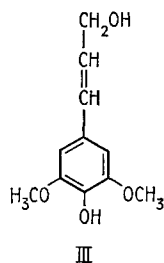
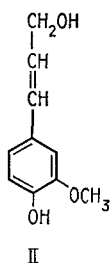
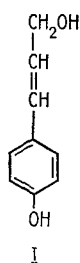
В основе строения макромолекулы лигнина лежит элементарное звено типа C_6C_3 , которое называют фенилпропановым звеном:



В качестве заместителей в ароматическом кольце могут быть атомы

и группы Н, С—, ОСН₃; в пропановой цепочке —ОН, —О—, =С=О и др.

Как указывают С. М. Манская и Л. А. Кодина, предшественниками и соответственно структурными звеньями лигнина являются три спирта и их остатки: *n*-кумаровый (I), кониферилловый (II) и синаповый (III):



Соотношение структурных единиц в лигнинах различного происхождения неодинаково. В древесине хвойных растений преобладают кониферилловые структуры, в лиственных — синапиловые (сиреневые), в травянистых растениях — *n*-кумарилловые. Фрагмент структурной схемы макромолекулы лигнина по К. Фрейденбергу показан на рис. 33.

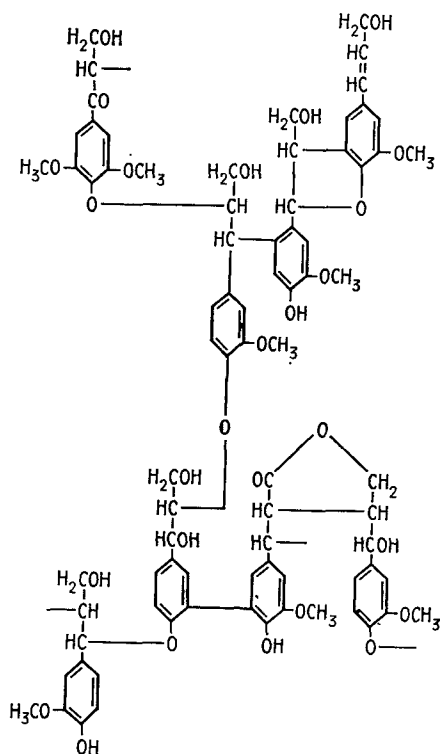


Рис. 33. Фрагмент структурной схемы макромолекулы лигнина

Лигнин хорошо гумифицируется, причем его трансформация осуществляется как путем частичных изменений макромолекулы, так и путем распада до мономеров. При гумификации лигнина содержание углерода в нем постепенно падает от 62—65% до 59—60%, несколько уменьшается содержание водорода — от 6—6,5 до 5,5—6%. Очень резко снижается количество метоксильных групп ОСН₃ — от 11—12 до 7—8%. Деметилирование — один из характерных элементарных процессов гумификации. Несколько снижается количество гидроксильных — от 6—7 до 5—6%.

Характерны также изменения количества карбоксильных групп и содержания азота. На начальной стадии гумификации лигнин содержит сравнительно немного карбоксильных групп — СООН — около 80—100 мг·экв/100 г. Емкость катионного об-

мена не превышает 30—50 мг·экв/100 г, поскольку не все карбоксильные группы участвуют в катионном обмене при нейтральной реакции среды. По мере развития гумификации число групп —СООН может достигать 140—160 мг·экв/100 г и более, что уже соизмеримо с количеством карбоксильных в гуминовых кислотах.

При микробиальном разложении и гумификации соломы в лигнине быстро нарастает и содержание азота. Исходные препараты лигнина содержат азот всего лишь в количестве десятых долей процента. После длительной гумификации в лигнине накапливается до 3—3,5% азота, что соизмеримо с его содержанием в гумусовых кислотах. В процессе гумификации лигнина азот накапливается преимущественно за счет так называемого «негидролизуемого» азота, тогда как доля аммонийного азота и азота α -аминокислот снижается в 2—3 раза.

Второй путь трансформации лигнина — распад до мономеров, сопровождается последующим деметилированием и окислением продуктов распада. Состав этих продуктов разнообразен. Об их наборе можно судить по тем низкомолекулярным соединениям ароматической природы, которые отщепляются от лигнина при мягком щелочном или кислотном гидролизе. Часть из них показана на рис. 34.

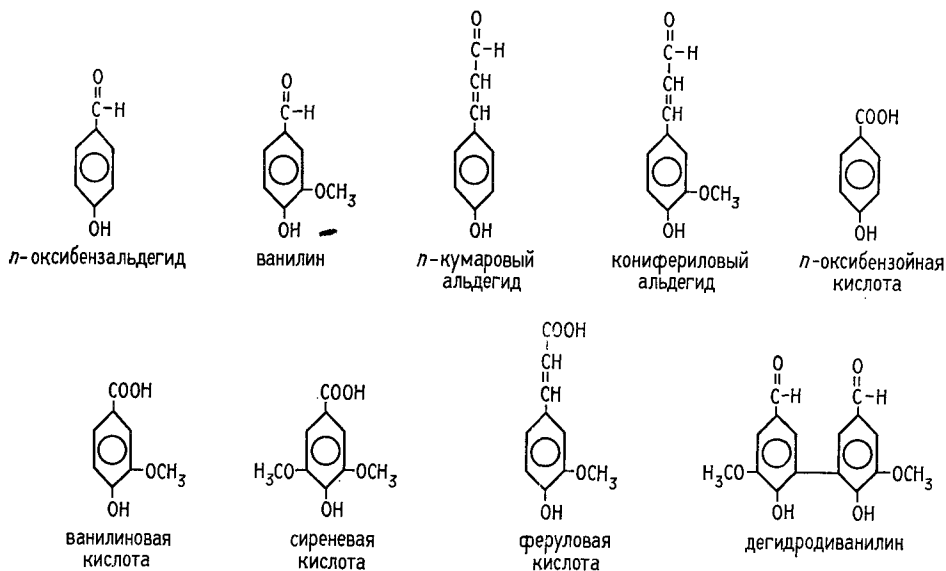
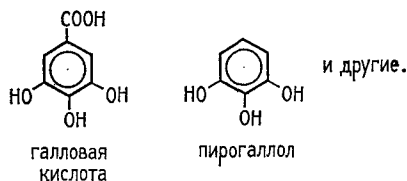
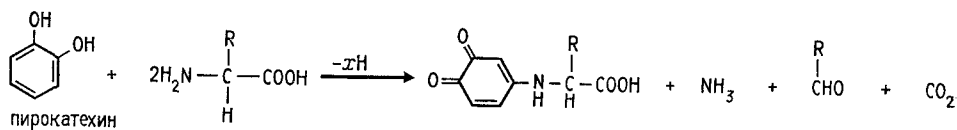


Рис. 34. Продукты распада лигнина

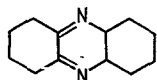
Различные производные фенолов продуцируются также в почве микроорганизмами, в том числе образуется



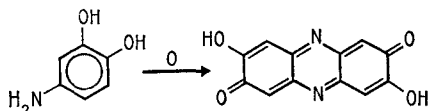
Низкомолекулярные продукты распада лигнина легко вступают в реакции конденсации и полимеризации, образуя темноокрашенные вещества, сходные с гумусовыми кислотами. В этих реакциях участвуют аминокислоты и другие азотсодержащие соединения. Так, в присутствии фенолоксидаз пирокатехин (катехол) взаимодействует с аминокислотами так, что атом азота оказывается непосредственно связан с углеродным атомом кольца. Происходит окисление фенола до хинона, дезаминирование и декарбоксилирование второй молекулы аминокислоты:



Важное значение имеют реакции фенолов, ведущие к замыканию циклов через атомы азота и образованию гетероциклических продуктов конденсации. Например, аминифенолы в присутствии окислителей конденсируются в полимерные структуры или образуют производные феназина

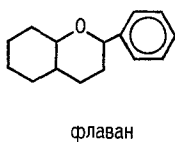
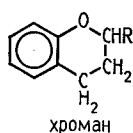


Примером может служить конденсация 4-амино-катехола:



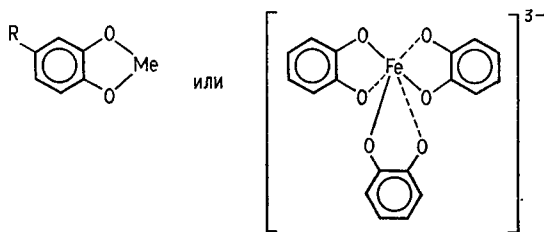
Две приведенные выше реакции показывают возможные механизмы включения азота в формирующиеся молекулы гуминовых кислот.

Флавоноиды и дубильные вещества. Источниками фенольных соединений в почвах являются также представители обширной группы веществ, объединяемых общим термином *флавоноиды*. Если в основе строения лигнина лежит звено C_6-C_3 , то для флавоноидов характерен дифенилпропановый скелет типа $C_6-C_3-C_6$. Большинство флавоноидов являются производными хромана или флавана:



В число флавоноидов входит большая группа веществ, в том числе катехины, антоцианоидины, флавоны, флавонолы, ауруны и др., различающиеся прежде всего числом и расположением кислородных атомов в трехуглеродной цепочке. Флавоны, флавонолы, антоцианы окрашивают растительные ткани в желтый, красный, синий цвет.

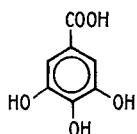
Соединения этих групп обладают высокой реакционной способностью. Как и вообще фенольные соединения, они образуют комплексные соединения с ионами тяжелых металлов. Особенно характерно комплексобразование для ортодифенолов:



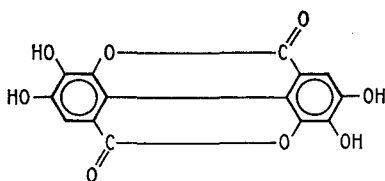
Флавоноиды могут служить одним из источников фенольных соединений для последующего синтеза гуминовых кислот.

Не менее важное свойство веществ этой группы — способность к легкому окислению, особенно при воздействии солнечного света и последующей конденсации окисленных продуктов с образованием меланиноподобных веществ. Наиболее характерны такие реакции для катехинов; происходят они при участии полифенолоксидазы или пероксидазы. Образующиеся довольно сложные соединения имеют темную окраску, и в их составе обнаруживаются различные аминокислоты, что сближает их с гумусовыми веществами. Такого рода продукты конденсации были, в частности, найдены в черном чае.

Источниками фенольных соединений являются также *дубильные вещества*, которые разделяют на две группы: гидролизуемые и конденсированные (негидролизуемые). Гидролизуемые дубильные вещества представлены смесью сходных по строению веществ. В их основе лежит молекула глюкозы (или другая гексоза), которая эфирными связями связана с галловой или эллаговой кислотой:



галловая кислота



эллаговая кислота

Типичным представителем этой группы дубильных веществ является китайский таннин, строение которого, по М. Н. Запрометову, показано на рис. 35.

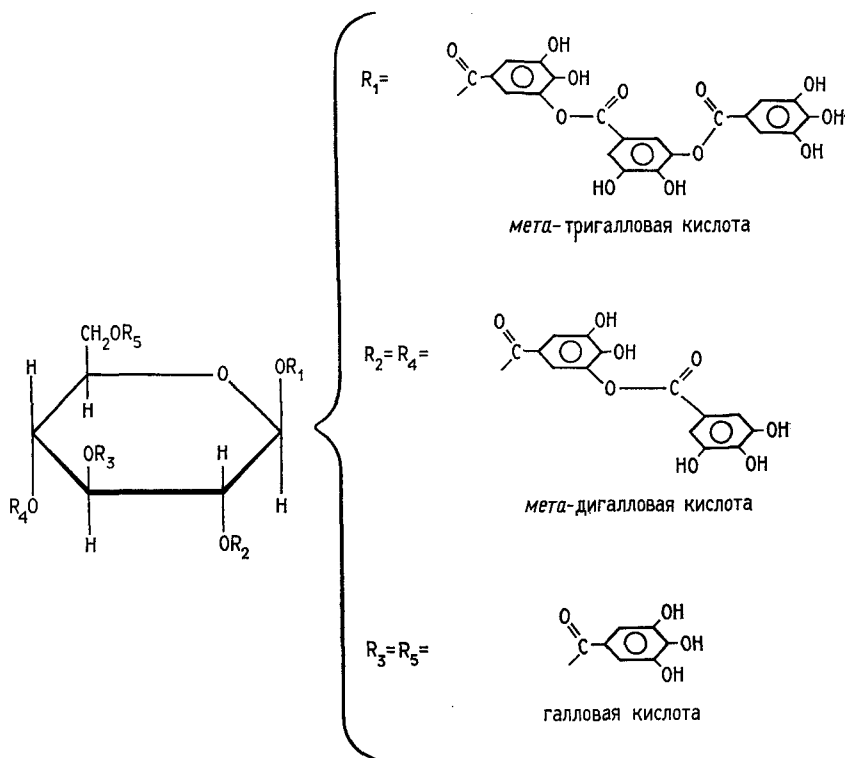


Рис. 35. Строение китайского таннина (по Запрометову)

Конденсированные дубильные вещества — это производные катехинов и некоторых других флавоноидов, образующиеся в результате реакции окислительной конденсации. В отличие от гидролизующихся дубильных веществ эти соединения при действии кислот не гидролизуются, а конденсируются с образованием нерастворимых темно-красных или бурых осадков.

Значение флавоноидов в гумусообразовании, видимо, больше, чем это считается в настоящее время. Следует упомянуть, что английский ботаник М. Харст, рассматривая возможные источники ароматических фрагментов для гумификации, предложил в зависимости от происхождения различать лигниновые, флавоноидные и пигментные гуминовые кислоты.

Пигменты. В составе органического вещества почв постоянно присутствует большая группа разнообразно окрашенных веществ растительного и микробного происхождения, несколько условно объединяемых понятием «пигменты». В их число входят меланины, пигменты группы оксиантрахинонов и родственные им вещества, хлорофиллы.

Меланинами называют высокомолекулярные азотистые или безазотистые вещества, окрашенные в бурые, темно-коричневые или черные цвета. В процессе жизнедеятельности темноокрашенные пигменты образуются многими микроскопическими грибами, актиномицетами, бактериями, встречающимися или даже широко распространенными в почвах.

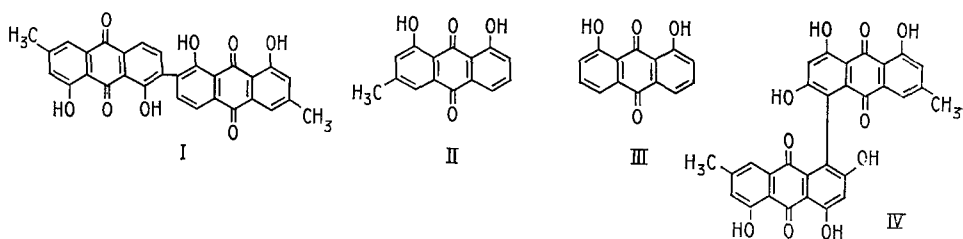
По многим свойствам такие пигменты сходны с гумусовыми кислотами. Например, меланиновые пигменты из культуральной жидкости и клеток актиномицетов имеют в своем составе 50—60% С, 4,5—6,5% Н, 2—10% N. Элементный состав грибных пигментов колеблется примерно в тех же пределах. Спектры поглощения в видимом диапазоне характеризуются пологими, без максимумов, кривыми с постепенно уменьшающейся оптической плотностью от 400 до 750 нм. Интенсивность окраски растворов таких пигментов того же порядка, что и окраска растворов гуматов натрия, выделенных из подзолистых и серых лесных почв. Большое сходство обнаруживается и по инфракрасным спектрам; в спектрах пигментов преобладают полосы поглощения около 1700 см⁻¹ (группа —COOH), 1650 и 1600 см⁻¹ (полоса «амид I» и группа C=O). Интенсивные полосы поглощения лежат в интервалах 1000—1100 см⁻¹ (спиртовые группы, углеводы) и 1220—1250 см⁻¹ (—COOH).

Некоторые из темноокрашенных пигментов по изученным свойствам почти не отличимы от гуминовых кислот. Несмотря на это, нельзя ставить знак равенства между пигментами и гуминовыми кислотами прежде всего потому, что далеко не все меланиновые пигменты совпадают по свойствам с гумусовыми веществами. Кроме того, следует иметь в виду, что, поступая в почву, эти пигменты так же, как и другие составные части почвенного гумуса, подвергаются трансформации.

Органическими растворителями (ацетон, эфир, бензол, хлороформ) из почвы можно извлечь ярко окрашенные пигменты, относящиеся к группе оксиантрахинонов. Некоторые из них экстрагируются и раствором щелочи вместе с гумусовыми веществами. Для экстракции используют также смесь водного раствора щелочи и ацетона. После очистки и разделения удается получить серию пигментов, окрашенных в желтые, оранжевые, красные, пурпурные тона. При добавлении концентрированной H₂SO₄ некоторые из пигментов меняют окраску от красной до изумрудно-зеленой.

В основе строения этих пигментов лежат оксиантрахиноны и различные их производные. Д. Мак-Граф выделил из почвы Ирландии пиг-

мент, который он назвал хризоталунином (I); это — дегидродимер хризофанола (II), или 1,1',8,8'-тетраокси-3,3'-диметил-7,7'-диантрахинон. Выделены из почв также пигменты типа хризазина (III) и скирина (IV):



Пигменты ряда оксиантрахинонов обладают заметной физиологической активностью и способностью к реакциям конденсации, а их конденсированные кольца могут служить непосредственным источником ароматических фрагментов гумусовых кислот. Родственные этим пигментам антрахиноны японский исследователь К. Кумада идентифицировал в продуктах окисления гуминовых кислот щелочным раствором перманганата калия.

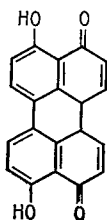
Экстрагируемые органическими растворителями свободные пигменты содержатся в почвах в небольших количествах: единицы или первые десятки миллиграммов в 1 кг почвы, но они постоянно продуцируются живыми организмами и участвуют в общей цепи превращений гумусовых веществ.

Особый интерес представляет зеленый пигмент, который первоначально был назван даже «зеленой гуминовой кислотой» (green humic acid).

Этот пигмент экстрагируется из почвы водным раствором щелочи и затем осаждается при подкислении вместе с гуминовой кислотой. В классификации гумусовых веществ, по Кумаде, он обозначается символом P_g . Содержание пигмента P_g в почвах иногда бывает столь велико, что щелочная вытяжка имеет ясно выраженный зеленоватый оттенок. При фракционировании компонентов такой вытяжки на колонке с гелем сефадекса фракция P_g формирует хорошо ограниченную зону, окрашенную в яркий зеленый цвет. Эта фракция движется по колонке наиболее медленно, что указывает на ее низкую молекулярную массу.

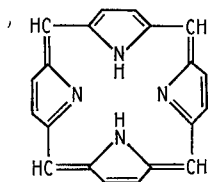
Пигмент P_g легко можно обнаружить по характерному спектру поглощения. Если гумусовые кислоты имеют пологие спектры в диапазоне 400—750 нм, то для P_g характерны две пары максимумов при 420—425, 450—460 нм и 570—580, 615—620 нм. Наличие максимумов в спектрах поглощения указывает на присутствие P_g , а по интенсивности максимума в области 620 нм его содержание можно установить количественно.

Структурно этот пигмент близок к 4-9-диоксиперилен-3,10-хинону:




Зеленый пигмент продуцируется микроскопическими грибами, в частности *Sporosium graniforme*, и встречается в почвах различных природных зон; количество его может достигать 10% от содержания гуминовой кислоты и даже больше. Фракция P_g обычно приурочена к почвам, испытывающим хотя бы временное повышенное увлажнение; она характерна для дерново-подзолистых и бурых лесных почв, ряда пойменных почв; накопление P_g усиливается при развитии временных процессов оглеения. В лугово-степной и степной зонах фракцию P_g также можно встретить в почвах, испытывающих несколько повышенное увлажнение, например в лугово-черноземных.

Среди других пигментов растительного происхождения определенное значение имеют порфирины, в частности производные хлорофилла и продукты его деструкции. В основе строения хлорофилла лежит ароматическая гетероциклическая система — порфин:

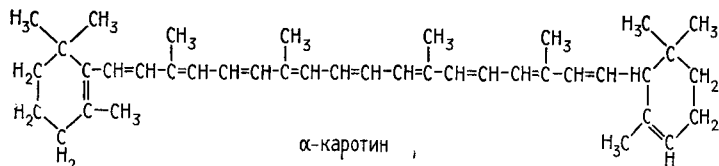


Производные порфина с углеродными заместителями в пиррольных

циклах  называются порфиринами.

В различных почвах найдены хлорофилл а, хлорофилл б, феофитины а и б и другие продукты распада хлорофилла. Обнаружены также хлорофиллоподобные пигменты, которые пока не удалось отнести к известным в биохимии растений соединениям. Найдены в почвах каротин и ксантофилл — красящие желтые вещества растительных тканей. По химической классификации хлорофиллы и каротиноиды относятся к разным группам, но они сопутствуют друг другу и совместно встречаются в почвах. В основе каротиноидов лежат остатки изопрена

CH_3
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}_2$, образующие сплошную цепь сопряженных двойных связей; это обуславливает достаточно интенсивную окраску каротиноидов:



Пигменты типа хлорофилла и каротиноидов постоянно поступают в почву с растительным опадом и обогащают органическое вещество гетероциклическими формами соединений азота и углеводородными цепочками с развитой цепью сопряженных углерод — углеродных двойных связей. Эти структурные фрагменты существенны для процесса гумификации. Кроме того, пигменты и их производные или продукты частичной деструкции обладают физиологической активностью и способны к реакциям комплексообразования. Это позволяет предполагать их активную роль в почвообразовании, хотя конкретные механизмы

взаимодействия и трансформации пигментов изучены крайне недостаточно.

Хлорофилл и его производные могут быть использованы для диагностики и оценки интенсивности почвенных биохимических процессов. Содержание хлорофилла (или его производных) в почвах легко установить спектрофотометрическим методом. Качественно присутствие хлорофилла в спиртобензольных экстрактах из почв устанавливают по максимумам при 660—670 нм в спектрах поглощения (рис. 36). Обычно липидная фракция органического вещества почв, извлекаемая спиртобензольной смесью, характеризуется сравнительно пологим спектром поглощения без максимумов; спектр липидов в видимой области напоминает спектры гумусовых кислот. В присутствии хлорофилла появляется четко очерченный максимум при 660—670 нм и серия других полос поглощения меньшей интенсивности. Пигмент P_g имеет максимум поглощения при 620 нм и легко отличим от хлорофилла. Измерив оптическую плотность спиртобензольного экстракта при 666 нм, можно найти концентрацию хлорофилла по формуле:

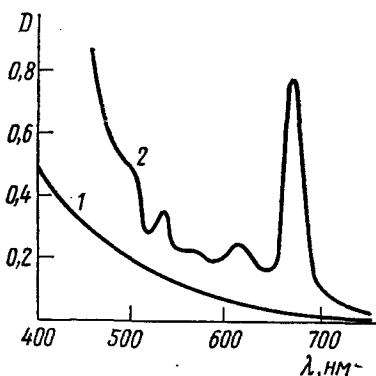


Рис. 36. Спектры липидной фракции почв (1) и раствора хлорофилла (2)

$$C_{\text{хл}} = 13,26 E_{666} \text{ мкг/мл},$$

где 13,26 — коэффициент пропорциональности, а E_{666} — приращение оптической плотности при 666 нм исследуемого экстракта по сравнению с фоновой кривой (или высота максимума, см. рис. 36).

В почве присутствуют различные хлорофиллоподобные вещества, и большинство из них имеют максимум поглощения при 666—670 нм. Поэтому приведенный выше расчет дает суммарную концентрацию хлорофиллоподобных веществ, в состав которых входит порфириновое кольцо.

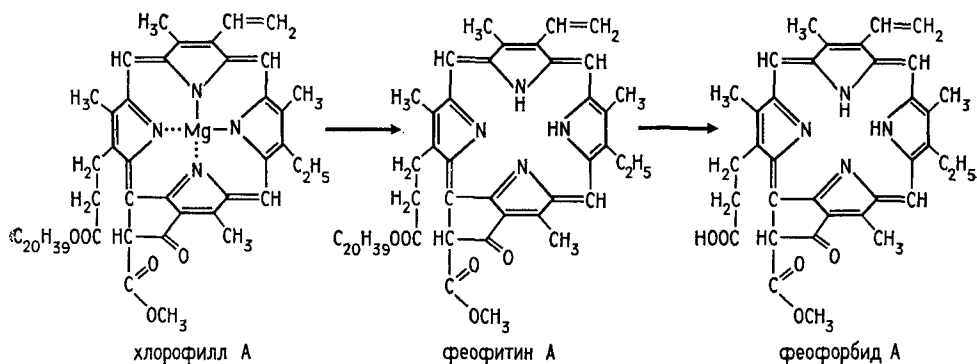


Рис. 37. Стадии трансформации хлорофилла в почве

Содержание в почвах хлорофиллоподобных веществ, найденных этим методом, колеблется в очень широких пределах: от сотых долей

до единиц миллиграммов на 1 кг почвы. Минимум содержания обычно приурочен к почвам с высокой биологической активностью, где интенсивно осуществляется трансформация поступивших в почву органических остатков.

В почве под действием микроорганизмов хлорофилл быстро трансформируется. Сначала он теряет магний, образуя феофитин А, а затем отщепляется фитольная боковая цепь с формированием феофорбида А (рис. 37). После этого осуществляется более глубокий распад при возможном включении пирролов в состав гумусовых веществ. При ослабленной или подавленной биологической активности хлорофилл сохраняется долгое время и накапливается в больших размерах. Так, О. Н. Бирюкова в глинистых отложениях плиоценового возраста (25 млн. лет) нашла до 200 мг/кг хлорофиллоподобных веществ, столь длительная сохранность которых объясняется высокой степенью изолированности изученных отложений от биологически активной среды.

В лесных подстилках количество хлорофилла повышено и может достигать 50—150 мг/кг.

Липиды. В группу липидов включают все вещества, извлекаемые из почвы органическими растворителями. Таким образом, это аналитическая группа веществ, объединяемых по характеру растворимости, а не по общему типу строения. Главными компонентами этой группы являются воска и смолы, поэтому в литературе часто употребляют термин «воскосмолы» для обозначения веществ, входящих в состав спиртобензольного экстракта из почв. Органические растворители извлекают также из почв углеводороды, в том числе полициклические, стероиды, глицириды, фосфолипиды, различные органические кислоты, включая фенокси-кислоты, а также обсужденные выше пигменты и соединения других классов.

Воска образованы сложными эфирами высших жирных кислот и высокомолекулярных одноатомных (иногда двухатомных) спиртов. Кроме того, в составе восков всегда присутствуют свободные спирты и кислоты, а также углеводороды и различные примеси. Входящие в состав восков кислоты и спирты обычно представлены насыщенными соединениями с неразветвленной углеродной цепочкой и числом углеродных атомов от 12 до 34. В наибольших количествах присутствуют кислоты с числом углеродных атомов от C_{16} до C_{26} , причем преобладают кислоты с четным числом углеродных атомов; в их числе главным образом пальмитиновая $C_{15}H_{31}COOH$, стеариновая — $C_{17}H_{35}COOH$, арахидиновая — $C_{19}H_{39}COOH$, бегеновая — $C_{21}H_{43}COOH$, лигноцерининовая — $C_{23}H_{47}COOH$, церотиновая — $C_{25}H_{51}COOH$. Обнаружены в почвах и непредельные жирные кислоты, например олеиновая — $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$.

Аналогичный характер имеют и высшие спирты, например цетиловый спирт $CH_3(CH_2)_{14}CH_2OH$. В торфяных восках были найдены спирты с длиной углеродной цепи C_{20} , C_{22} , C_{24} , C_{25} , C_{26} , C_{28} , C_{30} . Такой состав восков указывает на их родство с восками растительных и животных остатков, в которых преимущественно содержатся воска, образованные насыщенными неразветвленными кислотами и спиртами с четным числом атомов углерода в молекуле.

В составе липидов встречаются вещества, стимулирующие рост растений, а также ингибиторы и токсины, как, например, диоксистеариновая кислота $CH_3(CH_2)_7CHONCHON(CH_2)_7COOH$ и масляная кислота $CH_3(CH_2)_2COOH$.

Доля липидов в составе органического вещества минеральных горизонтов почв колеблется от 2—4 до 10—12% от $C_{общ}$. В органогенных

горизонтах A_0 и торфах липиды накапливаются в значительно больших размерах — до 15—20%. Высокое содержание восков в торфах позволяет их использовать в целях промышленного получения воска.

Накопление липидов в гумусных горизонтах зонального ряда почв обычно находится в обратной зависимости от степени гумификации и содержания гуминовых кислот. В серых лесных, черноземных, каштановых почвах с высокой степенью гумификации органического вещества доля липидов минимальна — 2—4%. В тундровых, подзолистых и полупустынных почвах она повышается в 2—3 раза.

Углеводы. Общее содержание углеводных компонентов в почвах колеблется от 5—7 до 25—30% от $C_{\text{общ}}$, но их преобладающая часть находится в связанной форме, входя в состав гумусовых кислот и нерастворимого остатка («гумина»). По расчетам Л. К. Садовниковой, с растительными остатками в почвы ежегодно поступает от 2 до 14 т/га углеводов, значительная часть которых минерализуется или участвует, как структурные фрагменты, в формировании вновь образованных гумусовых кислот.

Содержание и состав углеводов в почвах обычно определяют после кислотного гидролиза почв или их фракций. В гидролизатах в наибольших количествах обнаруживаются гексозы, пентозы, аминсахара, уроновые кислоты.

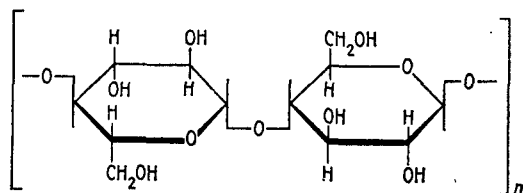
Свободные углеводы (не связанные с гумусовыми кислотами) активно участвуют в почвенно-химических реакциях. Они образуют комплексные соединения с ионами металлов, вступают в химическое или адсорбционное взаимодействие с глинистыми минералами, способствуя созданию почвенной структуры. При минерализации аминсахаров высвобождается необходимый растениям азот. Углеводы — один из важнейших источников углерода и энергии для почвенных микроорганизмов. Кроме того, некоторые сахара стимулируют развитие корневых систем.

В почвах встречаются представители всех классов углеводов: моносахариды, олигосахариды и полисахариды. Свободные моносахариды обнаруживаются в почвенном растворе в микроколичествах и быстро утилизируются микроорганизмами. Медленнее трансформируются олигосахариды (от греч. *oligos* — малый), состоящие из 2—10 моносахаридных остатков. К олигосахаридам относятся сахароза, целлобиоза, лактоза и др.

Наиболее устойчивы в почвах полисахариды (более 8 мономерных единиц), образующие при разложении олиго- и моносахариды. К числу главнейших полисахаридов относится целлюлоза, крахмал, хитин — азотсодержащее вещество и ряд других.

Целлюлоза была выделена из почвы раствором основной соли меди в водном аммиаке. Образующиеся в таком растворе медно-аммиачные ионы $[Cu(NH_3)_m]^{2+}$ в присутствии избытка OH^- активно взаимодействуют с гидроксильными группами целлюлозы, ослабляя межмолекулярные связи в целлюлозе, что и приводит к ее переходу в раствор.

Молекула целлюлозы построена из повторяющихся звеньев ангидро-D-глюкозы, соединенных гликозидной связью:



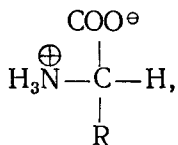
Целлюлоза построена из повторяющихся одинаковых звеньев; многие другие полисахариды при гидролизе дают смесь моносахаридов. Сложными полисахаридами являются гемицеллюлозы, образующие при деструкции глюкозу, маннозу, галактозу и др. Гемицеллюлозы отличаются от целлюлозы более легкой растворимостью в щелочных растворах; они легче гидролизуются разбавленными кислотами.

Парадоксальным на первый взгляд представляется высокое содержание углеводов в почвах, поскольку они сравнительно легко и быстро разлагаются микроорганизмами. Интересные данные по скорости разложения полисахаридов в почве приводит М. Чешир. Используя метод Форсита, он выделил из почвы препарат полисахаридов, а затем поставил опыты по компостированию почв, к которым были добавлены разные количества предварительно полученного полисахарида. В ходе компостирования оказалось, что в почвах, к которым не добавляли препарат полисахарида, содержание углеводов изменялось медленно и в небольших размерах. В то же время добавленный к почве полисахарид разлагался быстро и практически полностью (за 8—16 недель). Это показывает, что устойчивость почвенных полисахаридов объясняется их прочным взаимодействием с гумусовыми кислотами или минеральными компонентами почв.

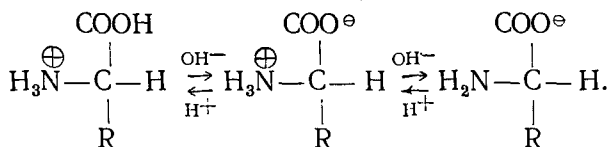
Азотсодержащие соединения. Важнейшими неспецифическими азотсодержащими веществами, которые обнаруживаются в почвах в свободном состоянии, являются белки, полипептиды, аминокислоты, аминосакхара, нуклеиновые кислоты и их производные, хлорофилл, амины и некоторые другие вещества. Термин «свободное состояние» несколько условен, так же как и в отношении углеводов и других соединений. Он означает только, что то или иное соединение не входит в состав специфических гумусовых веществ. Большая часть таких «свободных» форм адсорбирована на поверхности глинистых минералов или образует нерастворимые соединения с минеральными компонентами. Иногда свободными называют те вещества, которые переходят в водную вытяжку (водорастворимые вещества) или обнаруживаются непосредственно в почвенном растворе. Количество водорастворимых азотсодержащих органических веществ невелико.

Белки сложены полипептидными цепями, состоящими из остатков α -аминокислот. Простые белки — протенины — содержат только аминокислоты. Сложные белки — протейиды — содержат протенины и простетическую группу, в роли которой выступают углеводы, липиды, нуклеиновые кислоты и др.

Аминокислоты содержат одновременно кислотные —COOH и основные —NH₂ группы, благодаря чему они обладают как кислотными, так и основными функциями. В твердом состоянии аминокислоты находятся в форме диполярных ионов или цвиттер-ионов:



которые возникают вследствие того, что α -аминогруппа связывает водородный ион карбоксильной группы. В растворах характер молекулы зависит от кислотности среды. В кислой среде цвиттер-ион протонируется и молекула в целом приобретает положительный заряд, становится катионом. В щелочной среде молекула теряет протон и становится анионом:



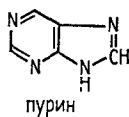
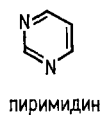
кислая среда \rightleftharpoons щелочная среда

При электрофорезе аминокислоты, в зависимости от их заряда, движутся к катоду или аноду. При некотором значении pH молекулы несут равные по величине отрицательные и положительные заряды. Такая молекула неподвижна в электрическом поле, а величина pH, при которой частица несет равные по величине отрицательные и положительные заряды, называется *изоэлектрической точкой*. Изоэлектрические точки аминокислот, как правило, отличаются от pH 7 и неодинаковы. Это вызвано тем, что кислотность кислой группы цвиттер-иона — NH_3^+ не равна по величине основности основной группы — COO^- , причем эти свойства определяются строением молекулы.

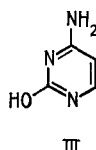
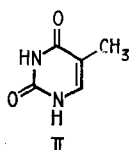
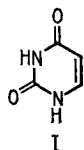
Изоэлектрические точки являются важной характеристикой и других составных частиц почв, в частности гумусовых кислот, тонкодисперсных минералов. Одновременное присутствие положительных и отрицательных зарядов — характерное свойство твердых фаз почвы. Этим, в частности, объясняется способность почв, особенно торфянистых, сорбировать такие анионы, как Cl^- и NO_3^- .

В литературе раньше встречался термин «почвенный белок», под которым понимали азотсодержащие органические соединения, близкие по количеству азота и составу аминокислот к белкам. В указанном смысле этот термин употреблять не следует, поскольку такого состава азотсодержащие продукты могут быть получены при гидролизе гуминовых кислот. Правильнее говорить о возможном присутствии в почвах свободных или связанных (адсорбированных) белков, принадлежащих группе неспецифических соединений.

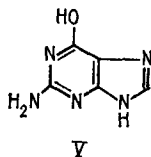
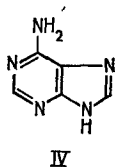
Другой важной группой азотсодержащих веществ являются нуклеиновые кислоты и продукты их распада. Рибонуклеиновая кислота РНК содержит остатки фосфорной кислоты, D-рибозы и четырех гетероциклических аминов (оснований): аденина, гуанина, цитозина и урацила. В состав дезоксирибонуклеиновой кислоты ДНК входят фосфорная кислота, D-2-дезоксирибоза, аденин, гуанин, тимин и цитозин. Эти гетероциклические амины (основания) являются производными пиримидина и пурина:



Производными пиримидина являются урацил (I), тимин (II) и цитозин (III):



К производным пурина относятся аденин (IV) и гуанин (V):

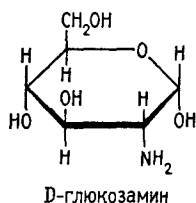


IV

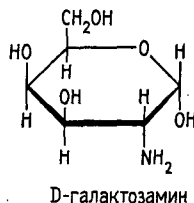
V

Нуклеиновые кислоты найдены в почвах. По данным Х. Кортеца и М. Шнитцера, около 8% всего почвенного азота представлено пуриновыми и пиримидиновыми основаниями, а в фульвокислотах на их долю может приходиться до 19% N. Однако, по другим данным, доля оснований не превышает 1% от общего содержания азота. Различная оценка вклада пуриновых и пиримидиновых оснований в формирование запасов азотсодержащих соединений почв вызвана как природным варьированием свойств почв, так и методическими трудностями определения малых количеств оснований в сложной смеси гумусовых веществ. Тем не менее пуриновые и пиримидиновые основания представляют особый интерес для химии гумуса, поскольку они постоянно поступают в почву с бактериальными и растительными остатками и могут служить прямым источником гетероциклических соединений азота при формировании специфических гумусовых кислот.

Значительная часть почвенного азота представлена аминасахарами. Прямыми методами после гидролиза почвы были идентифицированы D-глюкозамин, D-галактозамин и ряд других соединений:



D-глюкозамин



D-галактозамин

Аминасахара входят в состав сложного комплекса полисахаридов, образующих клеточные стенки, мембраны, капсулы бактерий и грибного мицелия, и выполняют роль, аналогичную роли целлюлозы в высших растениях.

Хитин — полисахарид, состоящий из остатков N-ацетил-глюкозамина, образует наружный скелет насекомых, ракообразных и с их остатками попадает в почву. Поскольку хитин не растворим в щелочах, его остатки могут входить в состав так называемого почвенного «гумина».

ГЛАВА 10

ГУМУСОВЫЕ КИСЛОТЫ.

СОСТАВ И СВОЙСТВА

Гумусовые кислоты, главные и специфические продукты гумификации органических остатков в почвах, изучали многие выдающиеся химики и почвоведы. После выделения гуминовой кислоты из торфа Ф. Ахардом в 1786 г. последовала серия блестящих исследований, вы-

полненных в первой половине XIX в. К. Шпренгелем, Я. Берцелиусом, Р. Германом, А. Тэером; затем во второй половине XIX в. публикуются классические работы Я. Ван-Беммелена, П. А. Костычева. В первой четверти XX в. тонкие экспериментальные работы выполняют А. А. Шмук, О. Шрейнер, Е. Шори, С. Оден, А. Г. Дояренко и многие другие исследователи. В 30—40-е гг. формируются уже несколько школ исследователей гумусовых кислот. Школа советских исследователей была создана академиком И. В. Тюриным; большой вклад в изучение гумусовых кислот внесли М. М. Кононова, С. С. Драгунов, В. В. Геммерлинг, В. И. Касаточкин, Л. Н. Александрова, В. В. Пономарева. В Западной Европе немалое влияние на развитие исследований оказали Е. Вельте, У. Шпрингер, Г. Бейтельшпахер, В. Фляйг; на американском континенте — С. Ваксман, Ф. Стевенсон, Дж. Бремнер, М. Шнитцер; в Японии — К. Кумада, К. Киюма, Т. Хаяси, Т. Нагаи. Обширные исследования, особенно в последние три десятилетия, проведены также учеными стран СЭВ, Франции, Италии, Испании, Австралии.

Одна из главных задач, которая решалась в этих исследованиях — изучение химического строения гумусовых кислот. С этой целью были использованы наиболее совершенные инструментальные методы анализа и накоплены сведения о всех важнейших свойствах гумусовых кислот.

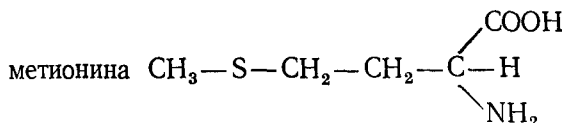
Элементный состав гумусовых кислот

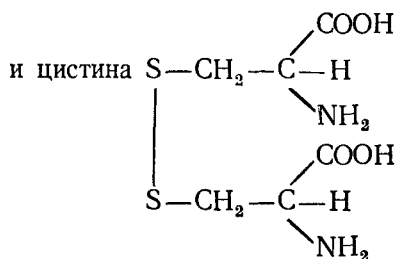
Элементный состав используется не только в качестве важнейшей характеристики гумусовых кислот как особого класса органических соединений, но и в связи с генетическими почвенными исследованиями. Посредством определения элементного состава дается оценка особенностей органического вещества типов, подтипов, разновидностей почв (включая культурные варианты) и отдельных генетических горизонтов. Исходным и априорным основанием для такого рода оценок служит соответствие состава гумусовых кислот условиям почвообразования, предположение о непрерывном изменении элементного состава в ходе почвообразования.

Сведения об элементном составе гумусовых кислот используются в современной литературе для суждения о степени их конденсированности, «зрелости», в качестве показателя направления процесса гумификации, для вычисления простейших формул гумусовых кислот и т. п.

Гуминовые кислоты (ГК) содержат (мас. %) 46—62% С, 3—6% N, 3—5% H и 32—38% O. Это среднестатистические пределы, а в индивидуальных препаратах возможны некоторые отклонения. Для фульвокислот (ФК) характерно более низкое содержание углерода — 36—44%, в их составе 3—4,5% N, 3—5% H и 45—50% O, т. е. они отличаются от ГК пониженным содержанием углерода и повышенным — кислорода.

Кроме этих четырех элементов ГК и ФК практически всегда содержат серу, фосфор и катионы различных металлов. Содержание серы составляет десятые доли процента, иногда до 1,0—1,2%, фосфора — сотые и десятые доли процента. Серу можно считать обязательным конституционным элементом; она присутствует, в частности, в составе аминокислот





Кроме того, сера входит в состав ГК и в виде адсорбционных комплексов (сульфатная сера).

Фосфор представлен остатками нуклеопротеидов, инозитолфосфатов, фосфолипидов, хемосорбированных фосфатов.

Катионы металлов не являются конституционными компонентами ГК и ФК, а их присутствие говорит об образовании простых или комплексных солей гумусовых кислот.

На основании высокого содержания углерода В. И. Касаточкин отнес ГК к классу карбонизованных соединений. Однако многие компоненты растительных остатков содержат не меньше, а зачастую и больше углерода, чем ГК. Так, в лигнине содержится 65% С, в липидах — около 72%. В то же время углеводы сравнительно бедны углеродом и обогащены кислородом; в глюкозе содержится 40% С. Таким образом, по элементному составу ГК занимают промежуточное положение между лигнином и углеводами, а фульвокислоты близки к углеводам и протеинам.

Среднее процентное (по массе) содержание углерода в гуминовых кислотах, даже одного типа почв, колеблется в довольно широких пределах (табл. 45).

Таблица 45

Среднее содержание углерода и вероятные пределы его колебаний в гуминовых кислотах, в % на сухое беззольное вещество

Источник гуминовой кислоты	С, %	Среднее квадратическое отклонение, σ	Коэффициент варьирования, V, %	Вероятные пределы колебаний, $M \pm \sigma$
Торфяно-болотные почвы, торфяники	58,7	2,81	4,8	53,1—64,3
Пойменные, луговые темноцветные почвы, рендзины	54,9	3,85	7,0	46,8—63,0
Дерново-подзолистые, подзолы	53,4	4,05	7,6	45,3—61,5
Бурые, лесные почвы, буроземы	55,1	2,30	4,2	50,5—58,7
Серые лесные почвы	54,5	3,84	7,1	46,4—62,6
Черноземы	57,9	2,96	5,1	52,0—63,8
Каштановые почвы	55,9	3,16	5,7	48,6—63,2
Солонцы, солоди	54,5	4,97	9,1	не опр.
Сероземы	56,0	4,00	7,2	47,6—64,4
Краснозем, красноцветные почвы	54,8	4,31	7,2	не опр.
Горно-коричневые почвы	55,2	4,75	8,6	—>—
Горно-луговые почвы	54,5	10,20	18,7	—>—
Гумусово-аллофановые, пепловые (Япония)	58,3	2,47	4,3	53,1—63,5
Из растительных остатков	56,1	2,82	5,0	50,5—61,7

Среднее квадратичное отклонение σ при достаточной численности выборки составляет, как правило, 3—4%, а коэффициент варьирования — 5—8%; при малом числе определений эти значения соответственно увеличиваются. Распределение величин содержания углерода в различных пробах гуминовых кислот практически не отличается от нормального закона; поэтому гуминовые кислоты отдельных типов и групп почв можно рассматривать как однородные совокупности, применяя к ним законы нормального распределения.

Причины существенных колебаний элементного состава ГК в пределах одной группы почв могут быть различными. Главную роль, видимо, играет пространственная и временная изменчивость почв, а состав кислот зависит как от гетерогенности почв, так и от той биохимической ситуации, которая имела место к моменту взятия почвенного образца. Меньшие коэффициенты варьирования характерны для состава ГК черноземов, где условия гумификации значительно более однородны, чем, например, в дерново-подзолистых почвах.

По средним данным, элементный состав гуминовых кислот различных типов почв довольно близок, а максимальная разница в содержании углерода между препаратами из дерново-подзолистых и черноземов не превышает 5%. Гуминовые кислоты из различных почв по процентному содержанию углерода образуют практически непрерывный ряд, постепенное и на каждом этапе недостоверное изменение свойств в котором приводит к достоверным различиям по составу между далеко отстоящими членами этого ряда. Постепенность изменения состава хорошо иллюстрирует рис. 38, где ясно выражены два мак-

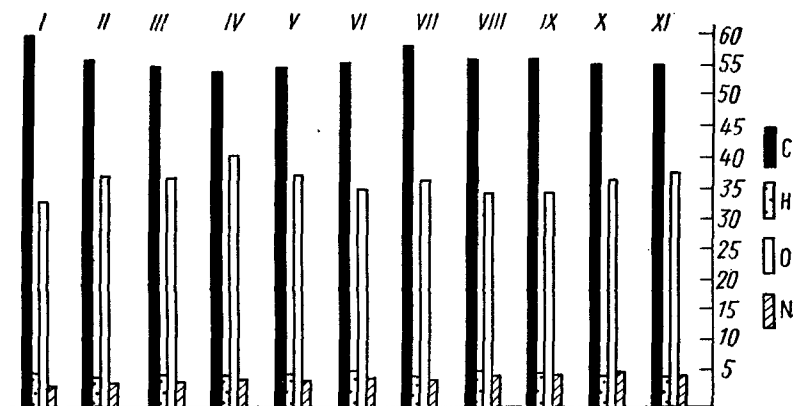


Рис. 38. Средний элементный состав гуминовых кислот (весовые проценты)
 I — торфяно-болотные почвы, II — пойменные, луговые, III — темноцветные, рендзины, IV — дерново-подзолистые, V — серые лесные, VI — бурые лесные, VII — черноземы, VIII — каштановые, IX — сероземы, X — солонцы, солоды, XI — краснозем, красноцветные

симула процентного содержания углерода: для кислот из торфяно-болотных почв и для черноземов.

Выражение элементного состава в весовых процентах не дает правильного и полного представления ни о роли отдельных элементов в построении вещества, ни о тех изменениях, которые происходят с гумусовыми веществами в ходе почвообразования. Истинное представление можно получить, используя атомные доли или атомные проценты,

которые показывают число атомов данного элемента в процентах к общему числу атомов в молекуле вещества.

Разночтения, возникающие при использовании весовых и атомных процентов при характеристике гумусовых кислот, ясны из следующего примера: если в группе $-\text{CH}_3$ два атома водорода будут заменены атомом кислорода, то весовое содержание углерода уменьшается от 80 до 41,4%, тогда как количество углерода в атомных процентах увеличивается от 25 до 33%, т. е. при фактическом увеличении доли атомов, представленных углеродом, можно было бы прийти к ошибочному выводу о снижении роли углерода в построении молекулы, если пользоваться весовыми процентами.

Средний элементный состав гуминовых кислот существенно изменяется, если его вычислить в атомных процентах (табл. 46). Значи-

Таблица 46

Средний элементный состав гуминовых кислот

Источник гуминовой кислоты	Содержание, ат. %				Атомные отношения		
	C	H	O	N	H:C	O:C	C:N
Торфяно-болотные почвы, торфяники	40,2	41,0	16,8	2,0	1,02	0,42	20,1
Пойменные, луговые	41,1	36,4	20,2	2,3	0,89	0,49	17,9
Темноцветные почвы, рендзины	37,4	41,5	19,8	2,2	1,11	0,53	17,0
Дерново-подзолистые, подзолы	37,5	39,8	20,3	2,4	1,06	0,54	15,6
Бурые лесные почвы, буроземы	37,4	42,2	17,9	2,5	1,13	0,48	14,9
Серые лесные почвы	38,1	40,3	19,2	2,4	1,06	0,50	15,9
Черноземы	42,5	35,2	19,9	2,4	0,83	0,47	17,7
Каштановые почвы	37,7	42,1	17,4	2,8	1,12	0,46	13,5
Солонцы, солоды	40,5	36,4	19,9	3,2	0,90	0,49	12,7
Сероземы	39,0	40,1	18,1	2,8	1,03	0,46	13,9
Красноземы, красноцветные почвы	42,1	33,4	21,8	2,7	0,79	0,52	15,6
Горно-луговые почвы	42,7	32,0	22,3	3,0	0,75	0,52	14,2
Из растительных остатков	37,0	43,5	16,7	2,8	1,18	0,45	13,2

тельно более рельефно выявляется роль отдельных элементов: на первое место по количеству выходит, как правило, водород, тогда как атомы углерода составляют всего лишь 36—43% от общего числа атомов в молекуле. Это указывает на значительную замещенность ароматических колец и развитие боковых алифатических цепей. Доля атомов азота остается постоянной и равной 2—2,7%.

Фульвокислоты существенно отличаются от гуминовых кислот по элементному составу. Они содержат значительно меньше углерода и больше кислорода (табл. 47).

В зональном ряду почв заметна слабо выраженная тенденция уменьшения содержания углерода в фульвокислотах бурых лесных почв, сероземов и черноземов. Пониженная обуглероженность фульвокислот черноземов и повышенная дерново-подзолистых на первый взгляд не-

Средний элементный состав фульвокислот различных почв

Почва	Содержание, ат. %				Атомные отношения		
	C	H	O	N	H:C	O:C	C:N
Подзолистые и дерново-подзолистые	33,4	39,3	25,3	2,0	1,18	0,76	16,6
Бурые, лесные, бурые роземы	30,8	40,9	26,1	2,2	1,33	0,85	13,9
Серые лесные	31,9	40,9	25,3	1,9	1,28	0,79	17,0
Черноземы, каштановые	30,9	40,6	26,3	2,2	1,31	0,85	14,3
Сероземы	29,4	41,7	26,7	2,2	1,42	0,91	13,3
Коричневые	32,2	34,9	30,9	2,0	1,08	0,96	16,3
Красноземы, красноцветные	36,6	33,4	27,9	2,1	0,91	0,76	17,6
Горно-луговые	30,2	42,1	25,4	2,3	1,39	0,84	13,2
Луговые, пойменные	31,9	41,2	24,4	2,5	1,27	0,79	12,8
Темноцветные, рендзины	32,9	39,4	26,0	1,7	1,20	0,79	18,8

сколько неожиданно, так как для гуминовых кислот характерна противоположная картина. Однако эту особенность можно объяснить, если исходить из интенсивности микробиологической деятельности как определяющем факторе формирования гумусовых кислот. При повышенной биологической активности происходит быстрое разрушение неспецифических соединений и наиболее простых гумусовых веществ. Поэтому высокая биохимическая активность черноземов способствует отщеплению боковых цепей от молекул гуминовых кислот и обуглероживанию последних с накоплением наиболее устойчивых продуктов. Фульвокислоты в подобных условиях являются одной из наиболее доступных для микробов групп почвенного гумуса и поэтому быстро используются микроорганизмами, обновляются. В результате доля фульвокислот в составе гумуса снижается, а сами фульвокислоты оказываются представленными наиболее молодыми и наименее обуглероженными формами. В дерново-подзолистых почвах при пониженной биохимической активности гуминовые кислоты оказываются обогащенными периферическими алифатическими цепями, фульвокислоты накапливаются, соответственно, в больших количествах, а поскольку условия для их сохранения оказываются более благоприятными, возникает возможность образования и накопления более сложных форм фульвокислот, обогащенных углеродом. Таким образом, соотношение процессов гумификации и минерализации органического вещества обуславливает в черноземах резкую дифференциацию двух основных групп почвенного гумуса, а в дерново-подзолистых почвах — относительное сближение состава гуминовых кислот и фульвокислот.

Элементный состав позволяет получить информацию о принципах строения гумусовых кислот, некоторых их свойствах, а также выявить химические изменения и процессы, происходящие в процессе гумификации. С этой целью используют различные приемы интерпретации элементного состава, в том числе графико-статистический анализ по Д. ван Кревелену.

Графико-статистический анализ. В основе этого вида анализа лежит вычисление атомных отношений Н:С и О:С. Для вычисления атомных отношений найденное процентное содержание элемента в гумусовой кислоте делят на его атомную массу, а затем рассчитывают соответствующие отношения для пар элементов. Эти отношения равны отношению числа молей двух сравниваемых элементов в составе ГК или ФК. Если, например, состав ГК из мощного чернозема выражен следующими величинами (мас. %):

С — 57,95%; Н — 3,45%; N — 4,03%; О — 34,57%,

то число молей каждого элемента в 100 г ГК равно:

$$[C] = \frac{57,95}{12,01} = 4,83, \quad [H] = \frac{3,45}{1,01} = 3,42,$$

$$[N] = \frac{4,03}{14,01} = 0,29, \quad [O] = \frac{34,57}{16} = 2,16.$$

Отсюда легко найти атомные или молярные отношения:

С:Н=1,4; С:О=2,2; С:N=16,7; Н:С=0,71; О:С=0,45.

Атомные отношения С:Н, С:О, С:N (см. табл. 46 и 47) показывают, какое количество атомов углерода приходится на один атом водорода, кислорода или азота. Отношения Н:С и О:С показывают, сколько атомов Н и О приходится в молекуле ГК (ФК) на один атом углерода. Чем выше отношения С:Н, С:О, С:N, тем большую роль играют атомы углерода в построении молекул. Повышение отношения Н:С указывает на возрастание доли алифатических цепочек. Чем больше замещено водородных атомов в результате образования связей

С—С, чем меньше групп $\begin{array}{c} | \\ -C-H \\ | \end{array}$, $-CH_2-$, $-CH_3$, тем ниже отношение Н:С.

Пользуясь величиной отношения Н:С, можно определить тип строения углеродного скелета молекулы. В углеводородах отношение Н:С изменяется по простому закону, и для них эта задача решается наиболее просто. Насыщенные углеводороды — парафины — имеют отношения Н:С более 2,0, для циклопарафинов эти отношения составляют от 1,5 до 1,8—2,0, ароматическим углеводородам свойственны отношения Н:С менее 1,0. На рис. 39 показана графическая зависимость между отношением Н:С и числом атомов углерода в молекуле n для различных углеводородов. По таким графикам можно определить тип углеводорода, зная его элементный состав.

Для гуминовых кислот эту задачу решить значительно труднее. Дело в том, что в ГК, как и в ФК, значительная часть водорода замещена на кислородные атомы, и поэтому найденные при анализе величины Н:С надо исправить на содержание кислорода. Исправленное значение (Н:С)_{испр} с учетом кислородных функций в ГК можно найти по формуле:

$$(H:C)_{испр} = (H:C)_{исх} + 2(O:C) \cdot 0,67,$$

где (Н:С)_{исх} — отношение, найденное по результатам элементного анализа ГК; $2 \cdot (O:C) \cdot 0,67$ показывает число замещенных водородных атомов. Коэффициент 2 вводится потому, что один атом кислорода может замещать два атома водорода, как, например, при образовании карбонильной группы $>CH_2 \rightarrow >C=O$. Но поскольку для ГК характерны различные кислородные функции, включая $>C-OH$ (здесь введение

кислорода не меняет отношения Н:С), то вводится дополнительный коэффициент 0,67, учитывающий распределение кислорода по функциональным группам.

Рассмотрим конкретный пример. Отношение Н:С гуминовых кислот черноземов равно 0,83 (табл. 46). Поскольку величина $1/n$ не больше 0,001, то на графике (рис. 39) можно воспользоваться абсциссой $1/n=0$. Значение ординаты, равное 0,83, указывает, что ГК по составу ближе к ароматическим углеводородам, чем к парафинам. Но поскольку отношение О:С в тех же ГК равно 0,47, то исправленное значение Н:С будет равно $0,83 + 2 \times 0,47 \cdot 0,67 = 0,83 + 0,63 = 1,46$. Это значение приходится на область циклопарафинов. Однако для ГК более вероятна иная модель, а именно сочетание ароматических структур и алифатических цепей. Тогда величину Н:С, равную 1,46, можно трактовать как преобладание алифатических цепочек в молекуле ГК при наличии 30—40% ароматических структур.

Другим способом применения метода графико-статистического анализа является использование диаграмм атомных отношений в координатах Н:С — О:С. Эти диаграммы позволяют выявить главные химические изменения, происходящие при гумификации органических остатков или при дальнейшей трансформации гумусовых кислот в ходе почвообразования. На диаграмме атомных отношений (рис. 40) прямые линии, проведенные под углом 45° к осям координат, характеризуют реакции гидратации и дегидратации вещества. Вертикальное направление соответствует гидрогенизации или дегидрогенизации, горизонтальное — окислению или восстановлению. Отложив на такой диаграмме результаты элементного анализа ГК (ФК) различного происхождения или других природных органических веществ, можно выявить те химические процессы, которые связывают сравниваемые вещества. Например, превращение растительных остатков в ФК сопровождается потерей группы CN ; превращение растительных остатков в ГК может быть описано реакциями дегидратации и деметилирования (рис. 40). Диаграмма атомных отношений позволяет судить, конечно, только об общих итогах, направлении процесса и не раскрывает конкретных механизмов трансформации.

Степень окисленности. Важной характеристикой гумусовых веществ является степень их окисленности. Степень окисленности гумусовых веществ иногда выражают просто отношением О:С. Этот способ не точен, поскольку он не учитывает роли водорода в реакциях окисления — восстановления.

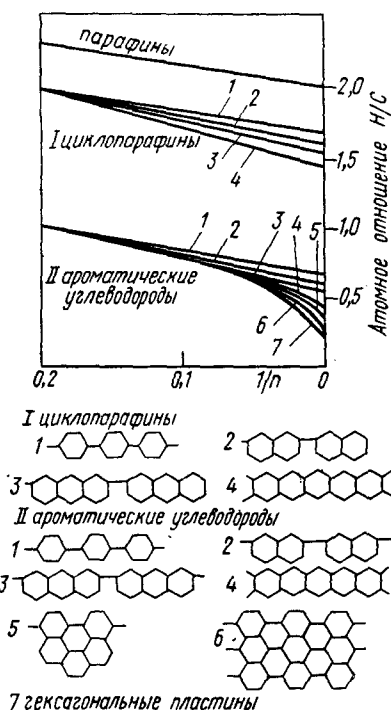


Рис. 39. Зависимость отношения Н:С от $1/n$ для различных углеводородов

Процесс окисления органических соединений можно в равной степени описать или присоединением кислорода или отдачей водорода; соответственно общую окисленность или восстановленность вещества следует оценивать по разности количеств атомов кислорода и водорода в молекуле $\Delta(O, H)$; ее можно выразить формулой:

$$\Delta(O, H) = 2Q_O - Q_H,$$

где Q_O — число атомов кислорода; а Q_H — число атомов водорода в молекуле веществ. Для углеводов и некоторых других соединений эта разность равна нулю, что позволяет говорить об их нулевой степени окисленности. Действительно, в молекуле глюкозы $C_6H_{12}O_6$ на два атома водорода приходится один атом кислорода, тогда $\Delta(O, H) = 2 \cdot 6 - 12 = 0$. Все вещества, в составе которых отношение $H : O = 2$ (как в воде), имеют нулевую степень окисленности.

Для сравнения веществ с разными молекулярными массами и разным содержанием углерода удобно пользоваться относительной величиной, выражающей окисленность в расчете на один атом углерода. Тогда степень окисления ω равна:

$$\omega = \frac{2Q_O - Q_H}{Q_C},$$

где Q_C — число атомов углерода в молекуле. При вычислении степени окисления гумусовых кислот величины Q_O , Q_H и Q_C выражают в молях на 100 г вещества. Этот способ позволяет классифицировать органические вещества по степени окисления с помощью очень простой схемы:

	ω
окисленные соединения	от +4 до 0,
соединения нулевой степени окисления	0,
восстановленные соединения	от 0 до -4.

Максимальная степень окисления характерна для CO_2 и равна +4, минимальная — для метана и равна -4. В этом расчете не учитывается вклад в степень окисления других отрицательных гетероатомов, в частности азота, но при малом содержании азота в ГК и ФК его влиянием можно пренебречь.

Для большинства гуминовых кислот характерна степень окисления, близкая к нулевой, но в среднем преобладают слабо восстановленные соединения (табл. 48). Практически нулевая степень окисленности свойственна гуминовым кислотам дерново-подзолистых и серых лесных почв. Гуминовые кислоты черноземов и пойменных, луговых почв более

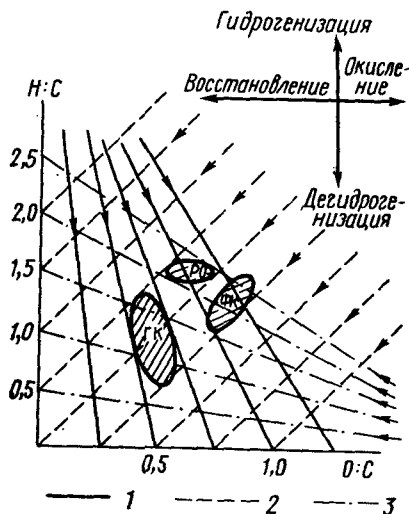
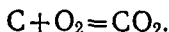


Рис. 40. Исследование гумусовых веществ с помощью диаграмм атомных отношений:

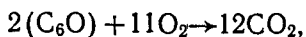
1 — направление деметилирования, потеря CH_3 , 2 — направление дегидратации, 3 — направление декарбоксилирования

окислены. Процесс гумификации в целом характеризуется нарастанием степени окисления образующихся продуктов.

Понятие степени окисленности не только расширяет характеристики гумусовых кислот, но и дает возможность уточнить коэффициенты пересчета окисляемости гумуса, определяемой методом И. В. Тюрина, на количество углерода. Обычно при таком пересчете используют эквивалент углерода, равный 3, выведенный из предположения, что отношение Н:О в гумусовых кислотах равно 2:1, а степень окисления $\omega = 0$. Тогда реакцию окисления гумусовых кислот записывают в итоговой, хотя и условной, форме



Фактически степень окисленности для большинства гумусовых кислот отличается от нулевой. Если, например, степень окисленности большинства фульвокислот равна в среднем +0,33, то суммарная реакция их окисления должна быть записана в виде:



где условная формула C_6O показывает, что на 6 атомов углерода приходится 1 избыточный атом кислорода по сравнению с формулой $C_n(H_2O)_m$. Тогда 1 г экв кислорода в реакции окисления отвечает 3,3 г углерода, что и должно быть принято

для вычисления количества углерода фульвокислот по их окисляемости. Для пересчета количества углерода гумусовых кислот на их общее содержание также надо применять дифференцированные коэффициенты, величина которых определяется средним процентным содержанием углерода в препаратах (табл. 49). Классический пересчетный коэффициент 1,724 позволяет найти только заниженные количества большинства гумусовых кислот.

Теплота сгорания. Для разработки проблем энергетики почвообразования и выяснения механизмов реакции гумификации необходимы сведения о теплотах сгорания гумусовых веществ. Эти показатели можно определить прямым калориметрическим методом путем сжигания гумусовых веществ в калориметрической бомбе. Для этого навеску препарата в чистом виде или в смеси с бензойной кислотой помещают в бомбу, которую герметически закрывают и наполняют кислородом до давления 25—30 кг/см². Вещество поджигают электрическим током и по повышению температуры находят теплоту сгорания, которая колеблется для групп гумусовых веществ от 1500—2000 до 5000—8000 кал/г (табл. 50).

Калориметрическое определение можно с удовлетворительной точностью заменить вычислением теплот сгорания по элементному составу гумусовых веществ, используя формулу С. А. Алиева:

$$Q = 90 [C] + 34,4 [H] - 50 (0,87 [O] - 4 [N]),$$

Таблица 48

Средняя степень окисления гумусовых кислот, ω

Почвы, растительные остатки	Гуминовые кислоты	Фульвокислоты
Торфяно-болотные, торфяники	—0,16	не опр.
Пойменные, луговые	+0,11	+0,30
Темноцветные, рендзины	—0,09	+0,67
Дерново-подзолистые, подзолы	0	+0,34
Бурые лесные, буроземы	—0,17	+0,36
Серые лесные	—0,04	+0,32
Черноземы	+0,13	+0,34
Каштановые	—0,21	не опр.
Сероземы	—0,09	+0,38
Из растительных остатков	—0,28	не опр.

где Q — теплота сгорания в кал/г; [C], [H], [O], [N] — процентное содержание в препарате углерода, водорода, кислорода и азота.

Таблица 49

Коэффициенты пересчета окисляемости на количество углерода и общее содержание гумусовых кислот

Вещество	Значение грамм-эквивалента углерода при окислении препаратов	Коэффициент пересчета углерода гумусовых кислот на их общее количество
Гуминовые кислоты		
торфяно-болотных почв	2,9	1,70
черноземов	3,1	1,73
каштановых почв, сероземов	2,9	1,79
луговых, пойменных почв	3,1	1,80
бурых лесных почв	2,9	1,82
серых лесных почв	3,0	1,84
темноцветных, рендзин	2,9	1,85
дерново-подзолистых почв	3,0	1,88
Фульвокислоты разных типов почв	3,3	2,25

Таблица 50

Теплоты сгорания различных групп гумусовых кислот, кал/г (по Алиеву, 1978)

Почва	Липиды	Гуминовые кислоты	Фульвокислоты	Негидролизующий остаток
Горно-луговая	В среднем для всех почв 8480	4640	Для всех почв от 1520 до 2790 (в среднем 2200)	4510
Горный чернозем		4510		4200
Коричневая		4370		4080
Каштановая		5100		4360
Сероземная		5290		4520
Луговая сазовая		4830		4050

Другие свойства. По элементному составу можно дать некоторую оценку и других свойств гумусовых веществ, в том числе показателей преломления, плотности. Для вычисления плотности гуминовых кислот пользуются молярными объемами атомов, входящих в их состав элементов. По Траубе, молярные объемы атомов равны: для углерода — 9,9 см³/моль, для водорода — 3,1, для азота — 1,5 и кислорода — 2,3 см³/моль. Если ввести поправку на уменьшение занимаемого препаратом объема за счет образования водородных связей, то расчетные плотности гуминовых кислот лежат в пределах 1,5—1,6; экспериментальные значения плотности ГК близки к 1,55—1,65, что указывает на удовлетворительное совпадение.

Структурные фрагменты гумусовых кислот

По элементному составу можно получить только общее представление о типе строения гумусовых кислот, или о соотношении линейных алифатических и циклических компонентов. В определении конкретных структур, лежащих в основе молекул гумусовых кислот, основным приемом остается метод химической деструкции. Этот метод позволяет выя-

вить набор структурных фрагментов (или структурных единиц), из которых сложены гуминовые кислоты и фульвокислоты. Применяют два основных приема деструкции: метод гидролиза и метод окисления. В последнее время стал применяться пиролитический метод, т. е. разложение при нагревании. Все используемые методы до некоторой степени условны, потому что в результате деструкции получают осколки, фрагменты молекул, несколько видоизмененные по сравнению с тем, что действительно было в молекуле ГК или ФК.

Методами гидролиза изучают так называемую периферическую, или гидролизуемую, часть гумусовых кислот, методом окисления — негидролизуемую часть (ее часто называют ядерной частью, или ядром гуминовой кислоты, хотя последние термины и нельзя признать удачными).

Гидролиз гумусовых кислот. Гидролиз гумусовых кислот обычно осуществляют путем кипячения навески препарата с 6 н. HCl. В результате кипячения с кислотами от гуминовых кислот отщепляется и переходит в раствор до 40—60% всей массы препарата, взятого для опыта. Степень гидролиза, или гидролизуемость, гумусовых кислот вычисляют как процентное отношение массы гидролизуемой части вещества к общей массе (навеске) препарата. На практике расчет ведут по количеству перешедшего в гидролизат углерода, считая эту величину пропорциональной массе гумусовой кислоты. Степень гидролиза гуминовых кислот дерново-подзолистых почв и сероземов выше, чем черноземов, а фульвокислот выше, чем гуминовых кислот (табл. 51).

Таблица 51

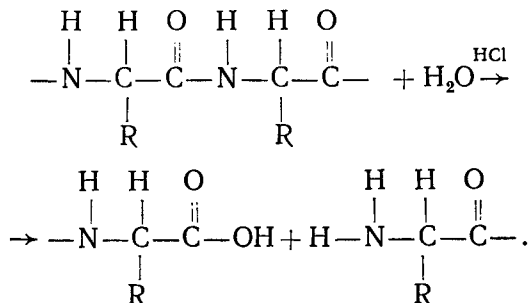
Степень гидролиза гумусовых кислот, %

Почва	Гуминовые кислоты		Фульвокислоты	
	по углероду	по азоту	по углероду	по азоту
Дерново-среднепод- золистая	38—44	60—68	65—78	73—77
Типичный чернозем	32—36	45—50	69—70	71—74
Типичный серозем	37—42	59—64	66—72	72—75

Гидролизуемость по азоту значительно выше, чем по углероду, поскольку в периферической части ГК содержание азота относительно повышено.

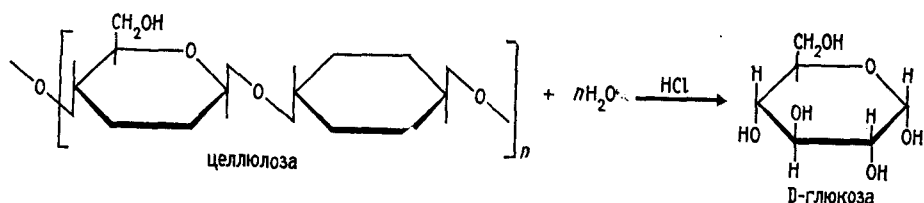
В составе гидролизатов гумусовых кислот обнаружен большой набор аминокислот и моносахаридов; в небольших количествах содержатся и другие вещества.

Аминокислоты высвобождаются из ГК и ФК в результате гидролиза пептидной связи полипептидов:



Наличие пептидной связи в гумусовых кислотах подтверждается полосами «амид I» и «амид II» в инфракрасных спектрах. Эти полосы поглощения проявляются в спектрах при 1650 и 1540 см⁻¹, а после гидролиза ГК их интенсивность резко ослабевает или они исчезают полностью.

Моносахариды высвобождаются в результате расщепления гликозидной связи при гидролизе полисахаридов; так, при гидролизе целлюлозы образуется глюкоза:



Аналогично может расщепляться хитин, состоящий из остатков 2-ацетида-2-дезоксид-D-глюкозы. При гидролизе полисахаридов расщепляется гликозидная связь, образованная ацетальной гидроксильной группой (при первом атоме углерода у альдегидной группы) и гидроксильной группой другого моносахарида.

Выход аминокислот при гидролизе гуминовых кислот достигает 5—10% от массы препарата, причем часть аминокислот, связанных непосредственно с фенольными группировками, как считает Фляйг, удерживается очень прочно и не подвергается гидролизу.

Таблица 52

Содержание аминокислот в гумусовых веществах, %

Почва	Гуминовые кислоты	Фульво-кислоты
Дерново-подзолистая	7—10	6—7
Чернозем типичный	5—6	5—6
Типичный серозем	8—11	5,5—6,5

Общее содержание аминокислот в периферийной части ГК составляет не менее 8—12%; меньше всего аминокислот содержат ГК чернозема (табл. 52).

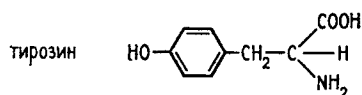
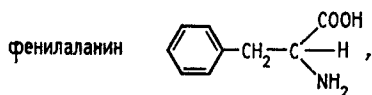
Аминокислотный состав гуминовых кислот различного происхождения весьма сходен. Обычно идентифицируются 16—20 аминокислот, в том числе ас-

парагиновая кислота, серин, глицин, глутаминовая кислота, треонин, α-аланин, валин, метионин, лизин, гистидин, аргинин, аминокислоты, пролин, тирозин, фенилаланин, цистин. Общее содержание аминокислот достигает 500—800 мкмол на 1 г ГК, причем преобладают первые десять из перечисленных аминокислот. Набор аминокислот и их количественное соотношение близки к аминокислотному составу растений и микроорганизмов; это позволяет считать, что в синтезе гумусовых веществ принимают участие сравнительно крупные фрагменты белков растительного и микробного происхождения. Причиной сходства аминокислотного состава гумусовых кислот и белков растительных остатков является высокая подвижность, динамичность периферической части гумусовых соединений, участвующей в постоянном обмене с компонентами среды и подвергаемой интенсивному воздействию микроорганизмов. Количественное содержание различных аминокислот в гидролизуемой части гуминовых кислот приведено в табл. 53.

Аминокислотный состав гуминовых кислот, мкмоль/1 г

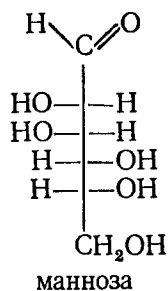
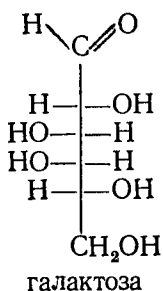
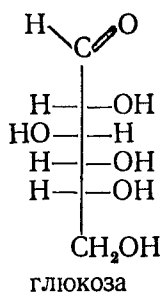
Аминокислота	Дерново-подзо- листая почва	Чернозем типичный	Типичный серозем
Аспарагиновая+серин+ +глицин	200—290	180—190	260—330
Глютаминовая+треонин	100—120	60—75	90—110
α -аланин	50—110	50—60	80—120
Валин+метионин	50—60	30—40	40—50
Лейцин	40—60	20—30	50—60
Лизин	20—60	25—30	35—70
Гистидин	25—35	18—20	30—40
Аргинин	25—30	15—20	25—30
Аминомасляная	15—25	10—15	20—25
Пролин	10—20	10—15	15—20
Тирозин	7—15	5—8	7—12
Фенилаланин	8—15	6—12	8—11
Цистин	5—12	5—15	8—15
Всего:	600—800	450—500	650—880

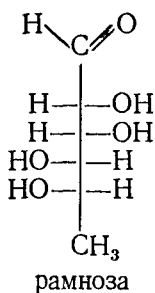
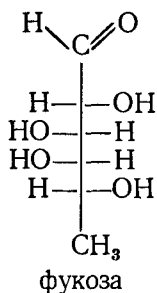
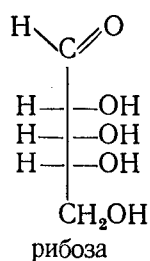
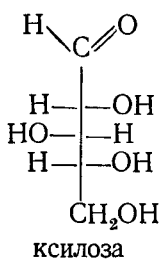
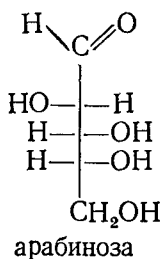
В состав гумусовых кислот входят аминокислоты, содержащие серу (цистин, метионин), и ароматические аминокислоты:



Выход моносахаридов при гидролизе гумусовых кислот колеблется от 10—15 до 20—30%, и в их составе преобладают гексозы и пентозы. В гуминовых кислотах соотношение гексоз и пентоз близко к единице, иногда преобладают гексозы. В фульвокислотах содержание редуцирующих сахаров значительно больше, и в их составе превалируют гексозы.

Гуминовые кислоты различных почв содержат остатки следующих моносахаридов:





Аминокислоты и моносахариды входят в состав периферической (алифатической) части гумусовых кислот, но длина полипептидных и полисахаридных цепочек, как и последовательность расположения моноз и аминокислот, в них не установлена. Инфракрасные спектры и характер гидролиземости, сравнительная стабильность соотношений разных моноз указывают, что в ГК они наиболее вероятно представлены полисахаридами, причем не только растительными, но и бактериальными. Благодаря полисахаридам бактериальная слизь обладает высокой клеящей способностью и участвует в формировании почвенной структуры.

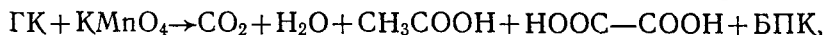
Кроме указанных групп веществ в гидролизатах гуминовых кислот всегда присутствует некоторое количество веществ фульвокислотного характера, на что указывает желтая окраска гидролизата; обычно их содержание не превышает 6—7% от массы препарата. Таким образом, сумма этих трех групп идентифицированных веществ соответствует по массе гидролизуемой части ГК, и, следовательно, этими фрагментами сложена периферическая часть гумусовых кислот.

Продукты окисления гумусовых кислот. Наиболее полные сведения о содержании и составе ароматических фрагментов гумусовых веществ получают методом окисления; применяются и другие способы расщепления: восстановление амальгамой натрия, плавление с цинковой пылью и др. В качестве окислителей использовали азотную кислоту, нитробензол, перекись водорода, периодат натрия. В составе продуктов окисления гумусовых веществ были найдены фенолы, ароматические альдегиды, бензолполикарбоновые кислоты, хиноны, азотсодержащие гетероциклы, полициклические углеводороды. Присутствие в продуктах расщепления терефталевой кислоты впервые установил профессор Московского университета Е. П. Троицкий в 1915 г.

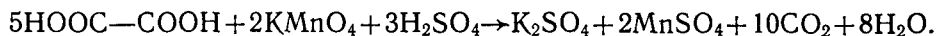
Для структурных исследований гумусовых кислот пригодны такие методы расщепления изучаемых веществ, которые обеспечивают достаточно высокий выход продуктов деградации и исключают искусственное усложнение исходных соединений, в частности их циклизацию. Такими методами, применительно к гумусовым веществам, являются

окисление окисью меди или перманганатом калия в щелочной среде.

При окислении ГК перманганатом калия происходит реакция:



где БПК — бензолполикарбоновые кислоты. Количество щавелевой кислоты $(\text{COOH})_2$ легко установить титрованием перманганатом в кислой среде:

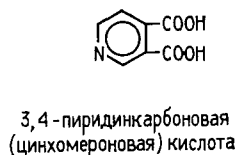
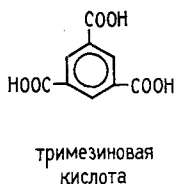
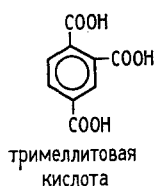


Бензолполикарбоновые кислоты осаждают в виде бариевых солей и последующим взвешиванием находят их выход в результате окисления. Качественный состав БПК определяют методами газовой хроматографии.

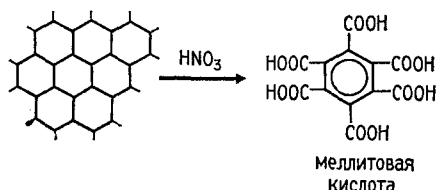
Присутствие и количественное содержание бензолполикарбоновых кислот и их аналогов в продуктах окисления является важнейшим диагностическим признаком ГК и ФК и подтверждает, что в состав молекул гумусовых кислот входят шестичленные (бензоидные) структуры.

Выход БПК при окислении различных гумусовых веществ колеблется от 2—5% (для ФК) до 15—20% (для ГК). После метилирования ГК выход бензолполикарбоновых кислот увеличивается до 25—30%. По М. Ф. Овчинниковой, БПК образуются практически полностью за счет окисления негидролизуемой части («ядра») гумусовых кислот, тогда как периферические цепи ГК окисляются до CO_2 , H_2O , щавелевой и уксусной кислот.

Наибольшее значение имеют три- и тетрабензолкарбоновые кислоты, в том числе 1,2,3-бензолтрикарбоновая (гемимеллитовая), 1,2,4-бензолтрикарбоновая (тримеллитовая), 1,3,5-бензолтрикарбоновая (тримезиновая), 1,2,4,5-бензолтетракарбоновая (пиромеллитовая), 1,2,3,5-бензолтетракарбоновая (пренитовая), 1,2,3,4-бензолтетракарбоновая (меллофановая). Кроме этих кислот обнаруживаются бензолдикарбоновые (фталевые), бензолпентакарбоновые и бензолгексакарбоновые (меллитовая) кислоты. В составе продуктов окисления обнаруживаются также оксибензойные кислоты (фенолокислоты), соединения с пятичленными циклами и гетероциклами, в частности производные пиридина. Ниже приведены формулы наиболее важных продуктов окисления гуминовой кислоты:

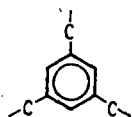


Меллитовая кислота получается путем окисления графита, древесного угля или многозамещенных производных бензола:



Выход меллитовой кислоты невелик, и ее образование может быть следствием примесей обугленных растительных остатков к окисляемому препарату гуминовой кислоты.

Обнаружение бензолполикарбоновых и оксибензолкарбоновых кислот не означает, что они содержатся в гумусовых веществах именно в форме кислот. Бензолполикарбоновые кислоты показывают только, какие типы углеродных скелетов лежат в основе строения фрагментов гумусовых кислот. Так, обнаружение тримезиновой кислоты связано с присутствием в ГК фрагмента с углеродным скелетом типа



Углеродные скелеты фрагментов ГК и ФК, идентифицированные по продуктам их окисления, приведены на рис. 41.

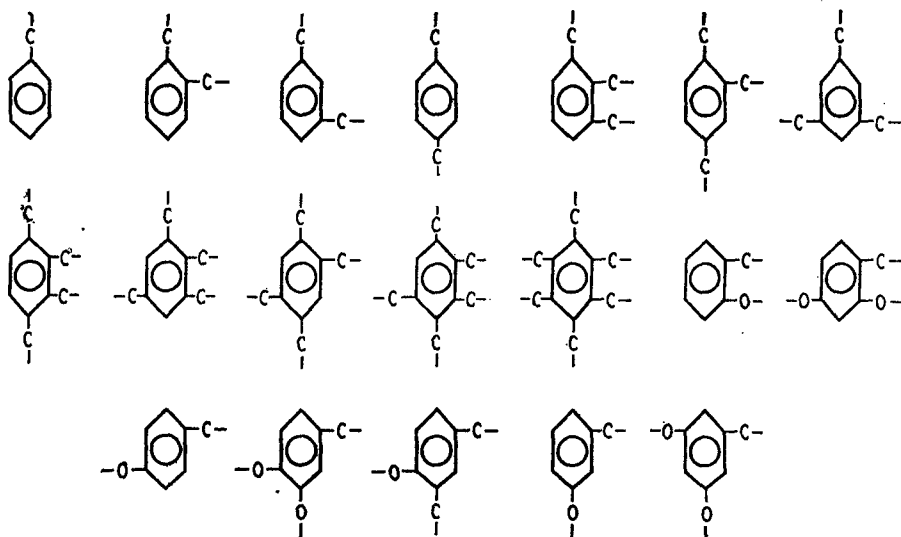


Рис. 41. Главные типы углеродных скелетов, идентифицируемые в продуктах окисления гумусовых кислот

Происхождение циклических фрагментов молекул гумусовых кислот связано с разложением таких компонентов органических остатков, как лигнин и флавоноиды.

Лигнин (см. также гл. 9) построен из мономеров оксифенилпропанового ряда, различающихся по количеству метоксильных групп, связанных с бензольным кольцом. Распад лигнина осуществляется в результате реакций гидролиза, окисления, деметилирования и декарбоксилирования, что приводит к появлению в почве, по крайней мере в отдельные промежутки времени, большого набора соединений от феруловой, синаповой, *n*-кумаровой кислот (и соответствующих спиртов) до хинонов, способных вступать в реакции полимеризации (рис. 42).

Таким образом, сходство углеродных скелетов продуктов распада указывает на генетическую связь гумусовых кислот с лигнином, фла-

воноидами и другими природными соединениями, содержащими ароматические ядра.

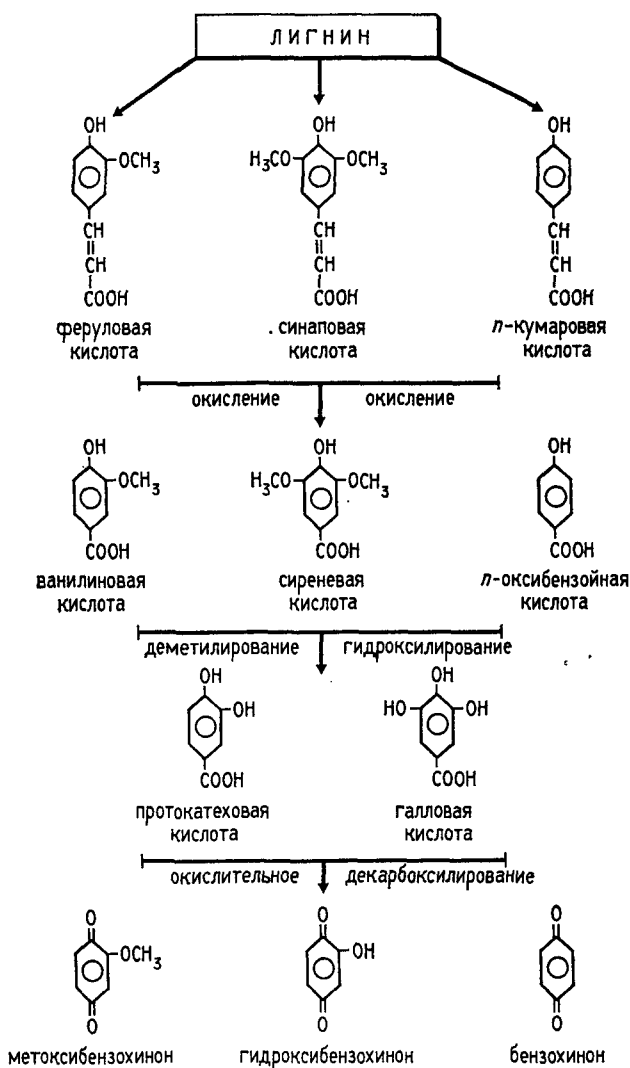


Рис. 42. Этапы распада лигнина (по Фляйгу)

Баланс структурных фрагментов. Кроме моносахаридов, аминокислот и БПК в продуктах расщепления гумусовых веществ найдены нормальные алканы, жирные кислоты и некоторые другие соединения, но содержатся они в очень малых количествах и практически не учитываются при подведении баланса.

Общая сумма идентифицируемых веществ составляет 60—70% от массы фульвокислот и 65—90% от массы гуминовых кислот (табл. 54). Компоненты гидролизуемой части идентифицируются почти полностью. Следует иметь в виду, что при любых методах выход продуктов деградации практически никогда не бывает 100%-ным от теоретического, поэтому данные табл. 54 можно считать пригодными для построения общей схемы строения ГК и ФК.

**Баланс структурных фрагментов гумусовых кислот,
% к веществу**

Структурные фрагменты	ГК		ФК (различные почвы)
	чернозем	дерново- подзолистая почва	
Гидролизуемая часть ГК			
Аминокислоты, всего	5,8	8,4	6,1
в том числе основ- ные	0,8	1,2	0,2
Аминосакхара	1,9	1,9	3,3
Вещества типа фуль- вокислот	6	7	—
Углеводы, всего	29	27	44
в том числе			
пентозы	6	6	4
метилпентозы	8	7	16
гексозы	15	14	24
Сумма	44	46	55
Негидролизуемая часть ГК			
Ароматические про- дукты окисления	42	17	10,5
Аминокислоты	1,9	2,8	2,0
Сумма	44	20	13
Общая сумма	88	66	68

Оптические свойства гумусовых кислот

Гумусовые вещества активно взаимодействуют с электромагнитными колебаниями, образуя очень сложные по рисунку спектры поглощения в широком диапазоне длин волн. Наиболее хорошо изучены спектры поглощения гуминовых кислот и фульвокислот в интервале 220—750 нм — так называемые электронные спектры поглощения и в интервале 2—25 мкм — молекулярные спектры. При характеристике электронных спектров поглощения часто ограничиваются только видимой областью — от 400 до 750 нм; это объясняется тем, что по спектрам как в области 220—400, так и в области 400—750 нм получают почти идентичную информацию, но область 400—750 нм более доступна для изучения. Кроме того, в этом интервале длин волн на спектры не влияют неспецифические органические соединения и преобладающая часть минеральных компонентов почвы.

Спектром поглощения называют упорядоченное расположение энергии поглощения электромагнитных колебаний по длинам волн. Для графического изображения спектров используют различные координаты. При изучении гумусовых веществ приняты и широко распространены следующие координатные сетки.

1. Для электронных спектров: по оси ординат откладывают оптическую плотность раствора, а по оси абсцисс — длину волны в нм.

2. Для инфракрасных спектров: по оси ординат — пропускание в %, а по оси абсцисс — волновое число в см^{-1} .

Электронные спектры поглощения гумусовых веществ. Гуминовые кислоты имеют темно-бурюю или почти черную окраску. Очень интенсивно окрашены их водные золи и водные (щелочные) растворы гуматов щелочных металлов. Интенсивность окраски фульвокислот на порядок ниже, чем гуминовых.

Спектры поглощения гумусовых кислот в широком диапазоне длин волн от 240—260 до 750 нм не имеют четко выраженных полос или максимумом поглощения. В координатах $D-\lambda$ (оптическая плотность — длина волны) спектры выглядят как пологие кривые с постепенным уменьшением оптической плотности по мере увеличения длины волны (рис. 43).

Растворы гуматов щелочных металлов и фульвокислот подчиняются закону Бугера — Бера, т. е. оптическая плотность D прямо пропорциональна концентрации раствора или произведению концентрации на толщину поглощающего слоя раствора:

$$D = E \cdot C \cdot l,$$

где C — концентрация раствора, l — толщина слоя, E — коэффициент пропорциональности. При известных молекулярных массах закон Бугера — Бера обычно записывают в форме $D = \epsilon_{\lambda} \cdot Cl$, где ϵ_{λ} — молярный коэффициент погашения, численно равный оптической плотности раствора при концентрации 1 М/л, и $l = 1$ см. Для гумусовых кислот как полидисперсных систем вместо ϵ_{λ} используют E (E -величина), которая рассчитывается аналогично, но на произвольно выбранную единицу концентрации. Если в качестве единицы концентрации выбран процент, то соответствующую величину обозначают $E\%$, если выбрана как единица 0,001%, обозначают $E^{0,001\%}$. Коэффициенты экстинкции, или E -величины гуминовых кислот закономерно изменяются в почвах зонального ряда; максимальные значения характерны для гуминовых кислот черноземов (табл. 55); E -величины фульвокислот относительно постоянны.

E -величины характеризуют оптическую плотность только при одной условно выбранной длине волны; обычно это 465 нм. Форма спек-

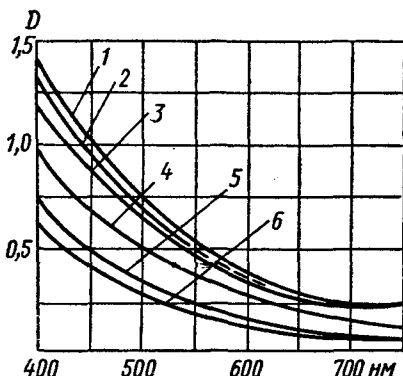


Рис. 43. Спектры поглощения растворов гуматов натрия:

1 — южный чернозем, 2 — мощный чернозем, 3 — серая лесная почва, 4 — луговой солонец, 5 — красноцветная почва, 6 — дерново-подзолистая почва

Таблица 55

Средние значения E -величин гумусовых кислот, выделенных из гор. А₁ (концентрация 0,001%, $l = 1$ см, длина волны 465 нм)

Почвы	E -величины	
	ГК	ФК
Дерново-подзолистые	0,05	0,012
Серые лесные	0,07	0,017
Черноземы	0,12	0,012
Каштановые	0,07	—
Сероземы	0,08	—
Красноземы	0,07	0,012

характерны для гуминовых кислот черноземов (табл. 55); E -величины фульвокислот относительно постоянны.

E -величины характеризуют оптическую плотность только при одной условно выбранной длине волны; обычно это 465 нм. Форма спек-

тральной кривой связана с тональностью окраски. Чем быстрее уменьшается оптическая плотность в области 400—500 нм, тем круче падает спектральная кривая, тем более бурую или желтоватую окраску имеет раствор гумусовых кислот. При серой или темно-серой окраске без бурых тонов спектр имеет вид пологой кривой. Для оценки крутизны падения кривой и соответственно характера окраски гумусовых кислот У. Шпрингер ввел коэффициент цветности Q , равный отношению оптических плотностей при двух длинах волн, например 465 и 650 нм. Тогда $Q = D_{465} : D_{650}$.

Характер спектральной кривой можно оценить и другим способом. В первом приближении в диапазоне длин волн 400—750 нм оптическая плотность растворов гумусовых кислот может быть выражена как экспоненциальная функция длины волны:

$$D_{\lambda} = K \cdot e^{-a\lambda},$$

где D_{λ} — оптическая плотность при длине волны λ , K и a — константы, e — основание натуральных логарифмов. Логарифмируя, получим:

$$\ln D_{\lambda} = \ln K - a\lambda.$$

Это показывает, что значение $\ln D_{\lambda}$ линейно зависит от длины волны. Мерой коэффициента цветности служит в этом случае константа a , которую находят по двум измеренным значениям D_1 и D_2 .

Поскольку $\ln D_1 = \ln K - a\lambda_1$, и $\ln D_2 = \ln K - a\lambda_2$, то

$$a = \frac{\ln D_1 - \ln D_2}{\lambda_2 - \lambda_1} = \left(\ln \frac{D_1}{D_2} \right) : (\lambda_2 - \lambda_1).$$

Коэффициент a в данном случае численно равен тангенсу угла наклона прямой в координатах $\ln D - \lambda$.

Как видно, величины Q и a по смыслу аналогичны, но имеют разные численные значения. Величина Q зависит от того, какие длины волн выбраны для измерения, тогда как величина a сохраняет постоянное значение для любых длин волн, если только исследуемая функция подчиняется экспоненциальной зависимости.

Впервые закономерность изменения спектров поглощения гумусовых кислот в ряду зональных почв была установлена М. М. Кононовой и Н. П. Бельчиковой и с тех пор широко и эффективно используется в почвенно-генетических исследованиях.

Спектры поглощения гумусовых веществ в ультрафиолетовой и видимой частях спектра применяют в разных целях: 1) для сравнительной характеристики гумусовых веществ различного происхождения; 2) как метод изучения особенностей свойств и строения гуминовых кислот и фульвокислот; 3) для быстрого количественного определения содержания ГК и ФК; 4) в экспериментальных работах — для контроля за растворимостью ГК и ФК, условиями их осаждения, образованием соединений с катионами металлов и т. п.

По современным представлениям, окраска гумусовых кислот и соответственно характер их электронных спектров обусловлены развитой системой сопряженных двойных углерод-углеродных связей. Часть цепи сопряжения представлена циклическими системами, часть — алифатическими цепочками или мостиками, связывающими циклические структуры.

Алифатические боковые цепи, не несущие двойных связей, такие как цепочки полисахаридов, полипептидов, насыщенных углеводов-

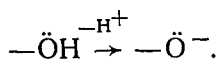
дов, практически не окрашены. Поэтому по значениям E -величин можно составить представление о соотношении между периферической и «ядерной» (негидролизуемой) частями молекул гумусовых кислот, если, конечно, сравниваемые вещества не имеют других структурных различий, влияющих на спектрофотометрические показатели.

На характер спектра и интенсивность окраски, кроме цепи сопряжения, влияют электронодонорные (аминогруппа, оксигруппа) и электрофильные (карбонильная группа) заместители, присоединенные к сопряженной системе. Они изменяют подвижность π -электронов системы, что увеличивает вероятность электронных переходов. Это может вызвать смещение максимума поглощения в длинноволновую область (батохромный эффект) и повысить оптическую плотность. Гуминовые кислоты различных типов почв неодинаковы по степени окисленности, и поэтому изменение интенсивности окраски надо рассматривать как суммарное влияние длины цепи сопряжения и кислородсодержащих заместителей. Характерно, что наиболее интенсивно окрашены ГК черноземов (E -величины максимальны), которым свойственна как наиболее развитая цепь сопряженных двойных связей, так и наибольшая степень окисленности.

Интенсивность окраски и характер спектров гумусовых кислот зависят от реакции среды, а также изменяются под влиянием ультрафиолетового облучения и действия сильных окислителей.

Наиболее сильно зависит от рН окраска фульвокислот. При увеличении рН от 2—3 до 12—13 оптические плотности растворов фульвокислот увеличиваются в 1,5—2 раза, причем характер спектра, т. е. распределение поглощения света по длинам волн при этом не меняется. Наиболее быстро интенсивность окраски изменяется в интервале рН 5—7.

Влияние рН на спектры поглощения гуминовых кислот невелико, и его трудно наблюдать, поскольку в кислой среде ГК образуют ассоциаты молекул или выпадают в осадок. Влияние рН связано с присутствием в молекулах фульвокислот ионогенных электронодонорных групп. В щелочной среде происходит отщепление водородного иона, например, от оксигруппы, кислород которой приобретает отрицательный заряд:



Это усиливает электронодонорные свойства и, следовательно, де-локализацию π -электронов в молекуле ФК. В результате окраска углубляется, а оптическая плотность растет. Такие же эффекты известны для меллитовой и бензолпентакарбоновой кислот, некоторых белков.

При действии сильных окислителей, таких как H_2O_2 или KMnO_4 , гумусовые кислоты довольно быстро теряют окраску. В 3%-ном растворе H_2O_2 через 100—150 ч оптическая плотность гуматов снижается в 2—5 раз, а фульвокислот — в 4—8 раз. Аналогичный эффект вызывает воздействие света на гумусовые кислоты в щелочных растворах.

Впервые потерю окраски гуминовой кислоты под влиянием света установил профессор Московского университета И. П. Жолчинский.

Удаление из раствора кислорода пропусканием инертных газов ослабляет действие света, а введение восстановителей, связывающих молекулярный кислород, таких как Na_2SO_3 , Na_2S , полностью останавливает этот процесс. При действии света изменяется и молекулярно-массовое распределение: в составе препарата снижается доля высокомолекулярных компонентов и увеличивается доля низкомолекулярных.

Наиболее вероятный механизм фотохимической деструкции следующий. Под действием кванта света молекула ГК переходит в возбужденное состояние и подвергается атаке растворенного кислорода по двойным связям —C=C— , выполняющим функции мостиков между циклическими фрагментами молекулы. Разрыв мостиковых двойных связей уменьшает длину цепи сопряжения, что и отражается на интенсивности окраски. Одновременно молекула распадается на 2 или более крупных фрагмента.

Действие света не сводится только к деструкции гумусовых кислот. Некоторые органические вещества неспецифической природы, например аминокислоты, при УФ-облучении окисляются и конденсируются, давая темноокрашенные продукты.

Инфракрасные спектры. Методом инфракрасной спектрофотометрии (ИКС) можно установить присутствие важнейших атомных групп и типов связей в гумусовых веществах, идентифицировать индивидуальные соединения, изучить механизмы органоминерального взаимодействия, адсорбцию и десорбцию влаги и т. п.

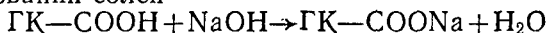
Происхождение полос поглощения в инфракрасной области связано с колебаниями отдельных атомных групп или вращением молекулы в целом, поэтому ИК-спектры часто называют молекулярными спектрами в отличие от электронных спектров поглощения, обусловленных электронными переходами и проявляющимися в видимой и ультрафиолетовой областях.

Колебания атомов даже в относительно простых молекулах весьма разнообразны. Они могут совершаться в направлении валентной связи, как бы растягивая ее; такие колебания называют валентными, и они бывают симметричными (два атома движутся в одном направлении по отношению к третьему) и антисимметричными (атомы движутся в разных направлениях). Колебания с изменением угла между направлениями связей называют деформационными; в зависимости от характера движений атомов их делят на ножничные, всерные, крутильные и маятниковые колебания.

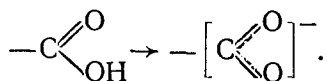
Инфракрасные спектры специфических гумусовых веществ имеют характерный облик и постоянный набор полос поглощения, позволяющий отличить ГК и ФК от соединений других классов (рис. 44).

Спектры гуминовых кислот и фульвокислот имеют широкие и интенсивные полосы поглощения около $3450\text{—}3330\text{ см}^{-1}$, обусловленные гидроксильными группами, в той или иной мере связанными водородными связями. Гидроксильной группой и группой =C—O— обусловлены также полосы в диапазоне $1230\text{—}1250\text{ см}^{-1}$. Четко выявляются полосы деформационных колебаний ОН-спиртовых групп при $1150\text{—}1050\text{ см}^{-1}$, по которым иногда удается выявить группы первичных и вторичных спиртов. Карбоксильная группа COOH легко определяется по полосе с максимумом около $1700\text{—}1720\text{ см}^{-1}$. Интенсивность этой полосы сильно колеблется; это дает иногда повод для суждения о разном содержании карбоксильных групп в гумусовых кислотах различного происхождения. Подобные выводы следует делать крайне осторожно, поскольку препараты гумусовых кислот, как правило, содержат заметные количества золы, и поэтому по крайней мере часть карбоксильных групп может в них находиться в ионизированной форме. Дело в том, что полоса $1720\text{—}1700\text{ см}^{-1}$ обусловлена только свободной группой COOH , соответствующей кислотной форме препарата ГК—COOH .

При образовании солей



свободная карбоксильная группа преобразуется в карбоксилатную группировку:



Последняя интенсивно поглощает колебания при 1590—1580 и 1400—1390 см⁻¹. Таким образом, если препарат представлен не кис-

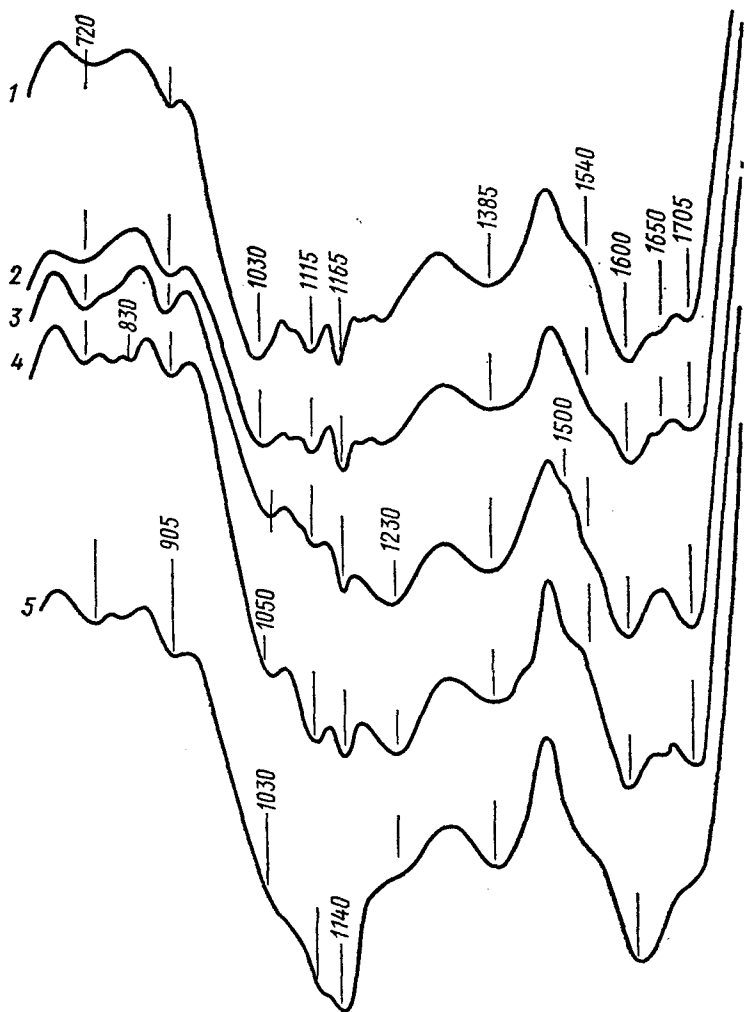


Рис. 44. Инфракрасные спектры гуминовых кислот:

1 — перегнойно-карбонатная почва, 2 — мощный типичный чернозем, 3 — обычный чернозем, 4 — слитая осолодевшая почва, 5 — красноцветная почва

лотой, а ее солью, то в ИК-спектре исчезает полоса при 1720—1700 см⁻¹ и появляются две новые полосы с максимумами при 1590—1580 и около 1400 см⁻¹. Описанное свойство было использовано для прямого доказательства наличия групп —COOH в ГК и ФК и для наблюдения за реакциями взаимодействия гумусовых кислот с катионами металлов.

Этот пример одновременно подчеркивает необходимость осторожной интерпретации спектров.

В спектрах ГК и ФК при $1600\text{--}1610\text{ см}^{-1}$ проявляются $\text{C}=\text{C}$ связи алифатических и ароматических систем, однако здесь же влияет вода, а также азотсодержащие группировки. Последние вообще сопутствуют почти всем важнейшим полосам в спектрах ГК и ФК, поскольку азотистые группы поглощают в тех же интервалах частот, что и аналогичные им углерод- и кислородсодержащие группы.

Полосы метильных и метиленовых группировок в спектрах ГК и ФК легко идентифицируются в области валентных колебаний C—H при $2860\text{--}2920\text{ см}^{-1}$ и в области деформационных колебаний в интервале $1360\text{--}1480\text{ см}^{-1}$ (несколько полос). Однако поглощение в последнем диапазоне осложняется за счет C—O -связей и ионизированных карбоксильных групп.

Очень характерны ИК-спектры веществ, экстрагируемых спирто-бензольной смесью («битумы», или воскосмолы). Около $3400\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ обнаруживаются легко идентифицируемые полосы OH -групп и валентных C—H -колебаний. В диапазоне $2000\text{--}700\text{ см}^{-1}$ выявляется большое число узких, хорошо очерченных полос с четкими максимумами. Серия интенсивных полос в интервале $1480\text{--}1380\text{ см}^{-1}$ принадлежит симметричным и антисимметричным деформационным колебаниям CH_2 - и CH_3 -групп. Сильная полоса около 880 см^{-1} , видимо, принадлежит кон-

Таблица 56

Важнейшие полосы поглощения в ИК-спектрах гумусовых веществ

Максимум полосы поглощения		Интенсивность	Группа и колебания
см^{-1}	мкм		
3600	2,8	средняя или слабая	несвязанная группа OH , валентное
3500—3300	2,8—3,0	сильная	группа OH , связанная межмолекулярными водородными связями, частично NH ; валентное
2920 и 2860	3,4 и 3,5	средняя или слабая	CH_2 , CH_3 ; валентное
1725—1700	5,8—5,9	сильная	$\text{C}=\text{O}$ в COOH , частично другие $\text{C}=\text{O}$ и сложные эфиры; валентное
1650	6,0	переменная	«амид I»
1610—1600	6,2	средняя или сильная	$\text{C}=\text{C}$ (ароматические), возможно участие карбонил-ов
1590—1580	6,3	переменная, зависит от	— $[\text{COO}]^-$
и	и	степени замещения водорода карбоксильных групп	
1400—1390	7,1—7,2	переменная	«амид II»
1540	6,5	слабая	$\text{C}=\text{C}$ (ароматические)
1510—1500	6,6—6,7	слабая или средняя	CH в CH_2 (или CH_3); деформационное
1460—1440	6,8—6,7	переменная	карбоксильная группа (C—O , частично OH)
1260—1200	8,0—8,2	переменная	третичные, вторичные и первичные спирты
1150—1050	8,7—9,5	переменная	полисахариды
1080—1050	9,3—9,5	средняя или сильная	CH (ароматические) при 2 и более незамещенных H
860—730	11,6—13,7	слабая	— $(\text{CH}_2)_n$ — при $n \geq 4$
730—720	13,7—13,9	слабая	

цевым группам $C=CH_2$, полоса 1760 см^{-1} , вероятно, ее обертон. Поглощение около $1670\text{—}1640\text{ см}^{-1}$ связано с несопряженными двойными связями, но здесь же возможно влияние групп CO альдегидов и кетон. Между 1100 и 1030 см^{-1} наблюдается сильное поглощение, представленное тройной полосой, что может быть вызвано колебаниями OH -групп первичных, вторичных и третичных спиртов.

Внешний вид спектров «битумов» и гумусовых кислот различен, и по этому признаку их можно легко отличить друг от друга.

Наиболее характерные полосы поглощения гумусовых веществ приведены в табл. 56.

Молекулярные массы гумусовых кислот

Определение молекулярных масс необходимо как для решения вопросов строения гуминовых кислот и фульвокислот, так и для оценки их почвенно-геохимической роли. От размеров и конфигурации частиц гумусовых веществ зависит их растворимость, способность к миграции в пористых средах, сорбируемость почвенными минералами, возможность поглощения микроорганизмами и высшими растениями. Любая структурная модель гумусовой кислоты должна быть основана на форме и размерах молекул.

Нахождение молекулярных масс и формы частиц гумусовых кислот является сложной задачей из-за специфических свойств гумусовых кислот. Гуминовые кислоты и фульвокислоты не растворимы в обычных органических растворителях, а гуминовые кислоты — и в воде. Растворы гумусовых кислот очень сильно окрашены, что снижает точность многих измерений или даже делает их невозможными. Выделяемые из почв препараты гумусовых кислот содержат обычно некоторое количество зольных элементов, а также примесь низкомолекулярных органических соединений. Однако наибольшие затруднения возникают вследствие полидисперсности и гетерогенности гумусовых кислот.

В ранний период исследования гумусовые кислоты считались индивидуальными веществами и для них составляли простейшие формулы и вычисляли молекулярные веса как для простых по природе органических соединений. После установления факта их неоднородности многие исследователи вообще отказались от попыток оценки молекулярных масс гумусовых кислот, считая такую оценку принципиально невозможной. Однако развитие химии высокомолекулярных соединений и проникновение новых идей в химию почв вновь возродили интерес к проблеме молекулярных масс гумусовых кислот.

Мысль о полидисперсности гуминовых кислот и влиянии размеров частиц на интенсивность их окраски впервые была высказана и развита профессором Московского университета В. В. Геммерлингом. Согласно предложенной им в 1921 г. схеме, гуминовые вещества на основании их коллоидно-химических свойств подразделяются на грубые дисперсии (представленные гумусовыми углями), коллоидные системы (гуминовые кислоты и фульвокислоты) и молекулярные дисперсии. С помощью этой схемы В. В. Геммерлинг наглядно объяснил неодинаковую окраску некоторых почв при равном содержании в них гумуса.

В настоящее время полидисперсность гуминовых и фульвокислот установлена многими экспериментами и окончательно доказана применением методов ультрацентрифугирования и гель-фильтрации. Можно говорить о двух типах полидисперсности гуминовых кислот. Истинная полидисперсность обусловлена одновременным присутствием в

составе веществ молекул различных размеров, вторичная — способностью гуминовых кислот образовывать ассоциаты молекул за счет водородных связей или межмолекулярного взаимодействия. Первая не зависит от состояния вещества, состава и концентрации растворов, тогда как на степень образования ассоциатов влияют ионная сила растворов, рН, присутствие поливалентных катионов и концентрация раствора. Экспериментально различить два вида полидисперсности не всегда удается, хотя это важно для оценки свойств и поведения гумусовых кислот.

Поскольку гумусовые кислоты гетерогенны и полидисперсны, их молекулярные параметры приходится оценивать не одним, а несколькими показателями, последовательно характеризующими степень сложности вещества и системы.

Минимальная молекулярная масса — ее величина соответствует простейшей формуле гумусовой кислоты, вычисляемой по элементному составу, и определяет нижний предел возможных молекулярных масс.

Структурная ячейка — часть молекулы, содержащая все важнейшие (обязательные) структурные единицы в минимальных количествах. Размер ее определяется по выходу структурных единиц (например, бензолполикарбоновых кислот) или умножением минимальной молекулярной массы на число функций одного из элементов (обычно азота).

Молекула гумусовой кислоты — индивидуальная частица, в которой связи между атомами осуществляются только за счет сил главных валентностей. Молекула состоит из одной или нескольких структурных ячеек.

Простые ассоциаты молекул (димеры и т. д.) образуются за счет сил побочных валентностей, межмолекулярного взаимодействия и являются результатом первого этапа формирования надмолекулярных структур.

Сложные ассоциаты (мицеллы или агрегаты) образуются за счет межмолекулярных сил, когда снимаются силы взаимного отталкивания молекул под влиянием реакции среды, электролитов и других факторов. Применительно к простым и сложным ассоциатам гумусовых веществ иногда употребляют термины «частица», «частичный вес». Простые и сложные ассоциаты могут давать разнообразные формы надмолекулярных структур высших порядков: цепочка, гроздь и др.

Растворы гумусовых кислот содержат в большинстве случаев одновременно молекулы разных размеров, простые и сложные ассоциаты. Такие системы характеризуют с помощью кривой распределения компонентов по молекулярным массам и называют *молекулярно-массовым распределением* (ММР).

В зависимости от способа усреднения различают, по Лэнсингу и Кремеру, несколько видов молекулярных масс.

Среднечисловая молекулярная масса равна суммарной массе всех молекул в смеси, деленной на их общее число:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum M_x N_x}{\sum N_x},$$

где N_x — общее число молекул вида x ; M_x — их молекулярная масса. Это наиболее простой способ усреднения. Среднечисловую массу находят методами, позволяющими определить общее число частиц в растворе; это методы определения концевых групп, криоскопия, эбулиоскопия, осмометрия.

Средневесовая молекулярная масса учитывает весовые доли молекул каждого размера, и ее величина аналогична средневзвешенному значению:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum M_x^2 N_x}{\sum M_x N_x}.$$

Средневесовую молекулярную массу находят методами светорассеивания, диффузии, гель-фильтрации.

С помощью метода седиментационного равновесия определяют \bar{M}_z — *среднюю молекулярную массу*, величина которой связана с молекулярными массами отдельных компонентов формулой

$$\bar{M}_z = \frac{\sum M_x^3 N_x}{\sum M_x^2 N_x}.$$

Кроме того, пользуются так называемой *средневязкостной молекулярной массой*. Ее находят по результатам вискозиметрических измерений, пользуясь соотношением

$$[\eta] = K \bar{M}_v^\alpha,$$

где $[\eta]$ — характеристическая вязкость; \bar{M}_v — средневязкостная молекулярная масса, α и K — константы.

Средневязкостная молекулярная масса во многих случаях близка к средневесовой, но может и значительно отличаться от нее. Расхождения оказываются тем большими, чем сильнее зависимость между вязкостью раствора и молекулярной массой отличается от линейной. Иными словами, если $\alpha=1$, то $\bar{M}_v = \bar{M}_w$. Характеристическая вязкость может быть использована для вычисления молекулярных масс в том случае, если известна константа K , особая для каждого ряда полимергомологов.

В монодисперсных системах все способы усреднения приводят к одной величине молекулярной массы:

$$\bar{M}_n = \bar{M}_v = \bar{M}_w = \bar{M}_z.$$

В полидисперсных системах средние молекулярные массы, найденные разными методами, могут различаться в десятки раз, причем

$$\bar{M}_z > \bar{M}_w > \bar{M}_n.$$

Совпадение величин \bar{M}_z , \bar{M}_w и \bar{M}_n служит доказательством монодисперсности системы, а отношение \bar{M}_w/\bar{M}_n используется как показатель степени полидисперсности.

Свойства полидисперсного вещества зависят преимущественно от той его фракции, которая содержится в наибольшем количестве. Поэтому средневесовая молекулярная масса наиболее полно характеризует такое вещество.

Молекулярные массы почвенных гумусовых кислот колеблются в широких пределах. Химическими методами найдены величины от 1300 до 13000, методами осмометрии, криоскопии, эбулиоскопии, диализа — от 700 до 26000, причем в случае фульвокислот нижний предел молекулярных масс опускается до 200—300. Методы ультрацентрифугирования и светорассеивания дают величины порядка 30000—80000.

Наблюдающиеся различия молекулярных масс связаны с указанными выше способами усреднения величин. Группа сравнительно низких величин молекулярных масс (от 200—300, до 10000—20000),

найденная методами осмометрии, эбулиоскопии и т. п., характеризует среднечисловые молекулярные массы. Величины порядка 30000—80000 дают методы светорассеивания, ультрацентрифугирования и являются, следовательно, средневесовыми. Аномально высокие молекулярные массы, достигающие миллионов, были найдены, когда невозможно было избежать ассоциации молекул. Их следует отнести к ассоциатам различных порядков (к надмолекулярным структурам).

Применительно к гумусовым кислотам методы определения среднечисловых молекулярных масс не отличаются надежностью, поскольку они очень чувствительны к примесям низкомолекулярных компонентов, в том числе к присутствию неполностью отделенных минеральных солей. Источники ошибок могут заключаться и в свойствах самих гумусовых кислот, например в их способности к диссоциации. При учете диссоциации гумусовых кислот общее число частиц в растворе (за счет появления H^+ -ионов) определяется формулой:

$$C(1-\alpha) + nC\alpha + C\alpha = C(1+n\alpha),$$

где C — концентрация гумусовой кислоты, n — ее основность; α — степень диссоциации. Следовательно, вследствие диссоциации число частиц оказывается больше числа исходных молекул. Отсюда вытекает, что в результаты определения молекулярных масс методами криоскопии, эбулиоскопии, осмометрии необходимо ввести поправку на увеличение числа частиц в растворе за счет диссоциации. В этом случае М. Шнитцер рекомендует следующую формулу:

$$\bar{M}_{n(\text{испр})} = \lim_{a \rightarrow 0} \frac{\bar{M}_{n(\text{измер})}}{1 - y \cdot \bar{M}_{n(\text{измер})}},$$

где $\bar{M}_{n(\text{испр})}$ — истинное (исправленное) значение среднечисловой молекулярной массы; $\bar{M}_{n(\text{измер})}$ — ее значение, найденное экспериментально в растворе, содержащем a граммов кислоты в 1000 г растворителя, а $\lg y = -pH - \lg a$.

Нижний допустимый предел среднечисловых молекулярных масс может быть выведен из данных элементного состава.

Рассмотрим в качестве примера гуминовую кислоту из мощного чернозема, имеющую следующий элементный состав:

C — 57,95%, H — 3,45%, O — 34,57% и N — 4,03%.

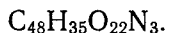
Выразим элементный состав в молях элементов на 100 г вещества; для этого процентное содержание элементов разделим на их атомные массы. Получим

$$\begin{aligned} C &= \frac{57,95}{12,01} = 4,83, & H &= \frac{3,45}{1,01} = 3,45, \\ O &= \frac{34,57}{16} = 2,16, & N &= \frac{4,03}{14,01} = 0,29. \end{aligned}$$

В минимальном количестве содержатся атомы азота. Определим, сколько атомов других элементов приходится на один атом азота. Для этого разделим найденные количества молей всех элементов на 0,29; тогда получим: C — 16; H — 11,7; O — 7,35 и N — 1.

Поскольку в молекуле не может быть дробного числа атомов, надо умножить найденные величины на наименьшее число, приводящее все значения к целому числу атомов. Беря в качестве такого множителя 3, получим: C — 48; H — 35,1; O — 22,05; N — 3. Теперь все

величины мало отличаются или не отличаются от целых чисел и можно написать простейшую формулу гуминовой кислоты:



Минимальная молекулярная масса такого соединения равна 1005.

Принципиальная трудность при вычислении простейших формул гумусовых кислот возникает при подборе множителей, приводящих число атомов в молекуле к целочисленным значениям. Гумусовые кислоты сильно варьируют по элементному составу, в связи с чем меняются и множители или их вообще не удастся подобрать без грубого округления. Это естественное следствие гетерогенности гумусовых кислот. Поэтому удобно рассчитывать нижний допустимый предел молекулярных масс, считая, что молекула ГК или ФК содержит один или несколько атомов азота. Пример такого расчета приведен в табл. 57.

Таблица 57

Средние простейшие формулы и средние минимальные молекулярные массы гумусовых кислот главнейших типов почв

Почва	Простейшие формулы	Молекулярные массы при числе атомов азота, равном		
		1	3	4
Гуминовые кислоты				
Торфяно-болотная	$C_{20}H_{21}O_8N$	403	1209	1612
Подзолистая	$C_{16}H_{17}O_8N$	351	1053	1404
Серая лесная	$C_{16}H_{17}O_8N$	351	1053	1404
Чернозем	$C_{18}H_{15}O_8N$	373	1119	1492
Серозем	$C_{14}H_{14}O_7N$	308	924	1232
Фульвокислоты				
Подзолистая	$C_{17}H_{20}O_{13}N$	446	1338	1784
Чернозем	$C_{14}H_{19}O_{12}N$	393	1179	1572
Серозем	$C_{13}H_{19}O_{12}N$	381	1143	1524

Найденные таким способом минимальные молекулярные массы определяют нижнюю границу возможных реальных молекулярных масс. Если, например, для фульвокислот минимальная масса равна 400—450, то найденные экспериментально значения порядка 200—300 следует признать явно ошибочными, причем этот вывод сделан при допущении, что молекула содержит только один атом азота. Однако установлено, что азот гумусовых кислот находится по крайней мере в трех принципиально различных положениях: в форме легкогидролизуемых соединений (аминокислоты и аминсахара), в форме гетероциклов и в составе негидролизуемого остатка. Считая тогда, что число атомов азота в молекуле не может быть меньше трех, получим, что минимальная молекулярная масса гумусовых кислот должна быть утроена и составлять величины порядка 900—1400. Меньшие значения невозможны ни для среднечисловых молекулярных масс, ни для структурных ячеек.

Определение молекулярных масс методом светорассеивания. Зависимость между средневесовой молекулярной массой вещества и его светорассеивающей способностью может быть выражена в общей форме уравнением

$$\frac{KC}{R_{90}} = \frac{1}{MM} + \frac{B}{RT} C,$$

где C — концентрация вещества; MM — его молекулярная масса; K и B — константы; R_{90} — относительная интенсивность рассеяния света под углом 90° .

Построение графика в координатах $KC/R_{90} - C$ позволяет найти искомую молекулярную массу: отрезок, отсекаемый на оси ординат, обратен величине молекулярной массы. Для гуминовых кислот метод светорассеивания дает хорошие результаты, но большое влияние на результаты измерения интенсивности рассеянного света оказывают малейшие загрязнения раствора и даже отдельные пылинки. Тщательность очистки растворов перед опытом — главное условие, определяющее успех эксперимента. Методом светорассеяния найдены средневесовые молекулярные массы для гуминовых кислот дерново-подзолистой почвы, равные 65 800, и гуминовой кислоты чернозема — 66 200.

Гель-фильтрация гумусовых кислот. Сущность метода гель-фильтрации заключается в пространственном разделении молекул различных размеров с помощью пористых гелей. Молекулы, размеры которых малы по сравнению с порами геля, свободно диффундируют во всем объеме геля; крупные молекулы в поры не проникают и остаются во внешнем объеме растворителя, расположенном между отдельными гранулами геля. Фракционирование осуществляют в вертикальной колонке, заполненной гранулами пористого геля.

Специально для целей гель-хроматографии создано несколько типов гелей, из которых в химии гумусовых кислот наиболее распространены сефадексы. Сефадекс — это декстрановый гель, получаемый на основе полисахарида, продуцируемого особым видом бактериями.

Колонка для гелевой хроматографии (рис. 45) содержит набухшие гранулы геля, а пространство между гранулами и поры геля заполнены растворителем. Колонка характеризуется следующими величинами. Объем матрицы, или объем сухого геля, обозначают V_m . Объем растворителя внутри гранул («связанный» растворитель) называют внутренним объемом и обозначают V_i . Объем растворителя между гранулами («свободный» растворитель) называют внешним объемом и обозначают V_0 . Понятно, что общий объем геля $V_t = V_m + V_i + V_0$.

В поверхностный слой колонки вводят раствор гумусовой кислоты. Если препарат гумусовой кислоты содержит молекулы хотя бы двух типов, различающихся по размерам, то они будут неравномерно распределяться между гелем и растворителем. Молекулы меньшего размера свободно проникают в поры геля; крупные молекулы остаются только во внешнем, по отношению к гелю, объеме раствора (см. рис. 45, А). Молекулы меньших размеров также находятся и во внешнем объеме раствора, но их доля в этом объеме значительно меньше, чем в исходном веществе, и зависит от соотношения V_t и V_0 .

Промывание колонки растворителем вызывает вертикальное перемещение молекул вдоль колонки. Крупные молекулы движутся свободно с растворителем, тогда как молекулы меньшего размера в каждом новом слое колонки стремятся распределиться по объему всего геля этого слоя и вымываются из этого слоя медленнее, чем большие по размерам молекулы. В результате крупные молекулы движутся по колонке с большой скоростью, тогда как элюирование низкомолекулярной фракции тормозится диффузией молекул в поровое пространство геля. В результате в толще колонки формируются зоны (слои), содержащие молекулы различных размеров и движущиеся с неодинаковой скоростью (см. рис. 45, В).

Вытекающий из колонки раствор (элюат) собирают порциями по 2—5 мл, и в каждой порции измеряют оптическую плотность или со-

держание углерода. Чтобы не анализировать каждую порцию раствора, можно пропускать элюат через проточную кювету спектрофотометра и непрерывно автоматически регистрировать оптическую плотность на специальном бланке. Результаты представляют в виде графика, на котором по оси абсцисс отложен суммарный объем собранного элюата, а по оси ординат — оптическая плотность (или концентрация) каждой порции элюата (рис. 46).

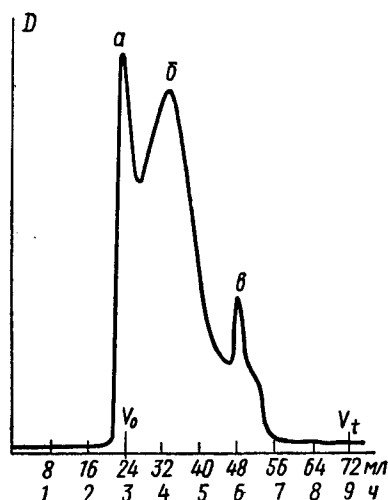
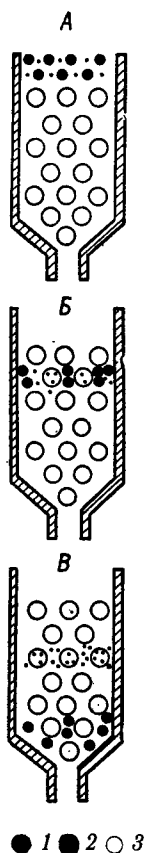


Рис. 46. Гель-хроматограмма органических веществ щелочного экстракта из гор. А красной ферралитной почвы

Рис. 45. Схема разделения гумусовых веществ при гели-фильтрации.

А — нанесение образца на колонку; Б — начало движения образца по колонке; В — разделение на фракции; 1 — низкомолекулярные компоненты образца, 2 — высокомолекулярные компоненты образца, 3 — гранулы геля

Важнейшим показателем, необходимым для вычисления молекулярных масс, служит объем выхода элюата V_e . Это — объем элюата, собранный с момента внесения вещества на колонку и до того момента, когда на кривой появился максимум выхода веществ (максимум оптической плотности). Для глобулярных белков:

$$\lg M = M_0 - (6,062 - 5,00 d) (V_e/V_0),$$

где M — молекулярная масса, M_0 — константа, d — плотность набухшего геля. Для различных типов сефадексов (G-75; G-100, G-200) эта формула может быть переписана в конкретной форме:

$$\text{для } G=75: \lg M = 5,624 - 0,752 (V_e/V_0),$$

$$\text{для } G=100: \lg M = 5,941 - 0,847 (V_e/V_0),$$

$$\text{для } G=200: \lg M = 6,698 - 0,987 (V_e/V_0).$$

Поскольку изучаемые вещества различаются не только по размерам, но и по форме молекул, а также неодинаково взаимодействуют с веществом геля, то для получения надежных результатов прибегают к калибровке колонки с гелем по веществам с известными молекулярными массами.

Таким образом, полученная кривая элюирования, или гель-хроматограмма, дает полное представление о соотношении молекул (частиц) гумусовых кислот с разными молекулярными массами, или о молекулярно-массовом распределении. Отдельные максимумы характеризуют присутствие сравнительно монодисперсных фракций, средняя молекулярная масса которых рассчитывается по V_e . Доля таких фракций в составе препарата в первом приближении пропорциональна площади, ограниченной кривой элюирования для каждой из фракций.

По данным гель-хроматографии, нижний предел молекулярных масс гуминовых кислот определяется величинами 5000—6000; меньшего размера молекулы обнаруживаются в небольших количествах только в некоторых типах почв, например в горно-луговых. Верхняя граница лежит в диапазоне 400000—650000, но крупные частицы встречаются в небольших количествах. Основная масса вещества приурочена к молекулам средних размеров с молекулярными массами от 20 000 до 80 000.

При сравнительной характеристике гумусовых веществ различных типов почв наиболее характерным показателем часто является не средняя величина \bar{M}_w препарата в целом, а его молекулярно-массовое распределение. Так, в черноземах, серых лесных и близких к ним почвах молекулярно-массовое распределение частиц гуминовых кислот более компактное, а среднее значение \bar{M}_w несколько ниже, чем в дерново-подзолистых и гидроморфных почвах. Для последних характерна резкая дифференциация частиц ГК по молекулярным массам, и в составе гуминовых кислот обнаруживаются фракции как с минимальными, так и с наиболее высокими молекулярными массами.

Фульвокислоты всех типов почв, по данным гель-фильтрации, представлены одной или двумя фракциями с молекулярными массами 10 000—15 000 и 4000—6000.

Электронно-микроскопические наблюдения. Электронная микроскопия — единственный метод, который дает возможность непосредственно наблюдать форму и размер молекул.

В электронном микроскопе видны округлой формы частицы гуминовых кислот диаметром 80—1000 Å и более. Размеры частиц и их взаимное расположение в поле зрения меняются в зависимости от условий подготовки образца к просмотру в электронном микроскопе.

Диаметр частиц сферической формы, наблюдаемых в электронном микроскопе, значительно больше, чем можно было ожидать, исходя из средневесовых молекулярных масс, найденных методами светорассеивания и гель-фильтрации. Учитывая большие размеры и своеобразную форму таких частиц, их приходится относить не к молекулам, а к ассоциатам (или агрегатам). При подготовке к электронно-микроскопическим наблюдениям каплю раствора гумусовых кислот высушивают на специальной подложке. В процессе высыхания капли раствора содержащиеся в ней молекулы гуминовых кислот образуют сначала димеры, а потом и сложные ассоциаты. Частицы, осевшие на подложку первыми, становятся центрами адсорбции молекул из раствора; в результате формируются полусферические скопления. Таким образом, при обычном способе приготовления препаратов в электронном микроскопе удастся наблюдать преимущественно не молекулы гуминовых

кислот, а надмолекулярные структуры. Наблюдение молекул требует специальных методов (например, быстрое замораживание).

ГЛАВА 11

ГИПОТЕЗЫ ГУМИФИКАЦИИ И СТРОЕНИЕ ГУМУСОВЫХ КИСЛОТ

До настоящего времени известны только гипотетические или вероятностные формулы гуминовых кислот и фульвокислот, и решение этой задачи тесно связано с задачей распознавания гумусовых кислот, их идентификации. Чтобы получить полное и точное представление о всех свойствах гуминовой кислоты, достаточное для составления ее структурной формулы, необходимо исследовать чистый препарат, не содержащий посторонних примесей. Надо быть уверенным, что исследуемый препарат действительно гуминовая кислота. Иными словами, исследуемое вещество мы должны идентифицировать как гуминовую кислоту.

Не разработана в полной мере теория процесса гумификации и теория гумусообразования. Для объяснения этих процессов предложены достаточно стройные гипотезы, в соответствии с которыми под гумусообразованием понимают совокупность процессов формирования гумусного состояния почв, а под гумификацией — трансформацию органических остатков в специфические гумусовые вещества.

Идентификация гумусовых кислот

В почвах содержатся органические вещества разных классов, которые при извлечении гумусовых кислот соосаждаются с гуминовыми кислотами или выделяются вместе с фульвокислотами. Таковы различные пигменты, меланоидины, продукты частичного разложения белков и др. Поэтому необходимы объективные методы диагностики и идентификации гумусовых кислот, позволяющие отличить их от других соединений и убедиться в чистоте получаемых препаратов ГК и ФК.

Для идентификации гумусовых кислот не пригодны многие классические приемы; нельзя использовать температуры плавления, ибо гумусовые кислоты разлагаются не плавясь. Мало пригодно определение молекулярных масс, поскольку гумусовые кислоты полидисперсны и высокомолекулярны. Нельзя практически воспользоваться показателями преломления, которые недостаточно стабильны и трудно измеримы из-за сильной окраски гумусовых кислот.

Для идентификации гумусовых кислот используют одновременное определение нескольких химических и физических показателей. К наиболее существенным и устойчивым показателям относятся элементный состав, формы соединений азота, степень конденсированности и оптические свойства гумусовых кислот. Для эталонирования признаков берут за основу гуминовые кислоты черноземов (черные гуминовые кислоты); они обладают четкими специфическими признаками, присущими всему классу гумусовых кислот, и эти признаки выражены у них наиболее сильно.

Важнейшие диагностические показатели гумусовых кислот трех типов почв колеблются в довольно широких пределах (табл. 58). По сравнению с гуминовыми кислотами черноземов, гуминовые кислоты сероземов и дерново-подзолистых почв, а особенно фульвокислоты, характеризуются пониженным содержанием углерода, бензолполикарбо-

Вероятные границы колебаний состава и свойств гумусовых кислот ($P=0,95$)

Показатели	Гуминовые кислоты			Фульво-кислоты трех типов почв
	чернозем	серозем	дерново-подзолистая почва	
C, %	55—61	49—58	46—53	36—44
N, %	3,6—4,5	3,9—5,7	3,3—6,0	3,0—4,4
$E_{1\text{ см}, 465\text{ нм}}^{0,001\%}$	0,097—0,119	0,058—0,12	0,041—0,057	0,007—0,015
Выход бензолполикарбоновых кислот, %	7—26	8—15	6—7	3—6
Негидролизующий азот, % от общего	всего гетероциклический	43—63	31—47	26—44
		10—35	7—12	0—11
Гидролизующий азот, % от общего	всего	37—57	53—69	56—74
	аминный	19—27	20—42	26—32
	циклических аминокислот	1,1—2,4	2,4—2,8	0—9
	аммонийный	5—26	19—28	17—32
	аминосахаров	3,3—3,9	1,6—3,0	1,8—4,7
				22—30
				0—5
				70—78
				26—35
				0,9—1,0
				25—40
				4,3—11,5

новых кислот, доли негидролизующего и гетероциклического азота; у них ниже оптическая плотность и нарастает количество аммонийного азота.

Для уверенного отнесения органических соединений к классу гумусовых веществ необходимо и достаточно сочетание пяти важнейших признаков:

1. Содержание углерода в пределах 46—61% для гуминовых кислот и от 36—44% для фульвокислот при обязательном содержании азота от 3 до 6%. Это обязательный признак, хотя только элементный состав не может быть достаточным для отнесения получаемых препаратов к гумусовым веществам.

2. Обязательное присутствие не окисляемых щелочным раствором перманганата калия бензол(пиридин)-карбоновых кислот; характерная особенность этих продуктов — наличие в них 3—6% азота, условно называемого гетероциклическим.

3. Наличие «негидролизующего», или гуминового, азота в количестве 25—55% от общего, часть которого представлена упомянутым выше гетероциклическим азотом.

4. Характер электронных спектров поглощения при значениях $E_{1\text{ см}, 465\text{ нм}}^{0,001\%}$ порядка 0,01—0,1.

5. Характер инфракрасных спектров поглощения. В хорошо изученном интервале от 2 до 10 мкм ИК-спектры могут служить подтверждением принадлежности вещества к гумусовым кислотам.

Встречаются случаи, когда этих признаков недостаточно для уверенной идентификации соединений, но при изучении веществ почвенного происхождения их можно считать вполне надежными. Более того, при исследовании почвенных органических веществ часто можно ограничиться сочетанием 1-, 3- и 4-го признаков. Совершенно непригодны для диагностики гумусовых веществ их окраска (по визуальной оценке), содержание отдельных групп легкогидролизующихся соединений, число функциональных групп, а также растворимость, которая зависит от зольности препаратов, их окисленности, pH и ионной силы раствора.

Строение гумусовых кислот

Предложено несколько формул строения гуминовых кислот, но все они имеют гипотетический характер, отражая, в той или иной мере подробно, накопленные экспериментальные данные. Решение вопроса о структуре ГК и ФК оказалось очень трудным вследствие полидисперсности гумусовых кислот и их переменного состава. Методические трудности связаны также с тем, что гумусовые кислоты до сих пор не удалось получить в кристаллическом виде и остается не ясным, могут ли они вообще образовывать кристаллы даже при наиболее полном фракционировании.

Все предложенные схемы строения гуминовых кислот можно разделить на две группы: 1) блок-схемы и 2) структурные (условно) формулы.

Наиболее полную блок-схему предложили В. Мистерски и В. Логинов в 1959 г. Эта схема (рис. 47) показывает, что в состав гумино-

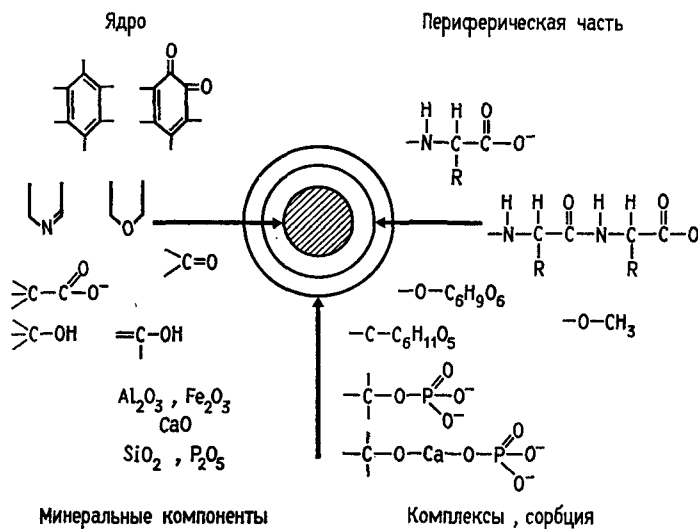


Рис. 47. Блок-схема строения гуминовой кислоты (по Мистерски и Логинову)

вой кислоты входит так называемое «ядро», представленное ароматическими шестичленными кольцами, включая хиноны, кислород- и азот-содержащие гетероциклы. Кольца несут хинонные и карбоксильные группы. «Ядро» окружено периферическими алифатическими цепями, в том числе углеводного и полипептидного характера. За счет комплекссообразования и сорбции гуминовая кислота содержит также минеральные компоненты, в первую очередь железо, алюминий, кальций, фосфаты. Эта схема удобна для общей характеристики гуминовых кислот, но она не раскрывает характера сочленения слагающих молекулу остатков и, следовательно, не позволяет объяснить способность гуминовых кислот участвовать в химических реакциях или, тем более, прогнозировать роль и функции ГК в почвообразовании. Сходную, но еще более формализованную блок-схему ГК позднее предложили М. Чешир с соавторами в 1967 г.

Первая «структурная» формула гуминовой кислоты, выделенной из каменного угля, была составлена В. Фуксом. Формула Фукса выве-

дена из существовавших представлений о строении угля в виде циклически полимеризованного углерода. Она имеет сейчас только историческое значение, поскольку очень далека от реального строения гумусовых кислот почвы, хотя бы потому, что в ней не отражено участие сильно развитых периферических цепочек, сложенных углеводами и полипептидами. Этот недостаток был преодолен в формуле В. И. Касаточкина, который сохранил идею циклически полимеризованного углерода для ядра ГК, но ввел боковые радикалы в виде молекулярных цепей линейно полимеризованного углерода, несущих различные функциональные группы (рис. 48).

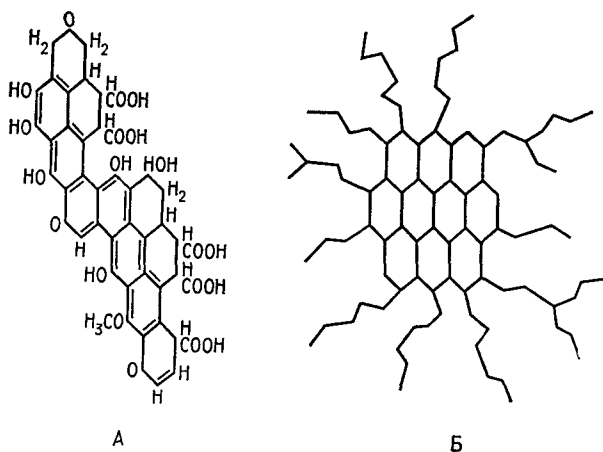


Рис. 48. Схема строения гуминовых кислот по Фукусу (А) и Касаточкину (Б)

Формула Касаточкина, как и предыдущие формулы, схематична, но она сыграла большую роль в развитии химии почвенного гумуса. Используя идею о различном соотношении ядра и боковых цепей (по Касаточкину, плоской атомной сетки циклически полимеризованного углерода и молекулярных цепей линейно полимеризованного углерода) удалось объяснить изменения содержания углерода в оптической плотности в гуминовых кислотах зонального ряда почв. По В. И. Касаточкину, в ГК черноземов преобладает «ядро», и поэтому они содержат больше углерода и отличаются более интенсивной окраской.

Формула Касаточкина имеет ряд существенных недостатков. Так, наличие плоской атомной сетки циклически полимеризованного углерода противоречит гибкости молекул ГК, их способности изменять конфигурацию при образовании гуматов или при дегидратации. В плоскую непрерывную сетку не вписываются гетероциклические атомы азота и кислорода: такому строению не отвечает и состав продуктов окисления гумусовых кислот.

С. С. Драгунов в 1948 г. предложил формулу гуминовой кислоты, согласно которой ароматические ядра расположены линейно (рис. 49). Согласно этой формуле гуминовые кислоты содержат фенольные и хинонные группировки, гетероциклический азот, углеводные остатки; характерна сравнительно высокая степень замещения ароматических колец. Схема С. С. Драгунова лучше других формул учитывает важнейшие структурные фрагменты и известные химические свойства ГК. К числу наиболее важных недостатков формулы следует отнести то,

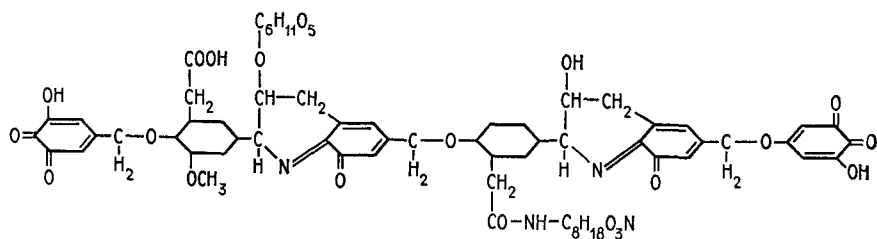


Рис. 49. Формула гуминовой кислоты по Драгунову

что практически все бензольные кольца имеют кислородные заместители; при окислении перманганатом калия такие кольца неустойчивы и выход бензолполикарбоновых кислот будет очень мал, что противоречит экспериментальным данным.

Накопленные экспериментальные данные о составе и свойствах гуминовых кислот наиболее полно учтены и отражены в формулах, которые предложили И. Д. Комиссаров в 1971 г. и Д. С. Орлов в 1977 г. (рис. 50, 51).

Остановимся более подробно на вероятной схеме строения структурной ячейки гуминовой кислоты по Д. С. Орлову. Структурная ячейка представляет собой минимальный по размеру фрагмент молекулы, который содержит все важнейшие структурные единицы. Состав и строение структурных ячеек, из которых сложена вся молекула, могут варьировать, и поэтому на рисунке приведена только усредненная, вероятностная схема. Если средневесовая молекулярная масса ГК чернозема составляет 60—70 тыс., а ячейки — 1500, то молекула в целом может содержать около 40—45 таких структурных ячеек. Статистические характеристики такой структурной ячейки следующие:

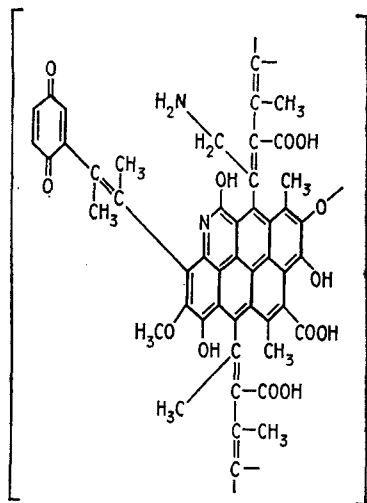


Рис. 50. Фрагмент молекулы гуминовой кислоты (по Комиссарову)

1. Минимальная молекулярная масса структурной ячейки составляет около 1500 единиц при четырех атомах азота, один из которых принадлежит гидролизуемой, а другой — негидролизуемой аминокислоте. Остальной азот входит в гетероциклы.

2. Гидролизуемая часть ячейки (вынесена на рисунке за квадратные скобки) составляет 45% массы препарата и включает около 6% аминокислот, до 25% углеводов и остатки типа фульвокислот.

3. При окислении перманганатом калия в щелочной среде из такого фрагмента можно получить в среднем две молекулы бензолполикарбоновых кислот.

4. Шестичленные циклы представлены главным образом трех- и четырехзамещенными структурами, что совпадает с составом обычно идентифицируемых продуктов окисления гуминовых кислот, а при наличии двойных связей в боковых цепях соответствует составу продуктов распада ряда исходных веществ (лигнинов, катехинов, дубильных веществ).

5. Часть азота имеет феноксазоновую природу, часть — представлена аминокислотами, непосредственно связанными с фенольными кольцами.

6. Шестичленные циклы соединены мостиками с двойными связями, что создает достаточно протяженную и непрерывную цепь сопряжения. Такая система удовлетворительно объясняет интенсивную окраску гуминовых кислот. В то же время мостики —C=C— могут быть

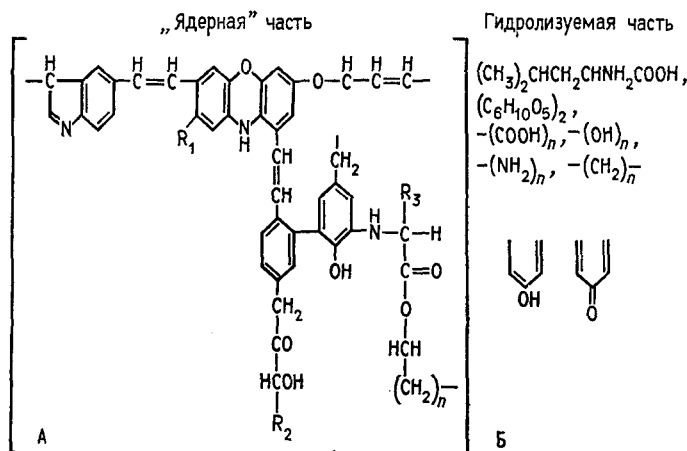


Рис. 51. Формула структурной ячейки гуминовой кислоты (по Орлову)

местом атаки при фотохимическом окислении гуминовых кислот; их разрыв резко ослабляет окраску гуминовых кислот и в 2—3 раза снижает молекулярные массы, что было подтверждено экспериментально.

7. Построенная из таких фрагментов молекула гуминовой кислоты может иметь вытянутую (хотя и не строго линейную) форму, она может обладать необходимой гибкостью для изменения своего состояния при высушивании или образовании солей. Это хорошо согласуется с прямыми наблюдениями в электронном микроскопе, с измерениями вязкости растворов и конфигурации молекулы.

Последнюю схему строения молекулы гуминовой кислоты, как и другие, следует рассматривать только как предположительную, хо-

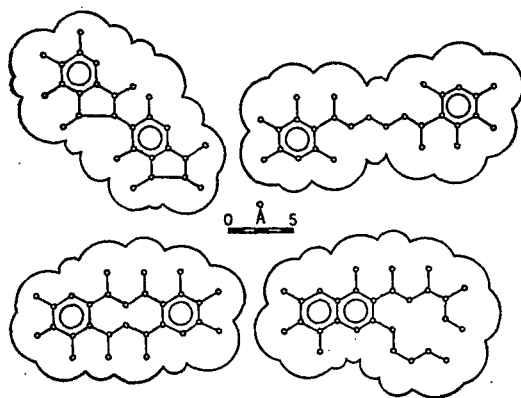


Рис. 52. Вероятные структуры углеродного скелета фульвокислот (по Шнитцеру)

та она и позволяет объяснить почти все известные экспериментальные данные. Вместе с тем надо подчеркнуть, что было бы неверно представлять все структурные ячейки гуминовой кислоты идентичными по составу и строению. Возможны и необходимы замены в составе компонентов гидролизуемой части молекул, в типах замещений шести-членных колец «ядра», даже в наборе и характере сочленения этих колец. Однако такие замещения, изменяя индивидуальный облик каж-

дой отдельной молекулы, не должны практически влиять на их общие типовые признаки.

О строении фульвокислот известно значительно меньше, хотя, казалось бы, меньшие размеры молекул, более высокая растворимость ФК облегчают поиск структурной формулы.

Х. Кодама и М. Шнитцер предложили схему строения фрагмента фульвокислоты, основываясь на результатах анализа распределения в молекуле ФК электронной плотности (по дифрактограммам). По их представлениям, фрагмент ФК с молекулярной массой около 700 единиц должен включать два ароматических кольца, шесть групп COOH , две кетонные группы C=O , два фенильных и три спиртовых гидроксильных. Сочетание этих структурных элементов может быть различным (рис. 52).

Гипотезы образования гумусовых кислот

Процесс образования специфических гумусовых веществ в результате трансформации органических остатков называют *процессом гумификации*. В широком смысле слова под гумификацией понимают совокупность процессов превращения исходных органических веществ в гуминовые кислоты и в фульвокислоты и процессов, определяющих уровень накопления и соотношения этих кислот в почве.

В более узком смысле гумификацией называют только совокупность последовательных химических реакций, в результате которых формируются гуминовые кислоты.

Было предложено несколько гипотез образования гумусовых кислот, или механизмов гумификации. Наибольшее значение из них имеют конденсационные полимеризационные гипотезы (А. Г. Трусов, М. М. Кононова, В. Фляйг) и гипотеза окислительного кислотообразования (Л. Н. Александрова).

По М. М. Кононовой, процесс гумификации протекает в две стадии. Сначала происходит распад органических остатков до мономеров, а затем уже происходят их конденсация и полимеризация, ведущая к образованию гуминовых кислот. По схеме М. М. Кононовой источниками структурных единиц для формирования гумусовых кислот могут быть практически все компоненты растительных тканей и продукты метаболизма микроорганизмов (рис. 53).

При разложении полисахаридов, белков, лигнина и других веществ продуктами распада и ресинтеза являются фенольные соединения, аминокислоты, пептиды, а также более простые, в том числе конечные, продукты распада, как H_2O и CO_2 .

Фенольные соединения, являющиеся продуктами распада лигнина, катехинов и других веществ, окисляются фенолоксидазами до семихинонов и хинонов. Специфической реакцией гумификации, по М. И. Кононовой, является конденсация фенольных соединений и хинонов с аминокислотами и пептидами. Эта реакция дает темноокрашенные прогуминовые вещества. Заключительное звено гумификации — реакция поликонденсации (или полимеризации) образовавшихся прогуминовых веществ с образованием высокомолекулярных соединений. М. М. Кононова допускала участие в гумификации крупных фрагментов молекулы лигнина, не считая, однако, этот путь универсальным. Экспериментальным подтверждением осуществимости специфической реакции служит образование темноокрашенных гуминоподобных соединений из различных фенолов при воздействии фенолоксидаз. Темноокрашенные

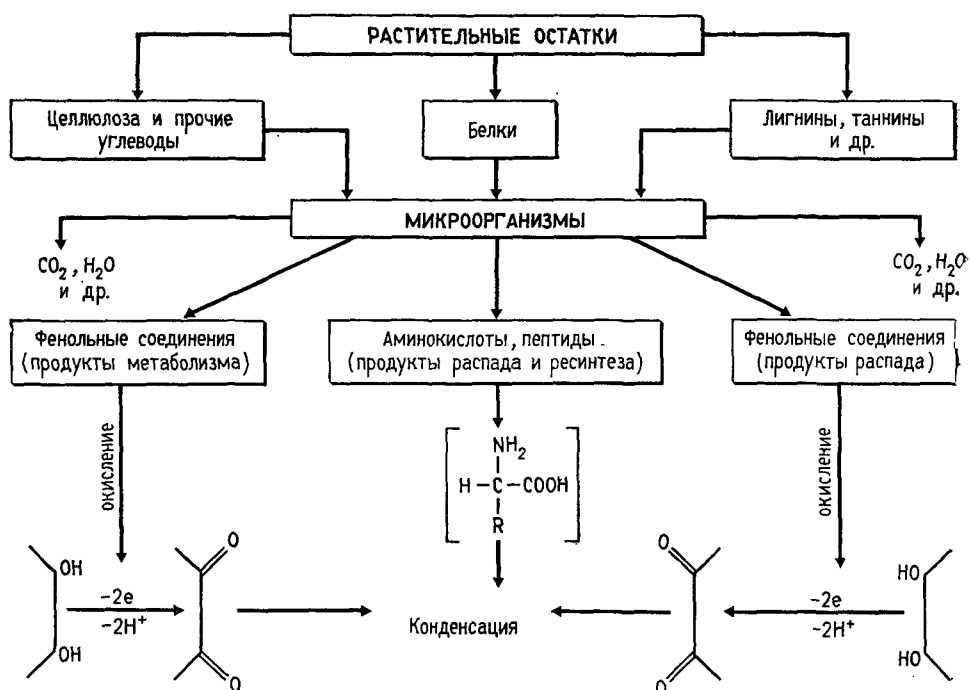
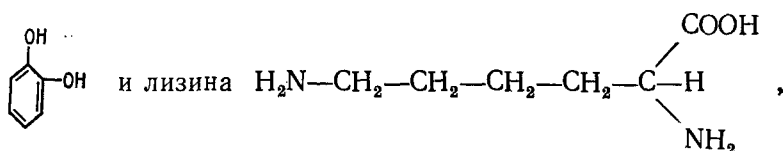


Рис. 53. Схема процесса гумификации (по Кононовой)

продукты, спектры которых в интервале 400—750 нм практически идентичны спектрам гумусовых кислот, образуются при конденсации пирокатехина



а также при других аналогичных реакциях.

Примерно так же рисует механизм гумификации В. Фляйг, подчеркивая лишь многообразие источников структурных единиц для гумусовых кислот и возможность участия в реакциях конденсации крупных фрагментов лигнина и белков. Следует напомнить, что в ранних работах В. Фляйг рассматривал практически только окислительную полимеризацию полифенолов и его последняя схема гумификации несет отчетливый отпечаток влияния ученых советской школы.

Конденсационная гипотеза имеет определенные недостатки. Она не позволяет объяснить пути образования карбоксильных групп (и, следовательно, формирование *кислот*), не объясняет, почему молекулы гуминовых кислот имеют центральную («ядерную») и периферическую часть. Не убедительно выглядит и предположение о полном распаде исходных веществ до мономеров; конечно, в небольших количествах свободные фенолы и аминокислоты образуются и присутствуют в почвах, но их мало, а преобладающая часть компонентов растительных остатков частично окисляется и претерпевает структурные изменения еще на стадии крупных фрагментов. Наконец, конденсационная гипо-

теза требует достаточно эффективного транспортного механизма, позволяющего доставлять мономеры из различных объемов почвы для их последующей конденсации («сборки» каждой конкретной молекулы гуминовой кислоты).

Конденсационная гипотеза сыграла большую роль в развитии химии гумусовых веществ, но ее нельзя считать универсальной.

Гипотеза гумификации, предложенная Л. Н. Александровой, включает три основных этапа процесса (рис. 54):

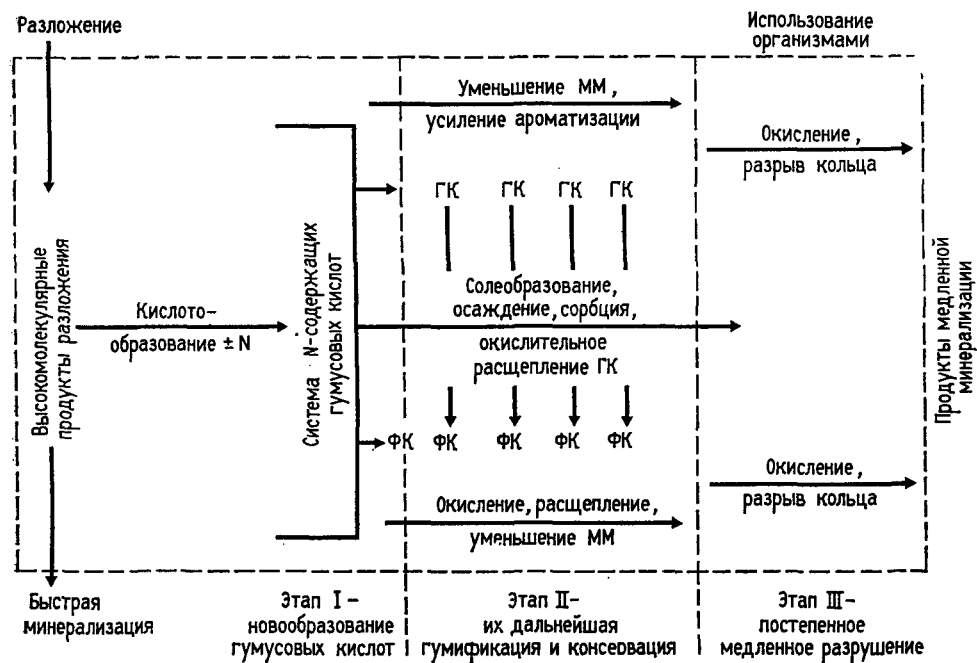


Рис. 54. Схема процесса гумификации (по Александровой)

- 1) новообразование гумусовых кислот;
- 2) их дальнейшая гумификация и консервация;
- 3) постепенное медленное разрушение гумусовых кислот.

По Л. Н. Александровой, первый элементарный процесс новообразования гуминовых кислот заключается в окислительном кислотообразовании. Окисление происходит с участием оксидаз и осуществляется в несколько этапов:



В этих реакциях участвуют высокомолекулярные соединения различных классов, входящие в состав растительных остатков, и их крупные фрагменты. Поэтому уже на первых этапах образуются высокомолекулярные кислоты с различными молекулярными массами. Прямые эксперименты подтвердили, что при гумификации растительных остатков новообразованные гуминовые кислоты имеют более высокие молекулярные массы, чем гуминовые кислоты соответствующих почв. В ходе дальнейшей гумификации молекулярные массы уменьшаются. Это подтверждается и наблюдениями в природе: наиболее гумифицирован-

ные черноземные гуминовые кислоты имеют меньшие молекулярные массы, чем гуминовые кислоты подзолистых почв. Согласно изложенной выше конденсационной гипотезе должно было бы наблюдаться обратное явление, а именно: по мере развития гумификации в результате реакций конденсации и полимеризации молекулярные массы гуминовых кислот должны нарастать.

Таким образом, наблюдения за изменением молекулярных масс подтверждают гипотезу Л. Н. Александровой. Об этом же говорит и нарастание оптических плотностей гумусовых кислот: более гумифицированные продукты при меньших размерах молекул обогащены бензидными структурами и сопряженными двойными связями, но обеднены алифатическими цепями.

Вторым элементарным звеном гумификации, по Л. Н. Александровой, является формирование азотистой части молекул гумусовых кислот. Наряду с обогащением гумифицирующихся остатков карбоксильными группами (карбоксилирование) происходит изменение содержания в них азота и форм соединений азотсодержащих группировок. Л. Н. Александрова указывала, что при гумификации растительных остатков, богатых белками, происходит постепенное снижение содержания азота в образующихся гуминовых кислотах. Если же гумифицируются вещества, бедные азотом, то содержание азота в продуктах гумификации постепенно нарастает. Таким образом, по Л. Н. Александровой, возможны как частичная потеря азота, так и его накопление в ходе гумификации, что хорошо подтверждается аналитическими данными. Если в богатых белками листьях клевера содержится 7—8% N (на сухое вещество), а в листьях дуба — 4—6, то в корнях злаков только 2—3% N. Гуминовые кислоты, независимо от источников, содержат 4—5% N. Существенная особенность трансформации азотсодержащих компонентов заключается в том, что по мере развития процесса гумификации снижается доля гидролизуемых форм соединений азота и нарастает относительное содержание более устойчивых, негидролизуемых компонентов, в том числе азота гетероциклических соединений.

Второй этап процесса, по Л. Н. Александровой, дальнейшая гумификация новообразованных гумусовых кислот (см. рис. 54). Смысл этого положения заключается в том, что трансформация молекул гумусовых кислот происходит непрерывно, от зарождения молекулы до ее полной минерализации. Какой-либо конечной стадии нет, конечного продукта не образуется. В ходе второго этапа новообразованные молекулы постепенно приобретают черты, наиболее характерные для гумусовых кислот; в таком состоянии, подвергаясь только медленной минерализации, они могут находиться в почве сотни и тысячи лет. Это подтверждается результатами определения возраста гуминовых кислот методами радиоуглеродного (по ^{14}C) датирования. После длительного времени пребывания в почве, гуминовые кислоты или минерализуются до конечных продуктов, или образуют фрагменты, участвующие в синтезе новых молекул гумусовых кислот. Это третий этап процесса гумификации.

На втором этапе наряду с перегруппировкой азотсодержащих фрагментов происходит частичная перестройка основного скелета молекулы, снижается доля алифатических цепей в результате их частичного разрушения, нарастает степень ароматизации. И хотя гумусовые кислоты остаются высокомолекулярными, но средние молекулярные массы уменьшаются, понижается относительное содержание наиболее высокомолекулярных фракций в составе препаратов. Новообразован-

ные гумусовые кислоты взаимодействуют с минеральными компонентами почвы. В зависимости от реакции почвенного раствора в почве сохраняются и накапливаются или свободные гумусовые кислоты, или образуются продукты их взаимодействия с катионами металлов — различные соли.

Схема процесса гумификации по Л. Н. Александровой хорошо объясняет многие известные экспериментальные данные и, в частности, полидисперсность гумусовых кислот, динамику изменения молекулярных масс. Но ее также следует рассматривать только как сравнительно стройную гипотезу.

Конденсационная гипотеза М. М. Кононовой не исключает участия высокомолекулярных фрагментов в процессе гумификации. Гипотеза Л. Н. Александровой не исключает реакций конденсации как одного из механизмов трансформации преимущественно высокомолекулярных соединений. Можно полагать, что оба пути гумификации возможны и реально сосуществуют. Преобладание одного из них, по Д. С. Орлову, зависит от условий почвообразования. В почвах подзолистых, полупустынных, некоторых высокогорных, где ослаблена микробиологическая деятельность, должен преобладать путь трансформации промежуточных высокомолекулярных продуктов распада, как это описано Л. Н. Александровой. В этих почвах мало ферментов, низка их активность, и это не способствует расщеплению органических остатков до мономеров в сравнительно короткие сроки. Поэтому длительно сохраняются высокомолекулярные компоненты, постепенно трансформируясь в гумусовые кислоты, обладающие высокими молекулярными массами, в состав которых входят сравнительно мало измененные цепочки полипептидов и полисахаридов. Таковы гуминовые кислоты дерново-подзолистых почв.

В почвах с высокой биохимической активностью, особенно в черноземах, можно ожидать более глубокого и более быстрого ферментативного расщепления высокомолекулярных соединений до мономеров. В таких почвах роль реакций конденсации свободных мономеров или конденсации мономеров с высокомолекулярными соединениями окажется более весомой. Соответственно, молекулы гумусовых кислот в таких почвах должны иметь менее развитую периферию алифатических цепей, большую ароматичность. Эти представления лежат в основе кинетической теории гумификации (см. с. 242).

Среди других представлений о путях образования гумусовых кислот следует упомянуть гипотезу чисто биологического их происхождения, высказанную впервые, видимо, В. Р. Вильямсом, по мнению которого перегнойные вещества являются прямыми продуктами жизнедеятельности (синтеза) низших незеленых растений. Он считал их экзoenзимами микроорганизмов, которые выделяются последними во внешнюю среду и с помощью которых незеленые микроорганизмы действуют на мертвое органическое вещество, разрушают его для получения энергии и пищи. В. Р. Вильямс использовал для перегнойных кислот названия, предложенные Я. Берцелиусом, и считал, что ульминовая, или бурая, перегнойная кислота выделяется анаэробными бактериями; гуминовая, или черная, перегнойная кислота синтезируется аэробными бактериями; креновая, или бесцветная, перегнойная кислота образуется в результате жизнедеятельности грибов.

Взгляды В. Р. Вильямса на происхождение, номенклатуру и свойства гумусовых веществ представляют в настоящее время исторический интерес. В то же время накопилось много данных о том, что многие почвенные микроорганизмы (бактерии, грибы, актиномицеты)

действительно синтезируют различные, в том числе и темноокрашенные, пигменты. Эти пигменты по многим свойствам напоминают гуминовые кислоты, и их можно рассматривать как прогуминовые вещества. Пигменты почвенных микроорганизмов были подробно изучены советскими исследователями С. П. Лях и Т. Г. Мирчинк.

Кинетическая теория гумификации

Особенности гумусовых кислот и качественного состава гумуса различных типов почв можно объяснить не прибегая к помощи конкретных химических или биохимических реакций, а исходя только из установленных фактов различной биотермодинамической устойчивости органических соединений различных классов. Известно, например, что лигнин более устойчив к биодegradации, чем белки, а полисахариды устойчивее моноз. Гуминовые кислоты с большим трудом разлагаются и используются микроорганизмами, чем фульвокислоты.

От устойчивости соединений зависит скорость их распада или трансформации; используя эти представления, можно с кинетических позиций подойти к анализу процесса гумификации.

Высокую термодинамическую устойчивость гумусовых веществ отмечал еще В. Р. Вильямс. Можно считать, что гуминовые кислоты являются первой стабильной формой органического материала в почвенных условиях. Поскольку гумусовые вещества биотермодинамически более устойчивы, чем органические соединения попадающих в почву растительных остатков, то гумусообразование правомочно рассматривать как преимущественно такой процесс своеобразного «естественного отбора», при котором относительно непрочные вещества растительных остатков и продуктов их трансформации быстро разлагаются и существуют лишь относительно короткие промежутки времени, а непрерывная цепь превращений задерживается на том звене, которое представлено наиболее устойчивыми соединениями — гуминовыми кислотами.

Этот общий принцип «отбора» определяет только одну сторону явления — направленность процесса гумификации. Таким образом, термодинамически (или биотермодинамически) процесс гумификации всегда имеет одно принципиальное направление, а именно отбор устойчивых продуктов, независимо от факторов почвообразования и типа почвы. Поэтому гумификация — явление глобальное, а гумусовые вещества всех почв имеют общий принцип строения. Однако только одного понятия — направленности процесса — еще недостаточно для понимания характера гумуса конкретных почв и его зависимости от факторов почвообразования. Второе важнейшее понятие — глубина гумификации, которая зависит уже главным образом от кинетических параметров. *Глубина гумификации* — это степень преобразования органических остатков в гумусовые вещества. Глубина гумификации увеличивается по мере накопления гуминовых кислот и нарастания их «зрелости».

Рассмотрим условную реакцию $A + B + C \dots \rightarrow GB + PM$, в которой из исходных веществ (А, В, С...) формируются гумусовые вещества (ГВ) и получаются продукты минерализации (ПМ). Эта реакция возможна и энергетически (термодинамически) оправдана. Однако сама по себе направленность процесса, его принципиальная возможность, еще не гарантирует, что процесс фактически реализуется в сколько-нибудь заметных размерах. Если скорость реакции в целом или одной из ее стадий слишком мала, то в системе нельзя будет заметить никаких

изменений даже за длительный промежуток времени. Отсюда следует, что скорость преобразования органических остатков в гумусовые вещества будет зависеть от скорости отдельных стадий процесса, и главным образом от наиболее медленной, лимитирующей стадии. Скорость биохимической реакции очень сильно зависит от условий среды: концентрации реагирующих компонентов, влажности, температуры, реакции почвенного раствора, окислительно-восстановительного потенциала и т. п. По Д. С. Орлову, зависимость скорости гумификации и ее стадий от перечисленных параметров характеризует кинетику реакции, а основанная на этом принципе теория может быть названа кинетической теорией гумификации.

Количественно мы можем оценить глубину гумификации (H) с помощью одного из широко используемых признаков: содержания гуминовых кислот в составе гумуса, отношения $C_{ГК}:C_{ФК}$, оптической плотности гумусовых веществ. Эти признаки, как правило, скоррелированы, и поэтому можно воспользоваться только одним из них, произвольно выбранным показателем. Если выбрать мерой глубины гумификации отношение $C_{ГК}:C_{ФК}$, то для зонально-генетического ряда почв значения H образуют характерную кривую с максимумом в области чернозем-

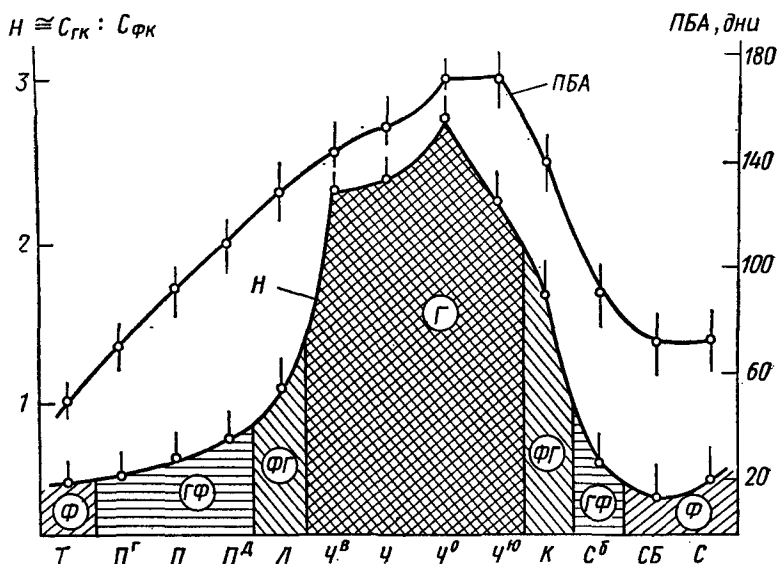


Рис. 55. Гумусное состояние почв зонально-генетического ряда.

Типы гумуса: Ф — фульватный, ГФ — гуматно-фульватный, ФГ — фульватно-гуматный, Г — гуматный

Почвы: Т — тундровые, Пг — глее-подзолистые, П — подзолистые, Пд — дерново-подзолистые, Л — серые лесные, Чв — черноземы выщелоченные, Ч — черноземы типичные, Чо — черноземы обыкновенные, Чю — черноземы южные, К — каштановые, Сб — бурые полупустынные, Сб — серо-бурые, С — сероземы

ных почв (рис. 55). Аналогичную графическую картину можно получить, используя и другие показатели.

Аналитически глубину гумификации можно выразить уравнением:

$$H = f(Q, I, \tau),$$

где Q — общий объем ежегодно поступающих в почву и подвергаю-

щихся гумификации растительных остатков; I — интенсивность их трансформации, зависящая от скоростей отдельных стадий процесса и, вероятно, пропорциональная биохимической активности почв, τ — время воздействия почвы на поступившие остатки, близкое к длительности вегетационного периода. Каждый из перечисленных аргументов имеет сложный и не вполне однозначный характер. Так, величина Q не включает ту часть растительных остатков, которые потребляются почвенными животными, но она обязательно учитывает остатки самих животных и их экскременты. Величина H должна находиться в прямой, но не обязательно прямолинейной зависимости от Q .

Глубину гумификации в первом приближении можно связать с общим уровнем биохимической (или биологической) активности почв, полагая, что с возрастанием I увеличивается и величина H . Опыт показывает, что нарастание биохимической активности почв и длительности вегетационного периода в зональном ряду почв способствует формированию гуматного гумуса и наиболее зрелых гуминовых кислот. В условиях, которым ближе всего отвечают черноземы, отбор устойчивых продуктов гумификации («зрелые» гуминовые кислоты, наиболее богатые бензольными циклами, с наибольшей оптической плотностью) происходит наиболее активно. В этих почвах неспецифические органические вещества, фульвокислоты, периферическая часть гуминовых кислот быстрее минерализуются и вовлекаются в реакции трансформации, чем в других почвах. В противоположность этому в кислых подзолистых почвах при сравнительно холодной погоде летом, а также в южных засушливых почвах, где период трансформации органических остатков τ сокращен за счет летнего иссушения, появляется возможность относительно более длительного сохранения слабогумифицированных компонентов и неспецифических соединений. Поэтому в таких почвах в составе гумуса преобладают фульвокислоты, обнаруживается довольно много неспецифических соединений (липиды, углеводы и даже хлорофилл), а сами гуминовые кислоты слабо обуглерожены, содержат довольно много азота и в них велика доля периферических алифатических цепей.

В конкретной обстановке скорости отдельных стадий гумификации зависят от условий, в которых они осуществляются.

1. Условия, или факторы, повышающие (понижающие) активность почвенной микрофлоры: температура, влажность, значение pH, окислительно-восстановительный потенциал, содержание подвижного алюминия, пищевой режим.

2. Условия, или факторы, повышающие (понижающие) устойчивость самих трансформируемых соединений: структура преобразуемых веществ, минералогический состав почв, обогащенность почв кальцием, карбонатами или полуторными окислами.

Одни и те же условия могут иногда оказывать противоположное влияние на глубину гумификации. Например, обогащение почв кальцием при благоприятной реакции среды активизирует микрофлору и ускоряет трансформацию органических остатков, но одновременно повышается устойчивость органических соединений за счет их взаимодействия с кальцием или консервации тонкими карбонатными оболочками, что может снизить темпы гумификации.

Уравнение глубины гумификации $H=f(Q, I, \tau)$ можно решить разными способами в зависимости от типа почвы и факторов почвообразования. Если рассматривать только гумусные горизонты автоморфных почв умеренного климата, то это решение дается с помощью длительности периода биологической активности почв.

По О. Н. Бирюковой, период *биологической активности почв* (ПБА) — это отрезок времени, в течение которого создаются благоприятные условия для нормальной вегетации растений, активной микробиологической деятельности, когда активны микробиологические и биохимические процессы. Продолжительность ПБА определяется как длительность периода, в течение которого температура воздуха устойчиво превышает 10°C, а запас продуктивной влаги составляет не менее 1—2%. Понятие ПБА довольно близко к характеристике возможной интенсивности биологической деятельности, по М. М. Кононовой, но преимущество ПБА заключается в том, что ПБА дает простую и конкретную меру напряженности процесса гумификации, а не условные градации по соотношению коэффициента увлажнения и температуры почвы.

Способ расчета ПБА и его связь с глубиной гумификации показаны в табл. 59. Глубина гумификации прямо (хотя и не прямолинейно)

Таблица 59

Глубина гумификации $H = C_{гк} : C_{фк}$ и длительность периода биологической активности (ПБА) главнейших типов почв (средние значения)

Почвы	$C_{общ}$	$C_{гк} : C_{фк}$	Расчет длительности ПБА		
			продолжительность периода с температурой >10°C, дни (а)	в том числе продуктивной влаги менее 1—2% (б)	ПБА, дни (а—б)
Тундровые	1,7	0,48	50	нет	50
Глее- и болотно-подзолистые	1,9	0,54	70	нет	70
Подзолистые, подзолы	0,4	0,70	92	нет	92
Дерново-подзолистые	1,7	0,75	110	нет	110
Серые лесные	3,1	1,10	130	нет	130
Черноземы:					
выщелоченные	4,2	2,29	144	нет	144
типичные	4,9	2,40	154	нет	154
обыкновенные	4,2	2,90	170	нет	170
южные	2,7	2,20	175	5	170
Каштановые	1,5	1,63	190	50	140
Бурые полупустынные	0,7	0,59	215	125	90
Серо-бурые	0,3	0,44	210	137	73
Сероземы северные малокарбонатные	0,4	0,53	210	137	73

зависит от длительности периода биологической активности, по крайней мере для того набора почв, который приведен в таблице. Между величиной $H = C_{гк} : C_{фк}$ и длительностью ПБА установлена очень тесная корреляционная связь. Соответствующий коэффициент корреляции близок к +0,95.

В широком зонально-генетическом ряду почв величина отношения $C_{гк} : C_{фк}$ (для верхних гумусовых горизонтов) непосредственно следует за величиной длительности ПБА (см. рис. 55).

Ни один из отдельно взятых климатических показателей, как и их сочетания (температура, влажность, коэффициент увлажнения, гидрофактор), не дают столь ясной и однозначной корреляционной связи с гумусным состоянием почв, как ПБА. Любой из перечисленных показателей обнаруживает положительную или отрицательную корреляцию с глубиной гумификации только в пределах южной (черноземы — сероземы) или северной (черноземы—подзолы) ветви зо-

нально-генетического ряда, но только длительность ПБА охватывает всю совокупность почв. Рассмотрение этой связи показывает также, что в почвах северной ветви ряда ограничивающим гумификацию фактором является главным образом длительность вегетационного периода, тогда как в почвах южной ветви лимитирующим фактором является недостаток влаги.

Однако не все почвы, развивающиеся в областях с равными по длительности периодами биологической активности, имеют одинаковый тип гумуса. Об этом предупреждает функция $H=f(Q, I, \tau)$, согласно которой в пределах почвенного ряда с одинаковым по длительности ПБА состав гумуса должен изменяться, если изменяются какие-либо факторы, влияющие на интенсивность деятельности микрофлоры (реакция почв, насыщенность основаниями, минералогический состав, характер растительности и растительных остатков, особенности фауны).

Примером иного решения уравнения глубины гумификации могут служить некоторые тропические почвы. Например, в тропических лесах и на аллювиальных низменностях северной части Вьетнама длительность ПБА сравнительно постоянна. Там нет резкой дифференциации по условиям увлажнения (сухой период) или по температуре (морозный период). Тем не менее в этой стране широкий ряд почв: темно-красные и желто-красные ферралитные почвы, ферралитно-маргаллитные, аллювиальные кислые, аллювиально-нейтральные, болотные; состав гумуса в них меняется не в меньших пределах, чем в почвах европейской части СССР. Величина отношения $C_{гк}:C_{фк}$ в гумусовых горизонтах почв северной части Вьетнама меняется от 0,2—0,3 до 1,8—2,0. В этом ряду почв определяющим гумификацию фактором является уже не длительность ПБА, а степень насыщенности почв основаниями, с которой функционально связана степень кислотности почв (рН), наличие подвижных алюминия и марганца. Кислая реакция почв, избыток подвижных алюминия и марганца подавляют деятельность микрофлоры, что понижает величину I в уравнении глубины гумификации и способствует формированию фульватного гумуса. Зависимость между $C_{гк}:C_{фк}$ и степенью насыщенности основаниями в этих условиях близки к линейной. В частности, фульватно-гуматный гумус формируется в почвах, если степень насыщенности основаниями более 60%.

Одновременный учет двух факторов — ПБА и насыщенности почв основаниями — позволяет определить области формирования различных типов гумуса. Гуматный гумус формируется только при достаточно высокой степени насыщенности почв основаниями и продолжительном периоде биологической активности почв. Такое сочетание условий встречается на суше не так часто; типичный пример — зона черноземов. Сильнокислые почвы, независимо от ПБА, имеют фульватный гумус; это подзолы и дерново-подзолистые почвы, ферралитные, кислые аллювиальные почвы. Если ПБА почв короткий, то независимо от степени насыщенности почв основаниями также формируется фульватный гумус. Это могут быть кислые подзолистые почвы и насыщенные основаниями бурые полупустынные и серо-бурые почвы аридных районов. При ином сочетании факторов возможен гумус промежуточных типов — фульватно-гуматный и гуматно-фульватный, как это имеет место в дерново-подзолистых, серых лесных, каштановых и некоторых других почвах.

ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И СОЕДИНЕНИЯ В ПОЧВАХ

Органические вещества почвы обладают высокой реакционной способностью и активно взаимодействуют с минеральными компонентами почвы. Образование органоминеральных соединений в широком смысле слова и, в частности, минералоорганических соединений — характерная и неотъемлемая черта почвообразования.

Значение реакций взаимодействия между органическими и минеральными компонентами почвы можно охарактеризовать следующими положениями:

1) под влиянием органических веществ преобразуются минералы почвообразующей породы;

2) органические вещества способствуют растворению многих минеральных соединений, переводя химические элементы в миграционно-способное и доступное растениям состояние;

3) органические вещества образуют покрытия на поверхности почвенных частиц или труднорастворимые соединения с рядом элементов, ингибируя тем самым процессы выветривания; следовательно, влияние органоминеральных взаимодействий на почвенные процессы может быть противоречивым;

4) участвуя в окислительно-восстановительных реакциях, органические вещества прямо или косвенно влияют на окислительное состояние минеральных соединений;

5) следствием органоминеральных взаимодействий является формирование почвенных агрегатов.

Формы органоминеральных соединений в почвах разнообразны. В дальнейшем под *органоминеральными соединениями* мы будем понимать все виды продуктов взаимодействия неспецифических веществ почвы или специфических гумусовых веществ с любыми минеральными компонентами: катионами металлов, гидроксидами, неорганическими анионами, силикатами и т. д. Частным случаем органоминеральных соединений являются продукты взаимодействия органических веществ с почвенными минералами; обычно имеются в виду глинистые минералы — слоистые алюмосиликаты. Эти вещества называются *почвенными минералоорганическими соединениями* (или *веществами*).

Многообразие органоминеральных соединений в почвах обусловлено прежде всего тем, что в органической части почвы сосредоточен большой набор функциональных групп.


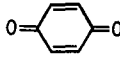
Функциональные группы гумусовых веществ

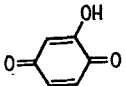
Гумусовые вещества содержат около 15 различных видов функциональных групп, среди которых наибольшее значение имеют карбоксильные группы, фенольные группы и аминокгруппы. Количественное содержание многих других групп и их роль в органоминеральных взаимодействиях окончательно не выяснены.

Количественно или качественно установлено присутствие следующих функциональных групп:

аминогруппы $-\text{NH}_2$, амидные $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}_2$, спиртовые $\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}$,

альдегидные — $R-CHO$, карбоксильные $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OH$, карбоксилатные $\left[-R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O \right]^-$, кетонные $R-CO-R'$, метоксильные —

$OSCH_3$, фенольные , хинонные , гидроксихинон-

ные , пептидные $-C-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-N-C-$.

Предложено много методов определения кислых функциональных групп гумусовых веществ, большая часть которых основана на измерении их кислотных свойств. Техника определения сравнительно проста, но далеко не всегда возможна однозначная интерпретация получаемых результатов. Для высокомолекулярных поликарбоновых кислот, какими являются гумусовые кислоты, очень трудно установить точные значения констант диссоциации; последние постепенно уменьшаются по мере увеличения степени диссоциации карбоксильных групп и увеличения отрицательного заряда полианиона. Фенольные группировки, входящие в состав гумусовых кислот, могут иметь константы диссоциации, соизмеримые с константами карбоксильных групп; при наличии электроотрицательных заместителей диссоциация фенольных групп существенно возрастает.

В числе кислородсодержащих групп удастся обычно различать карбоксильные группы $COOH$, фенольные гидроксилы $OH_{фен}$, сумму слабых кислот и спиртовых групп $OH_{сп}$, кетонные группы $C=O$, хинонные $C=O$ и метоксильные группы $OSCH_3$.

Таблица 60

Содержание кислородсодержащих функциональных групп в гумусовых кислотах, мг·экв/100 г (по Шнитцеру, 1976)

Группы	Пределы колебаний	Среднее
Гуминовые кислоты		
$COOH$	150—570	360
Фенольные OH	210—570	390
Слабые кислоты и спиртовые OH	20—490	260
Хинонные и кетонные $C=O$	10—560	290
$OSCH_3$	30—80	60
Фульвокислоты		
$COOH$	520—1120	820
Фенольные OH	30—570	300
Слабые кислоты и спиртовые OH	260—950	610
Хинонные и кетонные $C=O$	120—420	270
$OSCH_3$	30—120	80

Диапазон содержания кислых функциональных групп в гумусовых кислотах почв различных природных зон приведен в табл. 60. При значительных колебаниях для различных препаратов средние величины

позволяют все же выявить общие закономерности. Почти во всех случаях фульвокислоты значительно богаче кислыми группами, чем гуминовые кислоты. Это обусловлено их меньшими молекулярными массами, а поэтому в 100 г препарата ФК содержится в несколько раз больше молекул, чем в 100 г препарата ГК. Общую кислотность вещества обуславливает сумма кислых групп ($\text{COOH} + \text{OH}_{\text{фен}}$), определяющих общую кислотность; в фульвокислотах общую кислотность определяют преимущественно карбоксилы, тогда как в гуминовых кислотах это преобладание почти не выражено. Меньше всего содержится метоксильных OCH_3 , потерю которых многие авторы считают показателем развития процесса гумификации.

В молекулах фульвокислот почти весь кислород сосредоточен в функциональных группах, тогда как в гуминовых кислотах до 30—40% всего кислорода находится в иных позициях; вероятно, это эфирные группировки и кислородсодержащие гетероциклы. Половина и более всего количества кислорода, по данным М. Шнитцера, входит в состав карбоксильных групп (табл. 61).

Таблица 61

Среднее распределение кислорода по функциональным группам, % от общего содержания кислорода (по Шнитцеру, 1976)

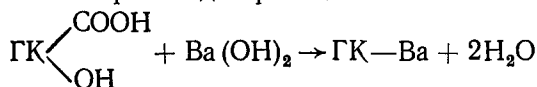
Функциональные группы	Гуминовые кислоты	Фульво-кислоты
Карбоксильные COOH	35—50	40—75
Фенольные OH	7—14	1—10
Слабые кислоты и спиртовые OH	0—13	9—35
Хинонные и кетонные $\text{C}=\text{O}$	5—30	4—17
Метоксильные OCH_3	2—4	3—5
Всего идентифицировано:	60—95	90—100

Результаты определения кислых функциональных групп не всегда дают строгий ответ на вопрос о том, какие именно группы вступили в реакцию. Поэтому иногда предпочитают не говорить о фенольных гидроксильных группах, а считать, что просто определяются более слабые кислоты.

Для определения кислых функциональных групп применяют различные методы: титрования, метилирования, ацетилирования, хемосорбционные и др.

Общая кислотность. Сумму кислых функциональных групп, под которыми чаще всего понимают ($\text{COOH} + \text{OH}_{\text{фен}}$), определяют баритовым методом, метилированием или восстановлением дибораном.

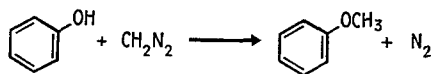
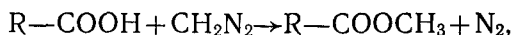
1. Баритовый метод был разработан Г. Л. Стадниковым в 1934 г. и получил очень широкое распространение. Сущность метода заключается в реакции нейтрализации карбоксильных и фенольных групп 0,2 н. раствором едкого барита $\text{Ba}(\text{OH})_2$ с последующим титрованием избытка непрореагировавшего $\text{Ba}(\text{OH})_2$ раствором HCl до pH 8,2—8,4. При этом происходят реакции:



Результат первой реакции зависит от начальной концентрации реагирующих компонентов, навески гуминовой кислоты и других условий. Поэтому для получения воспроизводимых результатов при анализе надо строго придерживаться прописи метода.

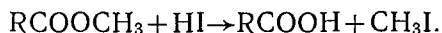
Были предложены различные модификации этого метода. В частности, количество кислых групп (а также емкость поглощения) определяют иногда по изотерме адсорбции Ba^{2+} навеской препарата гуминовой кислоты.

2. При метилировании диазометаном $\text{CH}_2=\text{N}^+=\text{N}^-$ в реакцию вступают карбоксильные и фенольные группы:

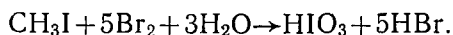


Таким образом, этот метод позволяет определить сумму групп ($\text{COOH} + \text{OH}_{\text{фен}}$). Вообще диазометан реагирует с протонами кислотных группировок в самых разнообразных положениях, включая и некоторые алифатические спирты. Вместе с тем этим способом не метилируются оксикиноны, образующие за счет водородной связи циклические структуры.

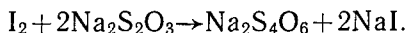
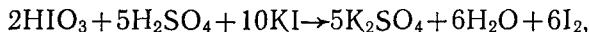
Для метилирования навеску гуминовой кислоты заливают 2%-ным эфирным раствором диазометана и оставляют при комнатной температуре до достижения равновесия. Затем гуминовую кислоту отфильтровывают, промывают эфиром и сушат. В полученном препарате метилированной гуминовой кислоты находят содержание метоксильных групп OCH_3 . С этой целью навеску препарата обрабатывают иодистоводородной кислотой:



Образовавшийся метилиодид окисляют бромом до иодноватой кислоты HIO_3 :



Последняя в кислой среде и в присутствии KI образует I_2 , который уже и титруют раствором тиосульфата в присутствии крахмала:

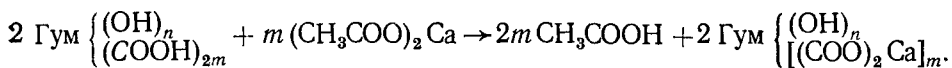


По расходу тиосульфата вычисляют содержание метоксильных групп.

Метод восстановления дибораном особенно ценен для анализа соединений, содержащих пространственно затрудненные группы OH . Диборан B_2H_6 реагирует с карбоксильными и гидроксильными группами с выделением одного моля H_2 на каждый моль активного H^+ . Выделившийся водород измеряют манометрически и рассчитывают количество кислых функциональных групп.

Карбоксильные группы. Наибольшее значение имеет хемосорбционный метод определения групп COOH , один из вариантов которого предложила Т. А. Кухаренко в 1937 г. Метод основан на способности карбоксильных групп гуминовых кислот вступать в реакцию с ацета-

том кальция уже при нейтральной реакции среды. Схема реакции, по Т. А. Кухаренко, такова:



В этом уравнении «Гум» означает остаток гуминовой кислоты.

В отличие от баритового метода, реакцию с $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$ проводят в нейтральной среде при pH 6,8—7,0. Благодаря этому группы OH, как правило, в реакцию не вступают, и количество молей выделившейся уксусной кислоты CH_3COOH равно числу молей групп $-\text{COOH}$, хотя некоторые замещенные фенолы могут вовлекаться в эту реакцию.

Этот метод, как и другие, имеет определенные ограничения и недостатки; в частности, реакция проводится с суспензией гуминовой кислоты, поэтому трудно обеспечить полноту замещения H^+ на Ca^{2+} .

Для определения групп $-\text{COOH}$ используют и другие методы, в том числе метилирование, потенциометрическое титрование, иодометрический метод. Считается, что метилирование гуминовой кислоты метанолом CH_3OH в присутствии сухого HCl позволяет определить карбоксильные группы, но в ряде работ было показано, что метиловый спирт полностью не метилирует все группы $-\text{COOH}$. В то же время частично метилируются и фенольные гидроксилы. Эти недостатки и сложность процедуры резко ограничивают использование реакции метилирования.

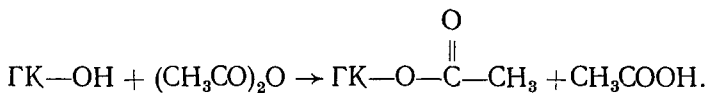
Перспективным, но пока недостаточно разработанным, является метод высокочастотного потенциометрического титрования гуминовых кислот в неводных средах.

Гидроксильные группы. Общее число гидроксильных групп рассматривают как сумму спиртовых и фенольных групп OH. Входящие

в состав групп $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \text{C} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ гидроксилы во внимание не принимаются

(они определяются как карбоксильные группы). Для определения суммы групп OH используют методы метилирования диметилсульфатом $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$, методы ацетилирования, потенциометрического титрования. Наибольшее значение имеет метод ацетилирования, который заключается в проведении реакции ацетилирования препаратов гумусовых веществ с помощью уксусного ангидрида в пиридине и последующего определения остатка уксусного ангидрида (или уксусной кислоты после омыления ацетилированного препарата).

Реакция ацетилирования гумусовых кислот протекает по схеме:



В реакцию вступают также карбоксильные группы, и для нахождения групп OH вносится поправка на содержание групп COOH , найденное независимым методом. Ацетируются также, по крайней мере частично, вторичные амины и сульфогидрильные группы SH.

Различного рода гидроксильные группы могут быть также определены путем образования триметилсилиловых эфиров. Эти эфиры образуются в результате взаимодействия гуминовой кислоты с триметилхлорсиланом $(\text{CH}_3)_3\text{ClSi}$ или гексаметилдисилазаном $(\text{CH}_3)_3-\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$ в пиридине (реакция силилирования). Образовавшиеся эфиры разлагают концентрированную H_2SO_4 в присутствии HClO_4 , а затем спектрофотометрически определяют в сернокислотном

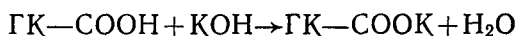
растворе кремний в виде кремниймолибденового комплекса. По количеству кремния рассчитывают содержание гидроксильных групп.

Фенольные группы. Наиболее прост и широко распространен прием нахождения количества фенольных групп по разности между общей кислотностью и содержанием карбоксильных групп:

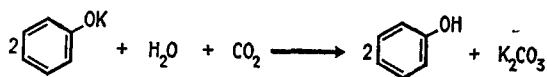
$$\left[\text{ОН}_{\text{фен}} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{кислотность} \\ \text{общая} \end{array} \right] - \left[\text{COOH} \right].$$

Содержание групп всех видов здесь выражено в миллиграмм-эквивалентах на определенную навеску препарата гумусовых веществ.

Иногда используют прямой метод Убальдини. В этом методе протоны карбоксильных и фенольных групп замещают сначала на K^+ :



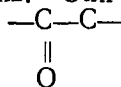
Если затем через смесь калийных солей пропускать CO_2 , то феноляты калия разлагаются:



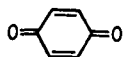
тогда как калиевые соли гумусовых кислот не разрушаются. Этим способом с некоторым приближением можно различать карбоксильные и фенольные группы.

Спиртовые гидроксильные группы. Содержание $\text{ОН}_{\text{сп}}$ находят по разности: из общего количества гидроксильных групп вычитают содержание фенольных гидроксидов.

Карбонильные группы. Количество карбонильных групп C=O в гумусовых кислотах может достигать 200—300 мг·экв. Они пред-

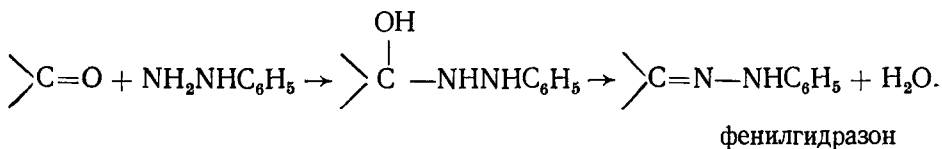


и хиноидными группами



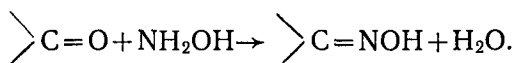
Общее количество карбонильных групп определяют по реакции гумусовых веществ с фенилгидразином или гидросиламином; пригодна также восстановление карбонильных соединений борогидридом натрия NaBH_4 .

При взаимодействии карбонильных групп гумусовых кислот с фенилгидразином $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$ образуется фенилгидразон:



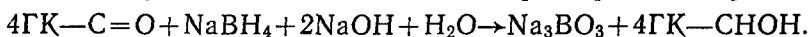
Количество прореагировавших групп C=O можно найти по увеличению содержания азота в препарате. Этот метод недостаточно строг; например, хиноны реагируют с фенилгидразином иногда не в эквивалентных количествах или даже вовсе не реагируют. Если кетонная группа расположена между двумя бензольными кольцами, то реакция не проходит количественно.

При взаимодействии с гидроксиламином NH_2OH (реакция оксимирования) карбонильные группировки гумусовых веществ дают оксимы:

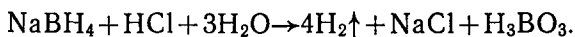


По окончании реакции определяют избыток гидроксиламина и по разности находят содержание карбонильных групп.

Одним из наиболее удобных приемов определения карбонильных групп может служить восстановление их борогидридом натрия NaBH_4 :



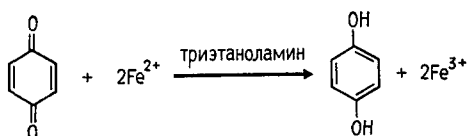
После реакции избыток NaBH_4 разрушают действием HCl :



Манометрически измеряют объем выделившегося H_2 , и по нему рассчитывают содержание карбонильных групп.

Хиноидные группы. Восстановление хиноидных групп достигается при взаимодействии гумусовых кислот с хлористым оловом SnCl_2 , с TiCl_3 или со щелочным раствором Fe(II) в триэтаноламине. Наибольшей селективностью обладает, видимо, последний метод, разработанный О. Б. Максимовым и Л. И. Глебо.

Для определения хиноидных групп методом О. Б. Максимова и Л. И. Глебо берут точную навеску гуминовой кислоты, смачивают ее несколькими каплями этанола и в среде инертного газа (чтобы предупредить вторичное образование хинонов под действием кислорода воздуха) растворяют в NaOH . К щелочному раствору добавляют триэтаноламин и точно отмеренный объем раствора соли Мора $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. По окончании реакции, идущей по схеме:



избыток реагента оттитровывают раствором бихромата калия.

Природа связи гумусовых веществ с минеральными компонентами

В реальных природных почвах формирование органоминеральных соединений происходит с участием различных видов связей. Значительную роль играет собственно химическая связь, обуславливающая образование химически устойчивой многоатомной системы. В отличие от межмолекулярных связей при образовании химических связей происходит существенная перестройка электронных оболочек взаимодействующих атомов.

Химическую связь подразделяют на валентную (ионную и ковалентную), невалентную «орбитальную» и координационную.

Значительное место в образовании органоминеральных соединений принадлежит ионной связи. Такая связь возникает между анионами гумусовых кислот и катионами щелочных и щелочно-земельных металлов.

Ковалентная связь является основной при построении молекул органических веществ, но в органоминеральных соединениях она играет подчиненную роль. В простейшем случае ковалентной связи соединяющиеся атомы предоставляют по одному неспаренному электрону; в результате формируется двухэлектронная связь, а взаимодействующие

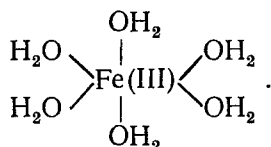
атомы имеют общую электронную оболочку. В предельном случае связь неполярна и локализована по отношению к паре взаимодействующих атомов. Смещение электронного облака по направлению к одному из атомов обуславливает появление полярной ионной связи.

Для невалентных «орбитальных» связей характерна делокализация электронов вдоль всей молекулы или значительной ее части. Орбитальные связи развиты в ароматических системах.

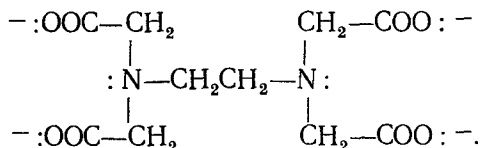
Координационная связь рассматривается иногда как частный случай орбитальной связи. Она играет одну из главных ролей при органо-минеральных взаимодействиях в почве. Для координационной связи характерно наличие центрального атома и координированных вокруг него лигандов. В классическом понимании координационная связь соответствует донорно-акцепторной связи, возникающей за счет неподеленной электронной пары, предоставляемой одним из атомов.

С участием координационной связи образуются комплексные соединения. Комплексное соединение состоит из атома металла в определенном валентном состоянии (центральный атом или центральный ион), который связан с одной или несколькими молекулами (или ионами), способными к самостоятельному существованию. Молекулы или ионы, связанные с центральным атомом, называются *лигандами*.

Если в образовании координационного соединения участвуют такие лиганды, как F^- , Cl^- , OH^- , CH_3COO^- , H_2O , NH_3 , то в реакцию с металлом вступает только одна донорная группа (лиганд связывается с металлом только в одной точке). Такие лиганды называют *монодентантными*; примером может служить аквакомплекс железа:

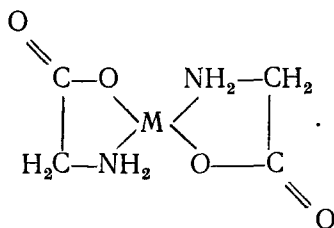


Молекулы или ионы, способные координироваться к центральному иону сразу в нескольких точках, называют *полидентантными* (бидентантными, тридентантными и т. д.) или *хелатообразующими*. Комплексы с такими лигандами называют *хелатами*. Полидентантными лигандами являются, например, оксалат $^-:OOC-COO:^-$ или этилендиаминтетраацетат (ЭДТА)

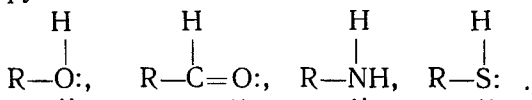


Поскольку в хелатных соединениях две или более донорных групп одной молекулы лиганда взаимодействуют с центральным ионом, то образуются кольцевые структуры.

Примером может служить типичный хелатный комплекс глицина



При образовании хелатов ион металла замещает протон кислотной группы (в глицине — группы COOH), а замыкание кольца осуществляется в результате образования донорно-акцепторной связи. В приведенном примере группа $\text{—}\overset{\text{H}}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}}\text{H}$ предоставляет иону металла неподеленную пару электронов, акцептором которой является центральный ион. Донорами неподеленных пар электронов в гумусовых веществах могут служить группы



Наибольшее значение для образования таких связей имеют кислород- и азотсодержащие группировки.

В формировании минералоорганических соединений существенную роль играют водородные связи. Этот вид связи возникает благодаря тому, что атом водорода, связанный с сильно электроотрицательным атомом, не имеет симметричной электронной оболочки. Пара электронов оттягивается в сторону электроотрицательного атома, а противоположная сторона атома водорода приобретает некоторый положительный заряд. За этот счет осуществляется взаимодействие с другим электроотрицательным атомом. В почвенных условиях водородная связь возникает между группами —COOH и —COOH ; —COOH и —OH ; —COOH и —NH_2 и т. п. В образовании этой связи могут участвовать гидроксильные группы и кислородные атомы, расположенные на сколах минералов.

Межмолекулярное взаимодействие (силы Ван-дер-Ваальса) включает несколько явлений. Эта связь возникает за счет электростатических, индукционных и дисперсионных сил. Связь за счет электростатических сил (поляризационная) возникает между постоянными диполями (мультиполями), и ее параметры определяются законом Кулона. Индукционная связь возникает между диполем и нейтральной молекулой, когда в последней происходит смещение зарядов под влиянием постоянного диполя. Дисперсионная связь возникает в результате статистических флуктуаций распределения электронов в молекуле. При движении электронов возникает временная (мгновенная) неравноценность распределения зарядов, иными словами, возникает мгновенный диполь, который индуцирует диполь в другой молекуле, что и обуславливает их притяжение.

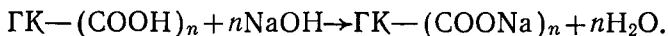
Перечисленные формы связи реально участвуют в образовании почвенных органоминеральных соединений, но практически (экспериментально) разграничить их в почвах очень трудно.

Удобная группировка форм связей и соответственно органоминеральных соединений была предложена Л. Н. Александровой, которая различала следующие их виды:

- 1) гетерополярные соли;
- 2) комплексно-гетерополярные соли;
- 3) сорбционные комплексы.

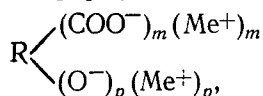
Простые (гетерополярные) соли гумусовых кислот

Гумусовые кислоты вступают в реакцию нейтрализации с образованием простых гетерополярных солей (гуматов и фульватов):

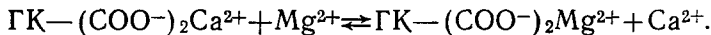


Замещение протонов в зависимости от реакции среды происходит как

по карбоксильным, так и по фенольным группам. Общая схема строения таких солей выражается формулой:



где Me — это Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и их аналоги. Образование солей возможно не только при реакции нейтрализации, но и при реакции катионного обмена, например:



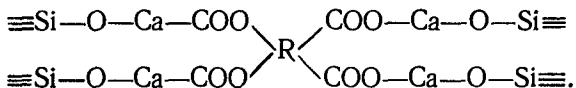
Гуматы щелочей (Na^+ , K^+ и др.) и аммония хорошо растворимы в воде. Это свойство используют для извлечения гуминовых кислот из почвы.

Гуматы щелочей встречаются только в некоторых солонцах и содовых солончаках.

Для почв, насыщенных основаниями, характерно накопление гуматов кальция и гуматов магния.

Гуматы кальция очень плохо растворимы в воде при любых встречающихся в почвах значениях pH (вплоть до pH 12). Гуматы магния несколько более растворимы, они могут пептизироваться водой и мигрировать в пределах почвенного профиля.

Образование гетерополярных солей гумусовых кислот с катионами Ca^{2+} и Mg^{2+} может вызывать формирование мостиков между гумусовыми кислотами и глинистыми минералами по схеме Е. Н. Гапона. Роль мостиков здесь выполняют катионы кальция:



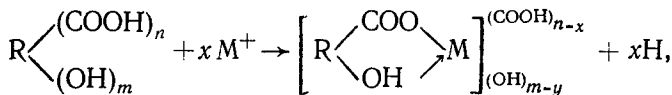
Гуматы кальция, будучи нерастворимыми, могут выпадать в осадок и образовывать пленки на поверхности гранулометрических фракций. Такого рода пленки образуют прочные связи с минеральными компонентами почвы за счет адгезионных сил. Индивидуальные гуматы или фульваты различных металлов в почвах встречаются редко. Чаще формируются сложные органоминеральные производные, которые преимущественно относятся к группе комплексно-гетерополярных соединений.

Комплексно-гетерополярные соли

В конце XIX в. Г. Густавсон указывал, что железо и алюминий образуют в почвах своеобразные гуматы, свойства которых трудно объяснимы с позиций образования простых гетерополярных солей.

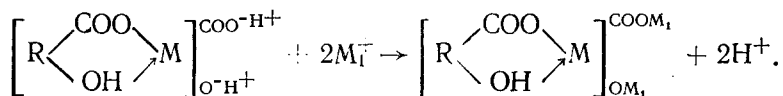
В настоящее время установлено, что железо, алюминий и некоторые другие металлы образуют с гумусовыми кислотами комплексные соединения; в этих соединениях металл входит в состав анионной части молекулы и не способен к реакциям ионного обмена.

По Л. Н. Александровой, взаимодействие металла с гумусовыми кислотами приводит к образованию комплексной соли, в которой металл входит в анионную часть молекулы:



где $M = \text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ или $\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$.

Такое комплексное соединение обладает свободными карбоксильными и фенольными группами и поэтому может вступать в дальнейшую реакцию образования простых гетерополярных солей:

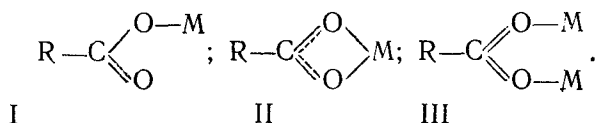


Здесь M_1 обозначает катионы сильных оснований Na^{+} , K^{+} . В этой же позиции могут находиться катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} .

Такие соединения двойственной природы Л. Н. Александрова называет комплексно-гетерополярными солями; они содержат металл и в анионной части молекулы, и в виде способного к диссоциации катиона.

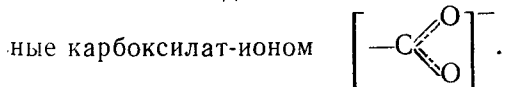
Наличие прочно связанных металлов в анионной части молекул гумусовых кислот затрудняет получение гумусовых кислот в виде беззольных или даже малозольных препаратов.

Карбоксильные группы гумусовых кислот могут связывать металлы тремя путями:



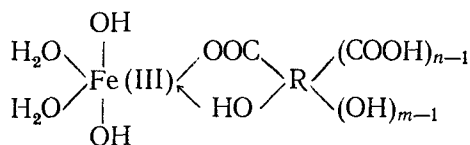
По данным инфракрасной спектроскопии, для Fe^{3+} и Cu^{2+} наиболее вероятно образование связей в соответствии с формулой I, т. е. когда карбоксильная группа выступает в качестве монодентантного лиганда. Образование хелатов требует дополнительного вовлечения в реакцию фенольных групп гумусовых кислот.

Участие карбоксильных групп в реакциях образования гетерополярных и комплексно-гетерополярных солей гумусовых кислот было наглядно подтверждено методом инфракрасной спектроскопии. В инфракрасных спектрах свободных гумусовых кислот одна из наиболее сильных полос при $1700-1720 \text{ см}^{-1}$ принадлежит карбоксильной группе. В органоминеральных производных гумусовых кислот интенсивность этой полосы резко снижается или она исчезает вовсе, но вместо нее появляются две новые полосы — при 1590 и 1390 см^{-1} , обусловленные карбоксилат-ионом

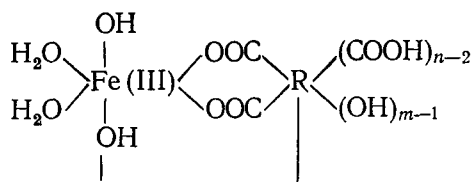


По Л. Н. Александровой и Э. М. Дорфман, различные ионы железа и алюминия могут занимать неодинаковые позиции в анионной части молекул гумусовых кислот.

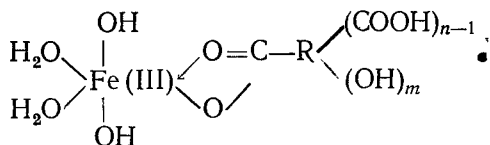
1. Замещая водород одной карбоксильной группы и координируя один фенольный гидроксил:



2. Замещая водород двух карбоксильных групп и координируя один фенольный гидроксил ионом $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ или $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$:

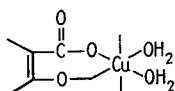


3. Взаимодействуя только с одной карбоксильной группой, способной занимать два координационных места:

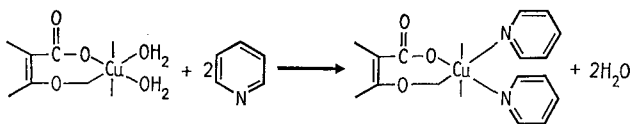


Гумусовые вещества образуют соли и комплексные соединения не только с Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, но также с переходными металлами, которые выступают в почве в роли микроэлементов или относятся к токсичным элементам, загрязняющим почву.

Экспериментально показано, что, взаимодействуя с гуминовой кислотой, Cu^{2+} образует две связи с кислородными донорными группами гуминовой кислоты по схеме:

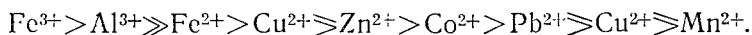


В этом соединении координированные молекулы H_2O могут быть замещены различными молекулами, например пиридином:



донорными группами здесь служит азот пиридина.

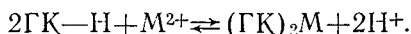
По способности образовывать соединения с гумусовыми веществами различные катионы располагаются в ряд



Положение металлов в ряду может несколько меняться в зависимости от химических особенностей гумусовых веществ, их происхождения и pH среды, в которой происходит реакция.

Природа связи между гумусовыми веществами и катионами металлов остается еще неполностью выясненной. Это видно, в частности, из приведенных выше формул, допускающих возможность образования разных типов связей для одного элемента с гуминовыми кислотами.

Прочность образующихся органоинеральных соединений принято характеризовать константами устойчивости. Если гумусовую кислоту обозначить символом $\text{ГК}-\text{H}$, металл — M , то реакцию взаимодействия с двухвалентным катионом M^{2+} можно записать так:



Реакция записана несколько условно, поскольку подразумевается, что

гумусовая кислота реагирует как одноосновная кислота, что не всегда справедливо.

Константа равновесия этой реакции K равна:

$$K = \frac{[(ГК)_2 M] [H^+]^2}{[M^{2+}] [ГК - II]^2}.$$

Если считать, что гуминовая кислота и ее соединение с металлом нерастворимы, находятся в виде твердых фаз, и тогда принять, что их активности равны единице, то

$$K = \frac{[H^+]^2}{[M^{2+}]}.$$

Отсюда

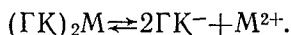
$$\lg K = 2 \lg [H^+] - \lg [M^{2+}],$$

или

$$-\lg K = pK = -2 \lg [H^+] + \lg [M^{2+}] = 2pH + \lg [M^{2+}].$$

Этим выражением иногда пользуются для нахождения константы реакции, хотя относительность результатов вытекает из принятых выше допущений.

Константу устойчивости гумата металла можно записать, исходя из реакции:



Тогда

$$K_{уст} = \frac{[(ГК)_2 M]}{[ГК^-]^2 [M^{2+}]}.$$

Возможность определения $K_{уст}$, так же как и константы реакции, ограничивается рядом допущений. При нахождении $K_{уст}$ соединений гумусовых веществ с катионами металлов принимают одно или несколько из следующих допущений.

1. Считают, что гуминовая кислота монодисперсна. В действительности исследователи всегда работают с полидисперсным препаратом (даже после фракционирования).

2. Принимают для расчетов одно из найденных значений молекулярной массы. Условность этого обсуждена в гл. 10.

3. Вместо молекулярной массы в расчетах употребляют эквивалентную массу, определяя ее по числу титрующихся кислых групп.

4. Гуминовые кислоты и их производные считают нерастворимыми, приравнивая их активности к единице.

5. Для расчетов координационное число металла и дентантность лиганда принимают, исходя из общих представлений о механизмах взаимодействия.

Такого рода допущения принимаются вынужденно, поскольку точных данных недостаточно.

В качестве одного из приемов нахождения $K_{уст}$ соединений гумусовых веществ с металлами можно привести метод ионного обмена по Шуберту. Этот метод основан на изучении распределения катионов какого-либо металла между раствором гумусовых веществ и катионообменной смолой.

Если в раствор гуминовой кислоты с концентрацией $[ГК]$ ввести определенное количество катионов изучаемого металла и систему привести во взаимодействие с катионитом, тогда катионы металла частично останутся в растворе, а частично будут поглощены катионитом. Чем прочнее металл связывается гуминовой кислотой, тем большая его часть останется в растворе и меньше будет поглощено катионитом.

Соотношение катионов в смоле и в растворе характеризуется коэффициентом распределения λ . Пользуясь этим методом, константу устойчивости можно найти из соотношения:

$$\lg(\lambda_0/\lambda - 1) = \lg K_{уст} + n \lg[ГК],$$

где λ_0 — коэффициент распределения металла между смолой и раствором в отсутствие гумусовой кислоты, n — число молей лиганда или его донорных групп, взаимодействующих с одним ионом металла.

Таблица 62
Свойства комплексных соединений
фульвокислот с некоторыми металлами
(по Шнитцеру, 1976)

Металл	$K_{уст}$		Состав комплекса (число молей металла приходящееся на 1 моль фульвокислоты)
	pH 3,5	pH 5,0	
Cu	5,78	8,69	3,4
Pb	3,09	6,13	2,9
Fe(II)	5,06	5,77	2,1
Ni	3,47	4,14	1,6
Mn	1,47	3,78	1,5
Co	2,20	3,69	1,1
Zn	1,73	2,34	1,4
Ca	2,04	2,92	1,3
Mg	1,23	2,09	1,4
Fe(III)	—	—	6,1
Al	6,45	—	5,4

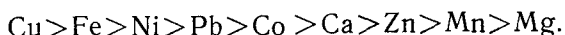
Поскольку молярная концентрация ГК неизвестна, ее заменяют на нормальную концентрацию, которую находят титрованием раствора гумусовой кислоты щелочью.

Измерив величины λ при разных концентрациях ГК, строят график зависимости $\lg(\lambda_0/\lambda - 1) - \lg[ГК]$. Наклон графика равен величине n (число кислотных групп, реагирующих с одним атомом металла). Подставив найденную величину n в уравнение зависимости λ от ГК, находят величину $K_{уст}$.

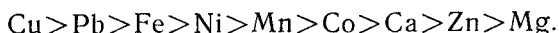
Характеристику комплексно-гетерополярных солей можно получить и другими методами: потенциометрическим титрова-

нием, спектрофотометрически, с помощью полярографии и др.

Некоторые характеристики комплексов фульвокислот с металлами приведены в табл. 62. Фульвокислотные комплексы по их устойчивости при pH 3,5 располагаются в ряд



Но при pH 5,0 порядок иной:

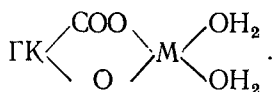


Нецелое число молей металла, приходящееся на моль фульвокислоты, говорит как об условности определения молекулярных масс, так и о том, что возможны нестехиометрические соотношения, вызванные, в частности, полидисперсностью гумусовых кислот и различным участием неодинаковых частиц в органоинеральном взаимодействии; например, алюминий может быть в разных соотношениях представлен частицами Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$.

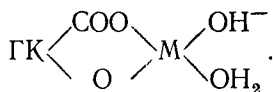
Комплексы гуминовых кислот с катионами металлов, как правило, значительно более устойчивы, чем фульватные комплексы. В качестве примера в табл. 63 приведены соответствующие значения $K_{уст}$ при различных величинах pH.

В кислой среде гуматы Mn, Ca и Mg полностью разлагаются (табл. 63). Увеличение pH до некоторого предела повышает устойчивость комплексов. Исключение составляет комплекс с Fe^{3+} , что объясняется крайне низким произведением растворимости гидроксида железа ($ПР = 10^{-37}$).

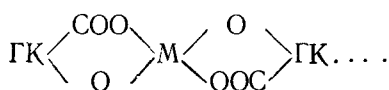
Влияние рН на строение комплексов можно иллюстрировать данными Ф. Стевенсона; в кислой среде ионы металла координируют молекулы воды:



При увеличении рН координированная молекула воды высвобождает водородный ион и образуется соединение типа



Такого рода гуматы могут образовывать линейные цепочки:



Формирование комплексно-гетерополярных солей имеет большое значение для трансформации минеральных компонентов почв, увеличения их подвижности и миграционной способности. В этих процессах участвуют как неспецифические органические вещества почвы, так и гумусовые кислоты.

Вытяжки из растительного опада способны удерживать в растворе значительные количества железа вплоть до рН 9—10. Отдельные компоненты почвы обладают очень высокой мобилизующей способностью. Фенольные вещества, поступающие в почву из растительных остатков, активно извлекают из почвы Al, Mn, Fe; такой же способностью обладают салициловая, протокатеховая и фталевые кислоты. Растворимость Fe, Al, P повышается под влиянием яблочной кислоты, содержащейся в корневых выделениях молодых чайных растений.

Все это оказывает разрушающее действие на почвенные минералы, повышает доступность питательных веществ растениям, но в неблагоприятных условиях способствует развитию оподзоливания.

Комплексообразование оказывает и иное влияние; при достаточном количестве органических веществ в почве они связывают ионы многих токсичных металлов — Al, Cd, Ni и др., что снижает опасное влияние химического загрязнения почв.

Как показал А. Д. Фокин, в профиле подзолистой почвы железо активно мигрирует в форме комплексных соединений с фульвокислотами.

Адсорбционные комплексы

Под адсорбционными комплексами понимают продукты взаимодействия гумусовых веществ с кристаллическими и аморфными минералами почв или органоминеральные продукты поглощения гумусовых веществ минералами (табл. 64).

Адсорбционные комплексы называют также глино-гумусными комплексами или минералоорганическими соединениями.

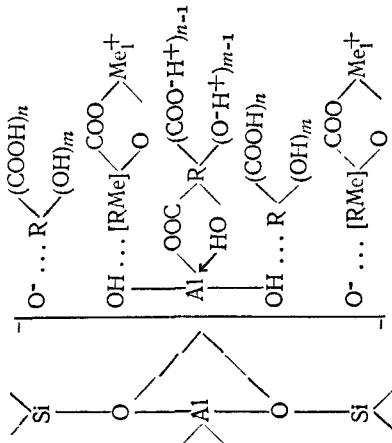
Таблица 63

Логарифмы констант устойчивости
lg $K_{\text{уст}}$ соединений гуминовой кислоты
из пепловой почвы с металлами
(по Х. Такенага, 1976)

Катион	рН				
	3,0	5,0	7,0	9,0	11,0
Fe ³⁺	11,36	8,46	6,60	—	—
Cu ²⁺	6,79	12,60	12,33	—	—
Ni ²⁺	5,39	7,63	9,60	—	—
Fe ²⁺	5,36	6,41	4,78	—	—
Cd ²⁺	5,26	5,45	8,90	—	—
Zn ²⁺	5,05	7,15	10,34	—	—
Mn ²⁺	—	—	5,60	8,72	9,20
Ca ²⁺	—	—	6,45	7,81	8,03
Mg ²⁺	—	—	5,46	6,76	8,42

Группы органоминеральных соединений в почвах (по Александровой, 1980)

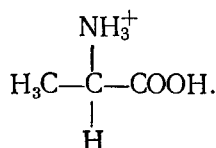
Типы органоминеральных производных	Главнейшие представители	Вероятные формы связи	Схемы строения	Устойчивость	Формы нахождения в почве
Гетерополярные соли	свободные гуматы и фульваты	ионная	$\begin{array}{c} \text{(COO-Me}_1^+)^n \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \end{array} \cdot \begin{array}{c} \text{(O-Me}_1^+)^m \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ <p>где $\text{Me}_1 = \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$</p> $\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OOC} \quad \text{(COO-H}^+)^{n-1} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{Me} \quad \text{R} \quad \text{R} \quad \text{R} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_2\text{O} \quad \text{OH} \quad \text{HO} \quad \text{(O-H}^+)^{m-1} \end{array}$ <p>где $\text{Me} = \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}$</p>	легко меняют состав катионов за счет обменных реакций	ассоциаты и микроагрегаты в порах, пленки на поверхности коллоидных и более грубых частиц почвы
Комплексно-стерополярные соли	алюмо- и железогумусовые кислоты и их соли с катионами сильных оснований	координационная	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OOC} \quad \text{(COO-H}^+)^{n-1} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{Me} \quad \text{R} \quad \text{R} \quad \text{R} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_2\text{O} \quad \text{OH} \quad \text{HO} \quad \text{(O-H}^+)^{m-1} \end{array}$ <p>где $\text{Me} = \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}$</p>	разрушаются при кислотной ($\text{pH} < 4,5$) и щелочной ($\text{pH} > 10$) реакциях	
Сорбционные комплексы	алюмо- и железогумусовые комплексы	хемосорбционная	$\left[\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OOC} \quad \text{(COO-H}^+)^{n-1} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{Me} \quad \text{R} \quad \text{R} \quad \text{R} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{OH} \quad \text{HO} \quad \text{(O-H}^+)^{m-1} \end{array} \right]_n$ <p>Me (OH)_3</p>	разрушаются при кислотной реакции ($\text{pH} < 3$)	свободные коллоидные частицы, микроагрегаты в порах, пленки на поверхности грубых твердых частиц почвы
	кремнегумусовые комплексы	адгезионная (?)	$\left[\begin{array}{c} \text{H}_2\text{O} \dots \text{R} \dots \text{(COOH)}_n \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O} \quad \text{OH} \quad \text{HO} \quad \text{(O-H}^+)^{m-1} \end{array} \right]_n$ <p>$\text{H}_2\text{O} \dots [\text{RMe}] \dots \text{COO}^- \dots \text{Me}^+$</p>		

Типы органических производных	Главные представители	Вероятные формы связи	Схемы строения	Устойчивость	Формы нахождения в почве
	глиногумусовые комплексы групп монтмориллонита, гидрослюда, каолинита, и других алюмосиликатов	хемосорбционная (—) адгезионная (...)		разрушаются при длительном воздействии растворов с кислот и щелочной реакцией	свободные коллоидные частицы, микроагрегаты в порах, пленки на поверхности грубых твердых частиц почвы

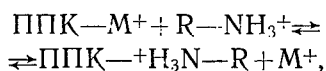
Образование адсорбционных комплексов возможно за счет межмолекулярных связей (собственно адсорбция) и за счет ионных или координационных связей (хемосорбция).

Межмолекулярные силы действуют практически между любыми молекулами, но это взаимодействие слабое, и образующиеся органоминеральные производные непрочны. Эта форма связи наибольшее значение имеет для неполярных или полярных нейтральных молекул. Высокомолекулярные вещества адсорбируются более интенсивно.

Ионная связь может возникать в тех случаях, когда органическое вещество несет положительный заряд. Это могут быть органические катионы, как, например, аминокислоты при pH ниже изоэлектрической точки:

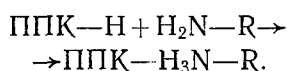


Механизм образования органоминеральных производных в этом случае можно рассматривать как катионный обмен:



где ППК — минеральная часть почвенного поглощающего комплекса, M^+ — насыщающий катион.

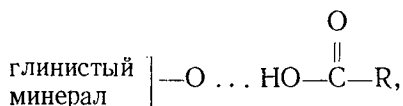
Если глинистая часть почвы насыщена водородным ионом, то такая H-глина служит донором протонов:



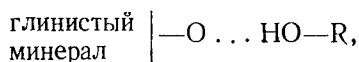
Большая часть гумусовых веществ несет преобладающий отрицательный заряд, что влечет за собой отрицательное поглощение анионов. Однако отрицательно заряженные ионы частично могут удерживаться электростатическими силами, поскольку на сколах кристаллов алюмосиликатов могут быть положительные заряды. В кислой среде это явление проявляется более заметно.

Значительное место в образовании минералоорганических соединений отводится водородным связям. Электроотрицательными атомами, между которыми возникает водородная связь, являются атомы кислорода на поверхности глинистых минералов и атомы кислорода или азота гумусовых веществ.

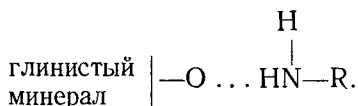
Кислород на поверхности глинистого минерала образует водородную связь с карбоксильной группой гумусовых кислот:



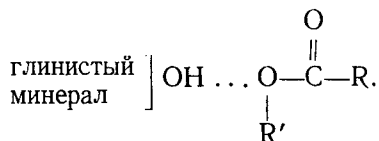
с гидроксилами:



с аминогруппами:



Гидроксильная группа минерала реагирует с кислородом эфирных групп:



Водородная связь с органическими веществами может осуществляться и за счет адсорбированных молекул воды.

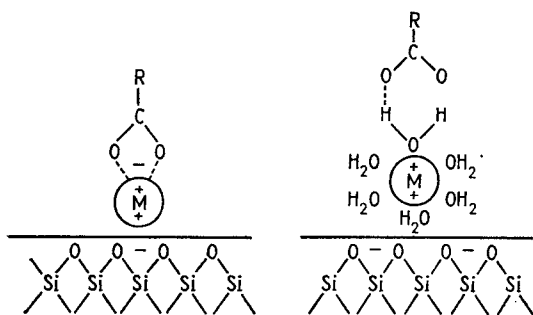


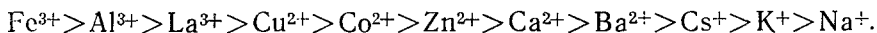
Рис. 56. Образование минералоорганических соединений посредством катионных мостиков

Среди возможных механизмов образования соединений гумусовых веществ со слоистыми алюмосиликатами очень большая; возможно, ведущая роль принадлежит поливалентным катионам, особенно Fe^{3+} и Al^{3+} , способным одновременно образовать связь и с анионом гумусовой кислоты, и с отрицательно заряженными группами на поверхности алюмосиликатов. Схема таких соединений, по Д. Гринланду, показана на рис. 56. Образующий

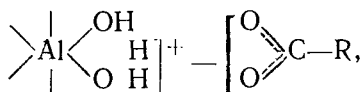
мостик катион может быть непосредственно связан ионной связью с отрицательно заряженными группами. В другом варианте одна из ко-

ординированных катионом молекул воды образует водородную связь с кислородом карбонильной группы адсорбируемого аниона.

Решающая роль насыщающего катиона в адсорбции гумусовых кислот подтверждается прямыми опытами. Монтмориллонит, насыщенный Na^+ , очень плохо адсорбирует гуминовую кислоту, не более единиц миллиграммов на грамм монтмориллонита. Если монтмориллонит насыщен двухвалентными катионами, то связывание им гуминовой кислоты возрастает в 8—10 раз, а при насыщении Fe^{3+} и Al^{3+} количество адсорбированной гуминовой кислоты увеличивается в 15—20 раз и более. По влиянию на адсорбцию гумусовых кислот катионы, образующие мостики, располагаются в ряд

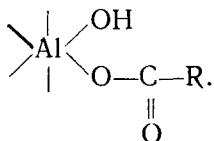


Гидроксиды железа и алюминия, присутствующие в почве в виде свободных минералов или покрывающие такими пленками поверхности алюмосиликатных минералов, адсорбируют гумусовые кислоты по иным механизмам. Оксиды и гидроксиды алюминия и железа (при $\text{pH} < 8$) несут на своей поверхности некоторое число положительных зарядов. В этом случае остаток гумусовой кислоты может быть связан по типу реакции анионного обмена:



т. е. будет удерживаться за счет обычных электростатических сил. Такие анионы легко удаляются с ростом pH или при промывании почвы хлоридами натрия или аммония.

Не исключается также случай, когда анион фульвокислоты внедряется в поверхностный слой соответствующего гидроксида, вытесняя группу OH :



Возможно, эти механизмы объясняют высокую адсорбционную способность аллофанов и накопление больших количеств органического вещества в богатых аллофанами почвах.

Кроме перечисленных способов взаимодействия минералов с органическими веществами, следует назвать еще один механизм, характерный для слоистых алюмосиликатов с расширяющейся решеткой, прежде всего для монтмориллонита. Этот механизм состоит в том, что молекула органического вещества проникает в межпакетное пространство слоистого алюмосиликата и там закрепляется. Такое поглощение называют интермицеллярным, или интерламеллярным (от англ. *lamella* — пластинка, тонкий слой); последний термин предпочтительнее. Сам процесс часто называют интеркаляцией ((от англ. *intercalation* — внедрение).

Явление интерламеллярного поглощения хорошо изучено для монтмориллонита. Межплоскостное расстояние в монтмориллоните, содержащем гидратированные обменные катионы, составляет около 14 Å. Обработка его глицерином $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$ или этиленгликолем $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$ вызывает расширение решетки и увеличение межплоскост-

стных расстояний до 17 Å. Это свойство используется, в частности, для рентгеновской идентификации монтмориллонита в смеси минералов.

Возможность осуществления интерламеллярного поглощения зависит от размеров молекул и их поляризуемости. Чтобы органическая молекула могла войти в межпакетное пространство, адсорбционные силы должны быть соизмеримы с силами, связывающими пакеты через обменный катион. Полярные молекулы воды в межпакетном пространстве понижают электростатическое поле между обменным катионом и поверхностным слоем пакета. Поэтому вода облегчает адсорбцию органических молекул.

В межпакетные промежутки монтмориллонита и вермикулита проникают различные спирты, моносахариды, аминокислоты и другие сравнительно низкомолекулярные соединения. Интерламеллярное поглощение отрицательно заряженных молекул затруднено, поскольку частицы минералов также несут отрицательный заряд.

В почвенной литературе неоднократно обсуждался вопрос о возможности интерламеллярного поглощения гумусовых кислот; приводились данные о том, что при адсорбции гуминовых кислот межплоскостные расстояния в монтмориллонитах увеличиваются до 30 Å. Большие размеры молекул гуминовых кислот и высокий отрицательный заряд ставят под сомнение возможность интеркаляции таких молекул. Реальной способностью к интеркаляции обладают только фульвокислоты при сильно кислой реакции среды (рН 2,5). Наблюдаемое при этом расширение решетки монтмориллонита невелико и может быть вызвано проникновением в межпакетный промежуток только боковых цепей фульвокислот (а не всей молекулы) или продуктов их частичного расщепления, например аминокислот.

Количество поглощения минералами гумусовых кислот из щелочных растворов удовлетворительно описывается уравнением Фрейндлиха:

$$y = ax^b,$$

где y — количество поглощенной гумусовой кислоты, x — ее равновесная концентрация, a и b — константы. Для гуминовых кислот при сорбции их на минералах монтмориллонитовой группы значение $a = 0,15-0,3$, $b = 0,8-1,0$. При сорбции на каолините и слюдах значение $a = 0,15-0,5$, а $b = 0,2-0,7$.

Типичные изотермы адсорбции гуминовой кислоты приведены на рис. 57. Эти изотермы соответствуют изотермам типа L и C по классификации Джайлса.

По Джайлсу, выделяют 4 типа, или класса, изотерм адсорбции (рис. 58). Изотерма S -типа (S -образная изотерма) характеризуется вогнутой кривой на начальном участке. Такая изотерма показывает, что адсорбент имеет большое сродство к растворителю; в водных растворах это означает, что вода конкурирует с растворенным веществом за адсорбционные центры сорбента.

Изотермы L -типа («лэнгмюровского» типа) — наиболее обычные и соответствуют более высокому сродству адсорбата к адсорбенту. При изотерме L -типа число адсорбционных мест на минерале постепенно заполняется и последующая адсорбция становится все более затрудненной; адсорбция стремится к пределу.

Изотермы H -типа (high — высокий, большой) характерны для случаев исключительно высокого сродства растворенного органического вещества к сорбенту. При малых концентрациях раствора практически все количество растворенного вещества адсорбируется минера-

лом; поэтому нулевой равновесной концентрации раствора отвечает не нулевое, а вполне определенное, конечное количество адсорбированного вещества. Изотерма *H*-типа аналогична *L*-типу, за исключением начального участка кривой.

Изотерма *C*-типа (*C* — constant) показывает, что число адсорбционных центров остается постоянным, независимо от количества адсорбированного вещества. Это происходит тогда, когда молекулы растворенного вещества одинаково хорошо поглощаются как на по-

Рис. 57. Изотермы поглощения гумата монтмориллонитом (1) и каолином (2)

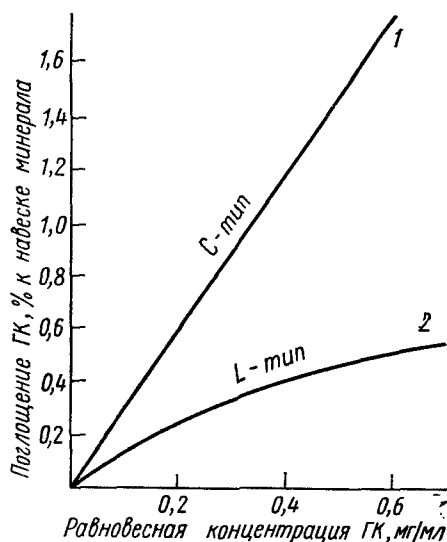
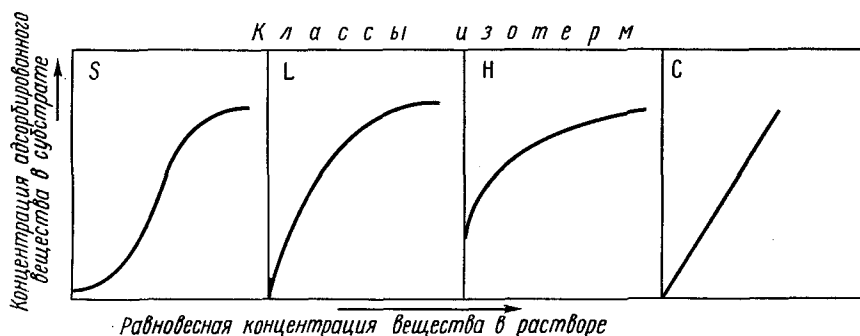


Рис. 58. Классы изотерм адсорбции (по Джайлсу)



верхности самого сорбента, так и на ранее адсорбированном слое растворенного вещества.

При адсорбции гумусовых веществ обычно наблюдаются изотермы *L*-типа и только для монтмориллонита характерен *C*-тип. Изотерма *C*-типа также хорошо описывается уравнением Фрейндлиха, как и изотерма *L*-типа, но в этом случае константа $b=1$.

Действительно, если $y=ax^b=ax^1=ax$, то уравнение Фрейндлиха приводится к уравнению прямой.

Несмотря на различие в форме изотерм, адсорбция гумусовых кислот монтмориллонитом осуществляется по тем же законам, что и другими минералами. Специфика монтмориллонита заключается в его очень высокой адсорбционной емкости, обусловленной высокой удельной поверхностью.

ГЛАВА 13

ГУМУСНОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЧВ

Химия отдельных соединений и даже групп органических и органо-минеральных веществ, входящих в состав почвы, не дает целостного представления об особенностях гумуса различных типов и групп почв. Для решения генетических проблем почвоведения и производственных задач необходима обобщенная характеристика гумуса, основанная на сравнительно небольшом числе показателей и выражаемая простыми, удобными для группирования величинами.

В числе органических веществ, формирующих гумус, наиболее специфичны гумусовые кислоты и их органоминеральные производные. Они и лежат в основе обобщенных характеристик гумусного состояния почв.

Групповой и фракционный состав гумуса

Одна из крупнейших заслуг академика И. В. Тюрина заключается в разработке и внедрении в практику почвенных исследований метода определения группового и фракционного состава гумуса. Большой вклад в эту проблему был внесен трудами В. В. Пономаревой и М. М. Кононовой.

В сложной системе органических веществ, формирующих почвенный гумус, И. В. Тюрин выявил две главные черты, которые характеризуют наиболее существенные стороны почвообразования. Первая — формирование и накопление специфических гумусовых веществ — гуминовых кислот и фульвокислот, являющихся конечными продуктами гумификации. Вторая черта — взаимодействие органических веществ с минеральными компонентами почвы, отражающее специфику групп и типов почв и влияющее на растворимость и подвижность отдельных групп гумусовых веществ.

По И. В. Тюрину, качественные особенности гумуса различных типов почв, или его фракционно-групповой состав, характеризуются количественным соотношением групп и фракций важнейших составных частей почвенного гумуса.

Групповой состав гумуса — это набор и количественное содержание групп специфических и неспецифических веществ, входящих в состав гумуса. Под *группой веществ* понимается совокупность родственных по строению и свойствам соединений. Важнейшими группами являются: гуминовые кислоты (с подгруппами черных и бурых ГК), гиматомелановые кислоты, фульвокислоты, гумин (условное наименование), группы неспецифических соединений.

Неспецифические соединения представлены различными группами веществ, но в ходе анализа их обычно определяют совместно (за исключением специальных исследований). В составе неспецифических соединений выделяется группа липидов, все представители которой отличаются общим свойством — растворимостью в органических растворителях. Групповой состав гумуса — функция биохимической активности почв — отражает специфику процесса гумификации в различных типах почв.

Фракционный состав характеризует распределение веществ, входящих в те или иные группы почвенного гумуса по формам их соединений с минеральными компонентами почвы. Согласно определению, фракционный состав является функцией содержания и состава солей,

минералогического состава почв и условий протекания реакции взаимодействия, среди которых наиболее важна степень кислотности или щелочности почв. Те же факторы влияют на формирование группового состава, поэтому часто наблюдается корреляция между групповым и фракционным составом. Например, накопление в почвах черных ГК обычно сопровождается увеличением их доли, связанной с кальцием. Это происходит потому, что повышенная концентрация Ca^{2+} в почвенном растворе способствует по закону действия масс образованию гуматов кальция. В то же время в богатых кальцием почвах создаются благоприятные условия для гумификации и, следовательно, преобладания черных ГК. Этот случай характерен для черноземов. В подзолистых почвах преобладают бурые ГК и почти нет гуматов кальция. Но в почвах сухих степей и полупустынь, насыщенных ионами Ca^{2+} , преобладают гуматы кальция, хотя процесс гумификации заканчивается формированием преимущественно бурых ГК.

Термин «фракция» применительно к гумусовым веществам употребляют в двух значениях. В узком смысле слова (по И. В. Тюрину и В. В. Пономаревой) фракцией обозначают *часть группы, отличающуюся от других частей той же группы гумусовых веществ формой связи с минеральными компонентами почвы*. И. В. Тюрин и В. В. Пономарева различают следующие фракции гумусовых веществ: свободные (не связанные с минеральными компонентами), связанные с подвижными формами полуторных окислов, связанные с кальцием, связанные с устойчивыми полуторными окислами и глинистыми минералами и, наконец, вещества нерастворимого остатка (условно «гумин»).

В более общем смысле фракцией называют любую часть группы, отличающуюся от остальных частей по какому-либо условно выбранному признаку. Например, черные ГК можно разделить на более узкие фракции по молекулярным массам.

Для определения группового и фракционного состава гумуса предложено несколько методов, основу которых составляет последовательное растворение фракций гумусовых веществ различными растворителями. Метод В. В. Пономаревой и Т. А. Плотниковой включает следующие основные операции.

1. Навеску почвы обрабатывают 0,1 н. H_2SO_4 (декальцирование) для удаления из почвы Ca^{2+} и подвижных полуторных окислов. При этом в раствор переходит фракция 1а фульвокислот, т. е. фульвокислоты свободные и связанные с подвижными полуторными окислами. Эту фракцию называют «агрессивными» фульвокислотами.

2. Остаток почвы после декальцирования обрабатывают 0,1 н. NaOH , извлекая гуминовые кислоты свободные, связанные с подвижными полуторными окислами и с кальцием, а также фульвокислоты, связанные с кальцием. Для раздельного определения в этой вытяжке ФК и ГК последние переводят в осадок, подкисляя раствор до pH 1—2, а кислый раствор фульвокислот отфильтровывают.

3. Остаток почвы после второй операции обрабатывают 0,02 н. NaOH при нагревании на водяной бане. В раствор переходят ГК и ФК, прочно связанные с устойчивыми полуторными окислами и глинистыми минералами.

4. В остатке почвы определяют количество нерастворившихся органических веществ.

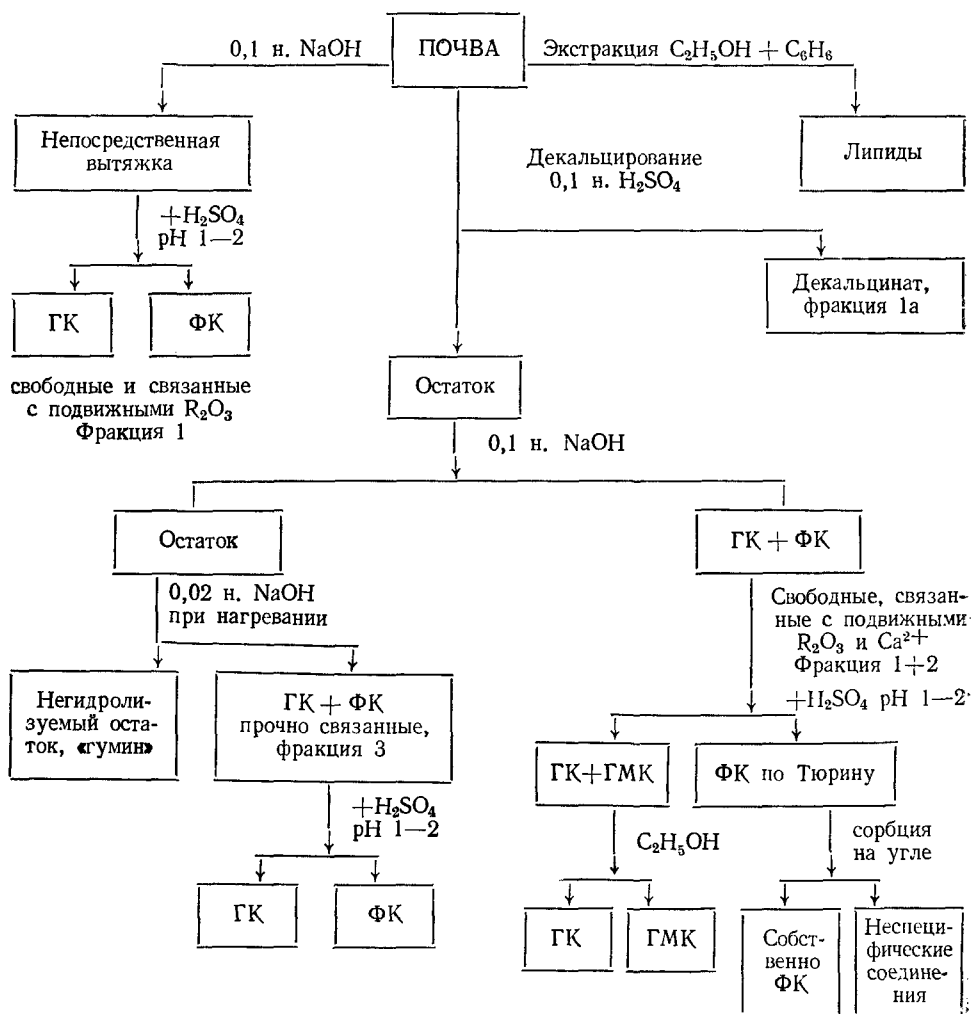
5. Отдельную навеску почвы обрабатывают 0,1 н. NaOH . Это так называемая непосредственная NaOH -вытяжка. При этом растворяются гумусовые вещества, свободные и связанные с подвижными полуторными окислами, но не растворяются вещества, связанные с кальцием.

Содержание гуминовых кислот, связанных с Ca^{2+} , можно найти, если из количества ГК в щелочной вытяжке после декальцирования вычесть количество ГК, найденное в непосредственной щелочной вытяжке.

Эту схему дополняют иногда другими операциями. Обработывая почву в аппарате Сокслета спиртобензольной смесью, извлекают липиды. Если же кислый фильтрат, оставшийся после осаждения ГК, пропустить через активированный уголь, то на угле сорбируются собственно фульвокислоты, которые затем можно элюировать раствором щелочи (метод Форсита). Воздействием на сырой осадок гуминовых кислот этанолом отделяют гиматомелановые кислоты. Последовательность операций в ходе анализа группового и фракционного состава гумуса показана в табл. 65.

Таблица 65

Схема фракционирования органического вещества почвы



Количественное соотношение гуминовых кислот и фульвокислот во всех фракциях характеризует групповой состав гумуса. Количественной мерой типа гумуса служит отношение содержания углерода гуми-

новых кислот к содержанию углерода фульвокислот $C_{гк} : C_{фк}$. По величине этого отношения можно различить 4 типа гумуса: гуматный $C_{гк} : C_{фк} > 2$,

фульватно-гуматный $C_{гк} : C_{фк} = 1-2$,

гуматно-фульватный $C_{гк} : C_{фк} = 0,5-1$,

фульватный $C_{гк} : C_{фк} < 0,5$.

Фракционный состав характеризуется полным набором фракций.

Гуминовые кислоты

Фракция 1 — растворимая в непосредственной NaOH-вытяжке; это свободные и связанные с подвижными полуторными окислами ГК.

Фракция 2 — растворимая в 0,1 н. NaOH только после декальцирования; это ГК, связанные преимущественно с кальцием.

Фракция 3 — растворимая в 0,02 н. NaOH при нагревании; это ГК, связанные с устойчивыми полуторными окислами и глинистыми минералами.

Фульвокислоты

Фракция 1а — растворимая в 0,1 н. H_2SO_4 ; это ФК свободные и связанные с подвижными R_2O_3 .

Фракция 1 — растворимая в непосредственной 0,1 н. NaOH-вытяжке; эти ФК связаны в почве с фракцией 1 ГК.

Фракция 2 — растворимая в 0,1 н. NaOH только после декальцирования; это ФК, связанные с фракцией 2 гуминовых кислот.

Фракция 3 — растворимая в 0,02 н. NaOH при нагревании; это ФК, связанные в почве с фракцией 3 гуминовых кислот.

Подразделение гумусовых кислот на фракции несколько условно, что подчеркивал И. В. Тюрин, очень осторожно говоря, например, о гуминовых кислотах, «предположительно связанных с кальцием». Фракционирование с помощью указанного выше набора растворителей не может обеспечить исчерпывающего разделения гумусовых кислот по формам связи.

Групповой и фракционный состав гумуса закономерно и последовательно меняется в зонально-генетическом ряду почв (табл. 66).

В подзолистых и дерново-подзолистых почвах гуминовых кислот образуется и накапливается мало, отношение $C_{гк} : C_{фк}$ обычно ниже 1 и чаще всего опускается до 0,3—0,6. В серых лесных почвах и черноземах абсолютное содержание и доля гуминовых кислот быстро нарастает, отношение $C_{гк} : C_{фк}$ в черноземах может достичь 2—2,5. Далее к югу постепенно вновь увеличивается доля фульвокислот. Этой закономерности подчиняются горизонты A_1 автоморфных зональных почв. Избыточное увлажнение, карбонатность породы, засоление накладывает отпечаток на групповой состав гумуса. Так, дополнительное увлажнение обычно способствует накоплению гуминовых кислот; это проявляется в дерново-подзолистых почвах разной степени оглеения, в луговых пойменных почвах, лугово-каштановых и т. п. Повышенная гуматность свойственна также почвам, формирующимся на карбонатных породах или под влиянием жестких грунтовых вод (темноцветные, рендзины).

Столь же закономерно формируется фракционный состав. В почвах кислых элювиальных ландшафтов преобладают или играют заметную роль фракции свободных или связанных с подвижными R_2O_3 гумусовых веществ. Гуматы кальция почти не образуются из-за низкой концентрации Ca^{2+} в почвенном растворе и кислой реакции. В типичных черноземах, степень насыщенности основаниями которых близка к 100%, фракция 1 обнаруживается в очень малых количествах или практически отсутствует. В глубоких горизонтах типичного чернозема

Групповой и фракционный состав гумуса некоторых типов почв (по литературным данным)

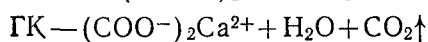
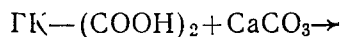
Почва	Горизонт, глубина, см	С _{общ} , % к почве	Углерод фракций гуминовых кислот, % к С _{общ}					Углерод фракций фульвокислот, % к С _{общ}					Не растав- раемый остаток	С _{гк} , С _{фк}
			сумма					сумма						
			1	2	3	4	5	1а	1	2	3	11		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
Тундровая глеявая ти- пичная, Тай- мыр	A ₀ A ₁ 0—3 BG 3—10	3,63 1,22	2 6			17 27	0,3 5	14 12	сл. 5	4 6	18 28	62 38	1,0 1,0	
	A ₀ 0—4	37,2	14,4	0	не опр.	14,4	2,5	16,1	0	не опр.	16,8	67,0	0,8	
	A ₁ A ₂ 9—11	2,30	37,5	0	»	37,5	2,1	31,9	0	»	34,0	28,5	1,1	
	A ₂ 15—20	0,61	13,1	0	»	13,1	3,3	19,8	0	»	23,1	63,8	0,5	
	B _h 30—40 пинградская обл.	3,47 0,52	13,0 5,8	0 0	» »	13,0 5,8	57,6 63,4	18,2 15,3	0 0	» »	75,8 78,7	11,2 15,5	0,2 0,07	
Дерново-подзо- листая, Ле- нинградская область	A ₀ 0—2	34,9	11,1	1,5	13,5	26,1	1,4	16,9	0	4,5	22,8	51,5	1,1	
	A ₁ 6—12	1,48	20,3	2,0	11,5	33,8	7,4	16,2	2,9	7,3	33,8	32,4	1,0	
	A ₂ 12—18	0,22	9,1	0	9,5	18,6	18,2	16,8	5,9	11,4	52,3	29,1	0,4	
	B ₁ 26—30	0,19	2,6	0	3,2	5,8	19,0	16,8	8,0	13,1	56,9	37,3	0,1	
	B ₂ 60—70	0,12	0	0	0	0	16,9	7,3	12,7	13,3	50,2	49,8	0	
Серая лесная, Вольно-по- дольская воз- вышенность	A ₁ 1—8	2,68	15,2	2,2	5,7	23,1	4,9	16,5	3,1	7,2	31,7	не опр.	0,7	
	A ₁ A ₂ 20—30	1,00	23,9	4,5	6,8	35,2	5,8	13,9	12,9	7,9	40,5	»	0,9	
	B ₁ 60—70	0,87	2,1	35,8	10,5	48,4	3,8	7,2	6,6	8,3	25,9	»	1,9	
	B ₂ 90—100	0,46	0,7	22,1	7,8	30,6	5,8	7,2	11,9	10,3	35,2	»	0,9	
	BC 140—150	0,23	0	4,0	9,4	13,4	7,6	6,3	21,1	11,2	46,2	»	0,3	
Темно-серая лесная, Бел- городская обл.	A ₁ 3—6	7,16	4,8	7,1	10,9	22,8	2,7	11,5	6,3	9,1	29,6	не опр.	0,8	
	A ₁ A ₂ 32—40	1,02	0,8	36,9	7,0	44,7	4,1	3,1	8,5	8,2	23,9	»	1,9	
	B ₁ 50—60	0,68	0	26,8	7,9	34,7	5,2	3,4	17,1	7,2	32,9	»	1,1	
	B ₂ 80—90	0,42	0	20,5	5,5	26,0	8,3	2,2	16,3	6,2	33,0	»	0,8	
	BC 120—130	0,30	0	6,0	0	6,0	11,7	0	20,7	16,3	48,7	не опр.	0,1	

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Вышелоченный чернозем, Но- восибирская обл.	A _д 0—5	6,78	8,7	21,1	6,6	36,4	1,9	11,9	0,8	8,3	22,9	37,5	1,6
	A ₁ 5—20	6,80	6,5	27,2	5,3	39,0	2,1	6,5	5,1	9,5	23,2	33,5	1,7
	A ₁ 20—40	4,52	5,4	34,0	6,7	46,1	1,9	6,0	3,8	6,7	18,4	28,9	2,5
	B ₁ 40—60	3,78	5,3	39,5	4,7	49,5	2,1	3,7	3,7	10,6	20,1	23,2	2,5
	B ₂ 60—73	2,60	2,9	29,0	8,7	40,6	2,9	5,8	4,4	13,0	26,1	18,9	1,6
Типичный чер- нозем, Кур- ская обл.	B ₃ C	1,65	2,3	11,4	13,6	27,3	6,8	2,3	0	15,9	25,0	38,7	1,1
	73—100												
	A 0—5	6,61	6,2	20,1	10,0	36,3	3,9	9,5	1,7	9,7	24,8	38,9	1,5
	A 40—50	2,94	1,7	30,9	8,9	41,5	4,5	3,2	9,0	9,0	25,7	32,8	1,6
	A 70—80	1,78	0	36,7	7,3	44,0	4,8	2,4	9,7	10,1	27,0	28,0	1,6
Южный черно- зем, Ростов- ская обл.	B _к	0,82	0	18,0	7,2	25,2	7,4	2,6	15,5	13,0	38,5	36,3	0,7
	100—110												
	C 190—200	0,48	0	5,2	3,9	9,1	8,7	1,1	26,3	13,9	50,0	40,9	0,2
	A _{пах} 0—20	2,38	4,4	24,7	3,4	32,6		не опр.			14,9	52,5	2,2
	A 30—40	2,21	5,1	26,3	5,3	37,7		»			18,3	45,0	2,0
Темно-кашта- новая, Орн- бургская обл.	B	1,73	3,5	27,2	6,4	37,0		»			20,5	42,5	1,8
	BC	1,22	2,4	19,7	6,0	28,1		»			28,9	43,0	1,0
	C	0,54	4,0	10,4	4,6	19,1		»			31,7	49,2	0,6
	A 0—10	2,31	1,5	27,9	12,9	42,3	2,4	4,7	6,3	9,2	22,6	35,1	1,8
	A 20—30	2,03	1,1	22,8	13,0	36,9	2,7	3,4	10,1	8,1	24,3	38,8	1,5
Бурая полу- пустынная	AB 50—60	0,93	0	12,6	11,4	24,0	2,0	2,0	5,8	6,3	16,1	59,9	1,4
	B 70—80	0,51	0	5,5	6,5	12,0	3,1	2,6	10,6	5,7	22,0	66,0	0,5
	C 120—130	0,18	0	5,3	4,7	10,0	8,8	0	24,7	6,6	40,1	49,9	0,2
	A ₁ 0—7	1,44	17,4	4,9	не опр.	22,3		не опр.			27,0	42,9	0,8
	B ₁ 7—16	0,88	13,6	4,5	»	13,1		»			19,3	56,8	0,7
Красная фер- ралитная, Куба	B 16—23	0,75	9,4	5,4	не опр.	14,8		»			28,0	45,3	0,5
	B 26—36	0,58	6,9	5,2	»	12,1		»			24,3	48,3	0,5
	0—5	1,50	9,6	0	8,9	18,5	12,7	9,1	5,5	9,4	36,7	44,8	0,5
	5—10	0,87	12,9	0	8,9	21,8	16,0	11,1	8,0	11,7	46,8	31,4	0,5
	20—30	0,25	7,1	0	0	7,1	27,5	0	18,1	13,4	59,0	39,9	0,1
	50—60	0,17	0	0	0	0	21,5	4,7	18,0	16,9	61,1	38,9	0

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Красно-желтая ферралитная, Вьетнам	1-5	3,3	10,2	3,9	не опр.	14,1	8,1	23,2	4,5	не опр.	35,8	45,2	0,4
	15-20	1,4	6,2	2,1	»	8,3	13,2	27,8	6,2	»	47,2	48,6	0,2
	40-50	0,8	5,0	2,5	»	7,5	15,0	30,0	6,2	»	51,2	47,5	0,2
Оазисный луговой солончак, Мурабский оазис	0-25	0,83	2,0	12,9	0,6	15,5	7,4	2,4	11,5	0,8	22,1	58,9	0,7
	25-42	0,40	2,4	10,3	0,9	13,6	12,0	2,7	10,8	1,1	26,6	55,0	0,5
	45-56	0,36	нет	9,4	0,7	10,1	15,8	2,5	11,3	0,8	30,4	54,4	0,3
	56-71	0,31	нет	12,2	0,5	12,7	18,6	2,5	14,5	0,7	36,3	48,8	0,4
Засоленная аллювиальная долина р. Нил	0-30	0,57	0	33,3	8,8	42,1	не опр.	14,0	3,7	1,3	19,0	33,6	2,2
	30-60	0,52	0	32,7	11,5	44,2	»	13,5	5,8	2,5	21,8	31,6	2,0

Примечание. Сумма фракций равна 100%, когда нерастворимый остаток находят по разности.

содержится CaCO_3 скопления которого представлены псевдомицеллем. Присутствие CaCO_3 в твердой фазе обеспечивает сравнительно постоянную концентрацию Ca^{2+} в растворе, что практически полностью смещает реакцию в сторону образования гуматов кальция:



Карбонатность почв нарастает к югу, и поэтому в почвах сухих степей и полупустынь, несмотря на гуматно-фульватный и фульватный групповой состав гумуса, свободные формы гумусовых кислот практически отсутствуют. Вновь они появляются только в кислых почвах влажных субтропиков и тропиков.

На групповой и фракционный состав гумуса существенно влияют минеральные удобрения, известкование, агротехнические и мелиоративные мероприятия. Длительное внесение минеральных удобрений в кислые дерново-подзолистые почвы влечет за собой нарастание фульватности гумуса за счет фракций 1а и 1. Известкование приостанавливает этот процесс, а при оптимальном режиме известкования способствует накоплению гуминовых кислот и переводу свободных гуминовых кислот в гуматы кальция. Для улучшения гумусного состояния кислых почв необходимо внесение органических удобрений.

Групповой и фракционный состав гумуса закономерно изменяется и по профилю почв. Фракционный состав гумуса различных горизонтов является функцией минерализации почвенного раствора и величины рН. Профильные изменения группового состава гумуса в большинстве почв подчинены одной общей закономерности: с глубиной снижается доля гуминовых кислот, нарастает доля

фульвокислот, отношение $C_{гк} : C_{фк}$ снижается до 0,1—0,3, а иногда и до нуля. Иными словами, в глубоких горизонтах гуминовые кислоты часто вовсе не удается обнаружить.

Исключение из этого правила составляют только верхние части гумусных горизонтов преимущественно целинных степных почв. В частности, верхняя часть гор. А черноземов характеризуется меньшими величинами $C_{гк} : C_{фк}$, чем его средняя часть. Это связано с обогащением приповерхностных слоев малоразложившимися органическими остатками, что приводит на начальных этапах их гумификации к относительному накоплению фульвокислот. Другим исключением являются почвы со вторым гумусным горизонтом, качественный состав гумуса которого унаследован от прежней стадии почвообразования.

Качественный состав гумуса погребенных почв близок к составу гумуса современных почв аналогичных типов. Если погребенные почвы были изолированы от биологически активной среды, то групповой состав гумуса остается в них неизменным неопределенно долгое время. Сохраняются даже такие неустойчивые вещества, как хлорофилл и некоторые грибные пигменты. Фракционный состав гумуса погребенных почв, в отличие от группового, может претерпевать существенные изменения даже при изоляции от биологически активной среды. Если через толщу породы, вмещающей погребенные почвы, мигрируют минерализованные воды, содержащие много Ca^{2+} , то в результате реакции замещения свободные гумусовые кислоты преобразуются в гуматы и фульваты кальция.

Показатели гумусного состояния почв

Гумусное состояние почв характеризуется большим набором (совокупностью) показателей, отражающих уровни накопления гумуса в почве, его профильное распределение, качественный состав, образование органоминеральных производных и миграционную способность гумусовых веществ. Набор определяемых показателей гумусного состояния почв может меняться в зависимости от стоящей перед исследователем задачи.

Наиболее разнообразен и сложен набор показателей при изучении химии почвенного гумуса; для агрономической и мелиоративной характеристики почв используют ограниченный набор признаков.

Важнейшие показатели гумусного состояния почв, используемые в генетических, агрономических целях, приведены в табл. 67. Те же показатели, в числе других, определяются и в почвенно-химических исследованиях.

Почти для всех показателей указаны градации величин, позволяющие оценить степень выраженности каждого из признаков. Число выделяемых уровней — от 3 до 5, что позволяет составлять достаточно крупные группировки почв и переходить от результатов отдельных частных анализов гумуса к обобщенным характеристикам. Пределы величин, характеризующие отдельные уровни, выражаются, как правило, целыми числами; запас гумуса в слое 0—20 см считается очень высоким, если его накопление превысило 200 т/га, высоким — при 150—200 т/га, средним — при 100—150 т/га, низким — при 50—100 т/га и очень низким при накоплении гумуса менее 50 т/га.

Небольшое число уровней показателей выделено для облегчения группировок почв. Эту же цель преследуют и целочисленные пределы для каждого уровня. Хотя такой подход несколько упрощает характеристику природной обстановки, но все же каждый из уровней с некото-

Показатели гумусного состояния почв (по Гришиной и Орлову, 1978)

Показатель, единицы измерения	Уровень, характер проявления	Пределы величин
Мощность подстилки (для лесных почв), см	очень мощная мощная средней мощности маломощная	>10 5—10 2—5 <2
Отношение запасов органического вещества в подстилке и в минеральном профиле	эктоморфное распределение мезоморфное распределение эндоморфное распределение	>1 ~1 <1
Содержание гумуса в гумусных горизонтах, %	очень высокое высокое среднее низкое очень низкое	>10 6—10 4—6 2—4 <2
Запас гумуса в слоях 0—20 см (0—100 см), т/га	очень высокий высокий средний низкий очень низкий	>200 (>600) 150—200 (400—600) 100—150 (200—400) 50—100 (100—200) <50 (<100)
Профильное распределение гумуса в метровой толще	резко убывающее постепенно убывающее равномерное нарастающее бимодальное	— — — — —
Обогащенность гумуса азотом по отношению C:N	очень высокая высокая средняя низкая очень низкая	<5 5—8 8—11 11—14 >14
Степень гумификации органического вещества, $\frac{C_{гк}}{C_{общ}} \cdot 100\%$	очень высокая высокая средняя слабая очень слабая	>40 30—40 20—30 10—20 <10
Тип гумуса, $C_{гк} : C_{фк}$	гуматный фульватно-гуматный гуматно-фульватный фульватный	>2 1—2 0,5—1 <0,5
Содержание «свободных» гуминовых кислот, % к сумме ГК	очень высокое высокое среднее низкое очень низкое	>80 60—80 40—60 20—40 <20
Содержание гуминовых кислот, связанных с Ca^{2+} , % к сумме ГК	очень высокое высокое среднее низкое очень низкое	>80 60—80 40—60 20—40 <20

Показатель, единицы измерения	Уровень, характер проявления	Пределы величин
Содержание прочно связанных гуминовых кислот, % к сумме ГК	высокое среднее низкое	>20 10—20 <10
Оптическая плотность гуминовых кислот, $E_{0,001\% \text{ ГК}}^{465 \text{ нм}, 1 \text{ см}}$	очень высокая высокая средняя низкая очень низкая	>0,20 0,10—0,20 0,06—0,10 0,03—0,06 <0,03
Присутствие пигментов P_g в гумусе	да нет	— —
Присутствие хлорофиллов в спиртобензольной вытяжке	да нет	— —

рым приближением отвечает реальным свойствам почв конкретных типов. Так, высокое содержание гумуса 6—10% действительно свойственно черноземам, а низкое и очень низкое — дерново-подзолистым почвам и подзолам.

Профильное распределение гумуса охарактеризовано только качественно на основе типов распределения веществ в почвенном профиле по Б. Г. Розанову.

Для двух показателей — содержание хлорофиллоподобных веществ и пигмента P_g — числовые показатели не приведены. Они пока служат только индикаторами условий гумификации. Пигмент P_g продуцируется специфической микрофлорой (*Cenococcum graniforme*) и встречается в различных типах почв, но обычно при некотором избыточном увлажнении.

Хлорофиллы (или порфириновые структуры) могут накапливаться в заметных количествах только в тех почвах, где несколько ослаблены биохимические и окислительные процессы. Поэтому обнаружение этих пигментов позволяет вскрыть некоторые особенности биохимических процессов в почве.

Одним из важнейших показателей является содержание гумуса в перегнойно-аккумулятивном горизонте, а для культурных почв — в пахотном горизонте. С этим показателем связаны практически все свойства почвы, влияющие на ее плодородие. Однако только этот показатель недостаточен ни для оценки обеспеченности почвы гумусом, ни для выявления темпов гумусонакопления. Более полную характеристику дает учет запасов гумуса или его профильного распределения.

Необходимость учета запасов гумуса вытекает из следующих примеров. В почвах легкого механического состава содержание гумуса обычно бывает ниже, чем в аналогичных, но более тяжелых по механическому составу почвах, хотя при большей мощности гумусированной толщи запас гумуса в легкой почве может оказаться не меньше, а даже больше, чем в тяжелой. Сравнение двух таких почв только по концентрации гумуса в верхнем горизонте может, следовательно, привести к неверным выводам о замедленных темпах гумусонакопления в легких почвах. Учет запасов гумуса позволяет избежать такого рода

ошибок. Очень важен учет запасов гумуса при сравнении пахотных почв или пахотной и целинной почвы (см. гл. 2).

Запасы гумуса легко и точно рассчитываются, если известны профильное распределение содержания гумуса и объемные веса. Тип профильного распределения гумуса имеет и самостоятельное значение, это один из важнейших диагностических признаков почв.

Например, бимодальное распределение гумуса указывает или на процесс иллювиирования гумуса, или на реликтовую природу второго гумусного горизонта.

Обогащенность гумуса азотом оценивают по атомному отношению $C:N$. Высокая и средняя обогащенность азотом при отношении $C:N$ порядка 8—10 характерна для большинства гумусных горизонтов почв зонально-генетического ряда. Очень высокое отношение $C:N$, порядка 18—20, свойственно бедному азотом гумусу красноземов, грубогумусным горизонтам некоторых лесных почв. Встречающееся иногда слишком узкое отношение $C:N$, равное 2—3, характерно только для очень бедных гумусом горизонтов и обусловлено высокой долей минеральных соединений азота.

Качество гумуса оценивается показателем степени гумификации, показателями группового и фракционного состава гумуса и природы гуминовых кислот.

Степень гумификации оценивается как доля гумифицированного материала (точнее, гуминовых кислот) в составе органического вещества. Иными словами, количество гуминовых кислот относят к общему содержанию всех органических веществ, включая и остатки, не утратившие анатомического строения. Этот показатель несколько условен, так как гумифицированные компоненты представлены не только гуминовыми кислотами. Степень гумификации считается очень высокой, если более 40% органического вещества представлено гуминовыми кислотами; 100%-ная степень гумификации практически не встречается.

Тип гумуса оценивается по отношению $C_{гк}:C_{фк}$, это гуматно-фульватное отношение, или отношение содержания углерода гуминовых кислот к содержанию углерода фульвокислот. Эта величина безразмерная, и ее можно вычислить по результатам анализа группового состава гумуса независимо от способа его выражения — в процентах к почве или к общему содержанию гумуса. Отношение $C_{гк}:C_{фк}$ удобно и тем, что оно не зависит от общего содержания гумуса в почве и, следовательно, от ошибок его определения.

Для гуматного и фульватно-гуматного типов гумуса характерно преобладание гуминовых кислот над фульвокислотами, $C_{гк}:C_{фк} > 1$. Таков гумус черноземов, темно-каштановых почв, темно-серых лесных, некоторых луговых и дерновых почв.

Фульватный и гуматно-фульватный гумус характеризуется величинами отношения $C_{гк}:C_{фк}$ меньше единицы; гумус этих типов свойствен подзолистым и дерново-подзолистым почвам, серым лесным, светло-каштановым, бурым почвам, сероземам.

Показатели фракционного состава гумуса — содержание гуминовых кислот, свободных или связанных с Ca^{2+} , — характеризуют связь гумусовых веществ с минеральной частью почвы и активность, агрессивность гумусовых веществ. Наиболее удобно и наглядно содержание каждой фракции вычислять в долях (процентах) от суммы фракций данной группы веществ. Различают три главные фракции гуминовых кислот, которые сокращенно называют «свободные», «связанные с Ca^{2+} » и «прочносвязанные». Их сумму принимают за 100% и по отношению к сумме вычисляют содержание каждой функции. Доля прочносвязан-

ных гуминовых кислот обычно невелика; всего до 10% от суммы ГК. Поэтому, если их содержание превышает 20% от суммы ГК, то оно уже считается высоким.

Общая информация о гумусном состоянии была бы неполной, если не принять во внимание не только соотношение разных групп и фракций гумусовых веществ, но и их природу. Для этого в число показателей гумусного состояния вводится оптическая плотность гуминовых кислот. По значению *E*-величин можно судить о том, какие гуминовые кислоты — черные или бурые — преобладают в изучаемой почве. Фульвокислоты мало различаются по оптическим плотностям, и *E*-величины фульвокислот не используются для характеристики гумуса.

ГЛАВА 14

АЗОТ, ФОСФОР И СЕРА В ПОЧВЕННЫХ ПРОЦЕССАХ

Элементам V и VI групп, наряду с углеродом, принадлежит очень важная роль в биохимии живых организмов и в химии почв. С углеродом связана материальная основа построения биоорганических соединений, скелет жизненных процессов; азот и сера — необходимые элементы для формирования белков, с фосфором связаны энергетические процессы в организме. Кислород формирует важнейшие функциональные группы: карбоксил, гидроксилы фенольные и спиртовые, хиноны и пр.

Элементы второго и третьего периодов V и VI групп играют конституционную роль в живых организмах и в почвах; элементы остальных периодов относятся к микроэлементам.

Азот, фосфор и сера — типичные и важнейшие органогены, но, несмотря на это, их среднее содержание в почвах мало отличается от средней концентрации их в осадочных породах (табл. 68), причем максимум накопления серы приходится на осадочные породы. Это не противоречит биогенности азота, фосфора и серы и объясняется следующим образом. Сравнительно высокая концентрация фосфора в осадочных породах вызвана накоплением фосфора с органическими остатками и образованием фосфорных месторождений. Следует также иметь в виду, что средняя концентрация этих элементов в почвах характеризует метровую толщу, тогда как в верхних, наиболее гумусированных и наиболее биогенных горизонтах, содержание N и P значительно выше. В верхнем горизонте черноземов концентрация N достигает 0,25—0,5%, а концентрация фосфора и серы — 0,10—0,15%, что в 1,5 раза выше, чем средние значения для метровой толщи.

Соотношение между C, N, P и S в верхних гумусированных горизонтах почв одного типа сравнительно постоянно. В органическом веществе отношение C : N колеблется чаще всего от 8 до 15; содержание органического фосфора в 4—5 раз меньше, чем содержание азота. В наименьших количествах содержится сера; отношение C : S близко

Таблица 68

**Средняя концентрация N, P и S
в почвах и породах, %**

Элементы	Литосфера	Осадочные породы	Почвы
Азот	0,01	0,1	0,1
Фосфор	0,08	0,08	0,08
Сера	0,05	0,3	0,09

к 100 : 1. Соотношение этих элементов для некоторых почв показано в табл. 69.

В живых организмах концентрация этих элементов следующая: азот — 0,3%, фосфор — 0,07, сера — 0,05%. В золе растений фосфора около 7%, а серы — 5%. Азот накапливается преимущественно в живых организмах и в почвах. Причина этого довольно проста: органические соединения азота неустойчивы вне живых организмов и быстро разлагаются; образующиеся минеральные соединения азота легко растворимы, легко мигрируют и не образуют скоплений в биосфере,

Таблица 69

Относительное среднее содержание углерода, азота серы и органического фосфора в почвах Шотландии (количество азота принято за 10) (по Вильямсу и Скотту, 1960)

Группы почв	C	N	S	P _{орг}
На гранитах	169	10	1,45	2,41
На сланцах	148	10	1,42	2,37
На песчаниках	130	10	1,37	2,35
На основных изверженных породах	140	10	1,37	2,97
Карбонатные	113	10	1,27	1,32
Все почвы	140	10	1,38	2,28

кроме областей безводных пустынь. Поэтому азота много в организмах и в почвах, где он связан с живым органическим веществом или с гумусом. Только в форме гумусовых веществ органические соединения азота приобретают сравнительно высокую устойчивость вне живых организмов.

Фосфор и сера легко образуют трудно растворимые соединения, гипсы, фосфориты. Пройдя через стадию аккумуляции в организмах, они затем скапливаются в толще почв или осадочных пород.

Поскольку N, P и S — это органогены, то их аккумуляция

связана с накоплением в почвах органического вещества, хотя для серы характерны и широко распространенные солевые аккумуляции. Эти три элемента — типичные металлоиды с большим числом валентных электронов и их поведение существенно зависит от окислительно-восстановительного режима.

Зависимость химического состояния азота, серы и фосфора от окислительного потенциала выражена отчетливо, хотя для соединений фосфора она проявляется только косвенно. Зависимость состояния от окислительного потенциала характерна и для элементов последующих VII и VIII групп, особенно марганца и железа.

Таким образом, у рассматриваемой группировки элементов имеется геохимическая общность, которая проявляется в том, что миграция и аккумуляция этих соединений, их подвижность и реакционная способность зависят от присутствия органических веществ и окислительно-восстановительных условий. Величина pH играет не менее важную роль, как это было рассмотрено на примере Al и Si.

Азот, фосфор и сера относятся к элементам, проявляющим различную (переменную) валентность, причем при образовании химической связи они могут выступать как доноры или как акцепторы электронов. Используя представления В. Косселя и Р. Льюиса, можно говорить, что эти элементы проявляют в различных соединениях как положительную, так и отрицательную валентность.

Если водороду приписать валентность +1, а кислороду валентность —2, то валентность азота в NH_3 равна —3, а в NO равна +2. Аналогично валентность фосфора в PH_3 равна —3, а в P_2O_5 она равна +5. Соответственно для серы в H_2S валентность равна —2, а в SO_3 она равна +6. Азот в природных соединениях может иметь валентности.

—3, +1, +2, +3, +4, +5. Фосфор, как правило, образует соединения с валентностью —3, +3, и +5; для почв характерны соединения пятивалентного фосфора.

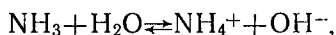
Наконец, сера проявляет валентность от —2 до +6, причем в почвах встречаются как наиболее окисленные, так и наиболее восстановленные ее формы.

Эти особенности обуславливают высокую химическую активность N, P и S, многообразие их форм соединений в почвах и участие в различных биохимических и абиотических почвенных процессах.

Соединения азота

Устойчивые, постоянно присутствующие в почвах соединения азота представлены его формами с валентностями —3 и +5. Соединения с иными степенями окисления азота встречаются в малых количествах или эфемерно.

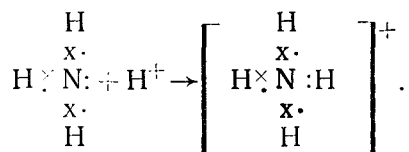
Аммиак NH_3 в свободной форме в почвах практически не встречается. Он может продуцироваться при разложении органических удобрений, но в небольших количествах. Аммиак хорошо растворим в воде — до 50—70 г NH_3 на 100 г воды при 10—20°C. При растворении NH_3 в воде образуются гидраты $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и частично происходит реакция:



константа равновесия которой равна:

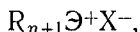
$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1,75 \cdot 10^{-5} (18^\circ\text{C}).$$

Атом азота в молекуле аммиака имеет неподеленную электронную пару, за счет которой возможно образование дополнительной ковалентной связи:



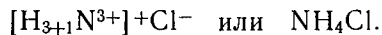
Такую связь (точнее, способ ее образования) называют донорно-акцепторной.

От названия «аммониевые соединения» образован термин «ониевые соединения». Эти соединения образуются путем обобщения свободной электронной пары с веществом, имеющим вакантную орбиту. Общая формула таких соединений:



где Э — атом N, P, O и т. п., n — его низшая степень окисления, R — водород или органический радикал, а X^- — анион.

В случае хлорида аммония соответствующая формула записывается так:



Если Э представлен атомом P, то такие соединения называют фосфониевыми, если S — сульфониевыми, O — оксониевыми и т. д.

Таким образом, формы соединений азота, представленные ионом NH_4^+ , следует называть аммонийными формами, но не аммиачным азотом.

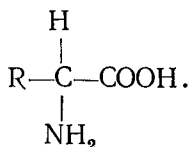
Преобладающая часть азота почвы представлена органическими соединениями. В гумусных горизонтах почв в органических формах сосредоточено 93—99% всего азота. В глубоких горизонтах доля органического азота падает, часто за счет так называемого фиксированного аммония; до 30—60% всего азота малогумусных горизонтов может находиться в виде фиксированного аммония. Отсюда следует, что оценка обогащенности гумуса азотом по величине C:N не всегда надежна. В глубоких горизонтах почвы отношение C:N снижается до 4—5 и даже до 2—3. Такие величины могут быть объяснены только присутствием минерального азота, в частности фиксированного аммония.

Минеральные формы соединений N, кроме аммония, представлены нитратами и нитритами. Нитритов очень мало — десятые доли миллиграмма азота на 1 кг почвы. Кроме того, в газовой фазе обнаруживаются окислы азота. В доступных растениям минеральных соединениях находится, как правило, 1—3% общего количества азота почвы. Но не весь минеральный азот доступен растениям; недоступен, в частности, фиксированный аммоний.

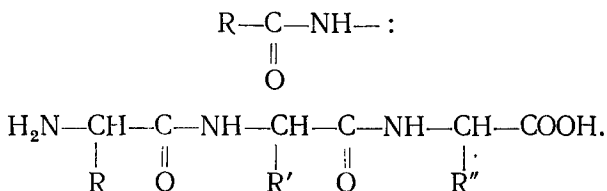
Резервы азота для питания растений представлены органическими соединениями. Химическая (или биохимическая) трансформация этих веществ, в результате которой образуются доступные растениям соединения азота, называется *мобилизацией азота*. Даже бедные дерново-подзолистые почвы содержат в пахотном слое 2—4 т/га азота, которого достаточно при условии мобилизации для формирования высоких урожаев в течение 50—60 лет. Запасов азота в черноземе хватило бы на 300—400 лет. Однако мобилизация азота допустима только в небольших пределах, поскольку в ее результате происходит постепенное разрушение гумуса и, как следствие, утрата почвой всех ее агрономически ценных свойств.

В органической части почвы главные формы соединений азота представлены следующими группами.

Азот аминокислот — преобладающая его часть — это азот аминогрупп



При образовании дипептидов или полипептидов соответствующий азот аминокислотных остатков представлен амидогруппой

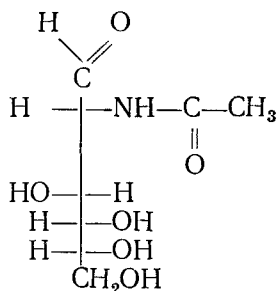


Азот амидов, общую формулу которых можно записать как $\text{R}-\text{C}-\text{NH}_2$. В амидах карбоновых кислот гидроксил карбоксиль-

ной группы замещен группой NH_2 . Этот азот при кислотном и щелочном гидролизе отщепляется вместе с аммонийным азотом обычных

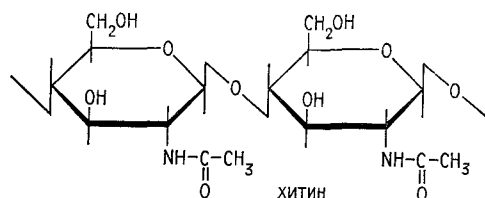
аммонийных солей и количественно определяется совместно. В почвоведении эти формы соединений называют аммонийным азотом.

Азот *аминосахаров* изучен в почвах недостаточно. Наиболее вероятные соединения — это глюкозамин или ацетилглюкозамин:



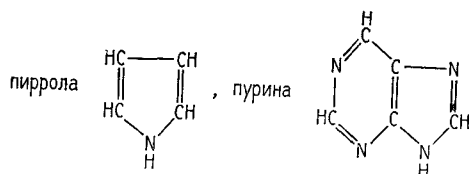
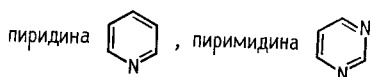
В *аминосахарах* один из гидроксильных замещен на группу NH_2 или, как в ацетилглюкозамине, на ацетилированную аминогруппу.

Из ацетилглюкозамина построен хитин, составляющий основу панцыря насекомых:



Хитин очень устойчивое соединение и может накапливаться в почвах, в том числе в составе негидролизуемого остатка гумусовых веществ («гумина»).

Азот *гетероциклов*. В почвах обнаружены различные азотистые гетероциклические соединения. Установлено присутствие производных

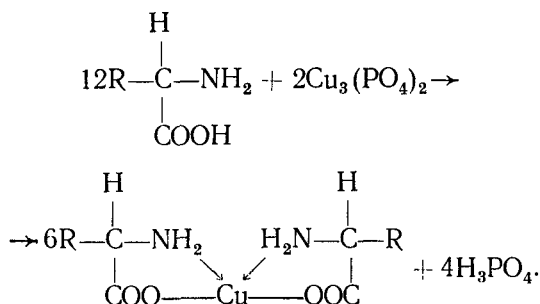


и некоторых других. В наибольшем количестве гетероциклические формы азота находятся в составе гуминовых кислот и «гумина».

Перечисленные формы органических соединений азота входят как в состав неспецифических соединений, так и в состав гумусовых кислот. В последних азот представлен сложным набором различных групп.

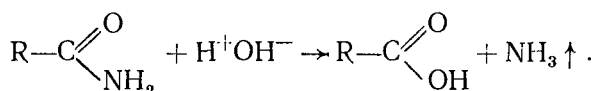
Все методы определения группового состава соединений азота основаны на предварительном гидролизе навески почвы или отдельных ее фракций. Гидролиз проводят кипячением с 6 н. HCl на глицериновой бане; возможны и другие приемы гидролиза. В гидролизатах определяют общее содержание азота и содержание различных групп его соединений.

Общее содержание азота аминогрупп аминокислот можно определять медным способом. Метод основан на способности аминокислот связывать ион Cu^{2+} в растворимые комплексы. Для выполнения анализа к слабощелочному раствору (pH 10—11), содержащему аминокислоты, добавляют суспензию фосфорно-кислой меди; при этом в раствор переходят медные соли аминокислот:



Растворимые медные соли аминокислот отфильтровывают, вытесняют из них медь добавлением ледяной CH_3COOH ; количество меди находят иодометрическим методом. Этот способ дает хорошие результаты, подтверждаемые определением аминокислот на аминокислотном анализаторе. Последний используют в тех случаях, когда надо количественно определить индивидуальные аминокислоты, находящиеся в гидролизате.

Аммонийный азот в гидролизате определяют путем его отгонки из щелочного раствора. В щелочной среде амиды разрушаются с выделением NH_3 :



По Дж. Бремнеру, содержащиеся в почвах амиды разрушаются с выделением NH_3 еще при кислотном гидролизе. В эту же группу аммонийного азота может попадать азот летучих аминов, аминокспиртов, аминоксахаров, мочевины, пуриновых и пиримидиновых оснований.

Таблица 70

Содержание различных групп соединений азота в некоторых почвах, кг/га в слое 0—20 см

Группа	Дерново-подзолистая почва	Типичный чернозем	Серозем
Весь азот	3560	9890	3420
Азот аминогрупп	425	1010	400
Аммонийный азот	500	1040	650
Азот аминоксахаров	400	670	220
Негидролизуемый азот	1080	4340	1400

После отгонки NH_3 количество его находят по методу Кьельдаля. Количество аминоксахаров определяют колориметрическим методом.

Часть азота при таком ходе анализа остается неидентифицированной; этот азот может входить в состав аминокислот, разрушающихся при кислотном гидролизе (триптофан); кроме того, не определяется азот, который не входит в состав α -аминогрупп.

Групповой состав органических соединений азота для трех главнейших типов почв приведен в табл. 70.

Соотношение различных групп соединений азота даже в контрастных по свойствам и генезису почвах довольно устойчиво. Во всех случаях преобладают негидролизующиеся при кипячении с 6 н. НСl соединения азота. В черноземе они составляют около 40—45% всего запаса азота, в сероземе немного меньше, около 40%, в дерновоподзолистой почве около 30%. Такое соотношение обусловлено повышенной биологической активностью чернозема и серозема, в которых более быстро разлагаются лабильные соединения азота и относительно накапливаются более устойчивые негидролизующиеся формы.

Доля азота аминокислот относительно понижена, а аммонийный и аминный азот находятся примерно в равном соотношении.

Сходно распределяются формы соединений азота и по отдельным группам гумусовых веществ (табл. 71). Неспецифические соединения, декальцинат, битумы вносят очень небольшой вклад в общий баланс азота, но зато соединения именно этих групп легче других подвергаются мобилизации. Главными источниками и резервами азота служат гумусовые кислоты и «гумин». Роль гуминовых кислот и фульвокислот в различных почвах неодинакова. В дерново-подзолистой почве в составе фульвокислот содержится почти вдвое больше азота, чем в составе гуминовых кислот. В сероземе эти показатели близки, но в черноземе гуминовые кислоты запасают в два раза больше азота, чем фульвокислоты. Общие

Таблица 71

Распределение запасов органических форм соединений азота по группам гумусовых веществ, кг/га

Почва	Всего азота	Азот битумов	Азот фульвокислот						Азот гуминовых кислот						Азот «гумина»					Азот декальцината			Азот неспецифических соединений																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
			Всего	аминовый	пикрический азот аминно-кислот	аммонийный	аминос сахаров	«гуминовый»	Всего	аминовый	пикрический азот аминно-кислот	аммонийный	аминос сахаров	«гуминовый»	Всего	аминовый	пикрический азот аминно-кислот	аммонийный	аминос сахаров	«гуминовый»	Всего	аминовый	пикрический азот аминно-кислот	аммонийный	аминос сахаров	«гуминовый»	Всего	аминовый	пикрический азот аминно-кислот	аммонийный	аминос сахаров	«гуминовый»	Всего	аминовый	пикрический азот аминно-кислот	аммонийный	аминос сахаров	«гуминовый»	Всего	аминовый	пикрический азот аминно-кислот	аммонийный	аминос сахаров	«гуминовый»	Всего	аминовый	пикрический азот аминно-кислот	аммонийный	аминос сахаров	«гуминовый»	Всего	аминовый	пикрический азот аминно-кислот	аммонийный	аминос сахаров	«гуминовый»	Всего	аминовый	пикрический азот аминно-кислот	аммонийный	аминос сахаров	«гуминовый»	Всего	аминовый	пикрический азот аминно-кислот	аммонийный	аминос сахаров	«гуминовый»	Всего	аминовый	пикрический азот аминно-кислот	аммонийный	аминос сахаров	«гуминовый»	Всего	аминовый	пикрический азот аминно-кислот	аммонийный	аминос сахаров	«гуминовый»	Всего	аминовый	пикрический азот аминно-кислот	аммонийный	аминос сахаров	«гуминовый»	Всего	аминовый	пикрический азот аминно-кислот	аммонийный	аминос сахаров	«гуминовый»	Всего	аминовый	пикрический азот аминно-кислот	аммонийный	аминос сахаров	«гуминовый»	Всего	аминовый	пикрический азот аминно-кислот	аммонийный	аминос сахаров	«гуминовый»	Всего	аминовый	пикрический азот аминно-кислот	аммонийный	аминос сахаров	«гуминовый»	Всего	аминовый	пикрический азот аминно-кислот	аммонийный	аминос сахаров	«гуминовый»	Всего	аминовый	пикрический азот аминно-кислот	аммонийный	аминос сахаров	«гуминовый»	Всего	аминовый	пикрический азот аминно-кислот	аммонийный	аминос сахаров	«гуминовый»	Всего	аминовый	пикрический азот аминно-кислот	аммонийный	аминос сахаров	«гуминовый»	Всего	аминовый	пикрический азот аминно-кислот	аммонийный	аминос сахаров	«гуминовый»	Всего	аминовый	пикрический азот аминно-кислот	аммонийный	аминос сахаров	«гуминовый»	Всего	аминовый	пикрический азот аминно-кислот	аммонийный	аминос сахаров	«гуминовый»	Всего	аминовый	пикрический азот аминно-кислот	аммонийный	аминос сахаров	«гуминовый»	Всего	аминовый	пикрический азот аминно-кислот	аммонийный	аминос сахаров	«гуминовый»	Всего	аминовый	пикрический азот аминно-кислот	аммонийный	аминос сахаров	«гуминовый»	Всего	аминовый	пикрический азот аминно-кислот	аммонийный	аминос сахаров	«гуминовый»	Всего	аминовый	пикрический азот аминно-кислот	аммонийный	аминос сахаров	«гуминовый»	Всего	аминовый	пикрический азот аминно-кислот	аммонийный	аминос сахаров	«гуминовый»	Всего	аминовый	пикрический азот аминно-кислот	аммонийный	аминос сахаров	«гуминовый»	Всего	аминовый	пикрический азот аминно-кислот	аммонийный	аминос сахаров	«гуминовый»	Всего	аминовый	пикрический азот аминно-кислот	аммонийный	аминос сахаров	«гуминовый»	Всего	аминовый	пикрический азот аминно-кислот	аммонийный	аминос сахаров	«гуминовый»	Всего	аминовый	пикрический азот аминно-кислот	аммонийный	аминос сахаров	«гуминовый»	Всего	аминовый	пикрический азот аминно-кислот	аммонийный	аминос сахаров	«гуминовый»	Всего	аминовый	пикрический азот аминно-кислот	аммонийный	аминос сахаров	«гуминовый»	Всего	аминовый	пикрический азот аминно-кислот	аммонийный	аминос сахаров	«гуминовый»	Всего	аминовый	пикрический азот аминно-кислот	аммонийный	аминос сахаров	«гуминовый»	Всего	аминовый	пикрический азот аминно-кислот	аммонийный	аминос сахаров	«гуминовый»	Всего	аминовый	пикрический азот аминно-кислот	аммонийный	аминос сахаров	«гуминовый»	Всего	аминовый	пикрический азот аминно-кислот	аммонийный	аминос сахаров	«гуминовый»	Всего	аминовый	пикрический азот аминно-кислот	аммонийный	аминос сахаров	«гуминовый»	Всего	аминовый	пикрический азот аминно-кислот	аммонийный	аминос сахаров	«гуминовый»	Всего	аминовый	пикрический азот аминно-кислот	аммонийный	аминос сахаров	«гуминовый»	Всего	аминовый	пикрический азот аминно-кислот	аммонийный	аминос сахаров	«гуминовый»	Всего	аминовый	пикрический азот аминно-кислот	аммонийный	аминос сахаров	«гуминовый»	Всего	аминовый	пикрический азот аминно-кислот	аммонийный	аминос сахаров	«гуминовый»	Всего	аминовый	пикрический азот аминно-кислот	аммонийный	аминос сахаров	«гуминовый»	Всего	аминовый	пикрический азот аминно-кислот	аммонийный	аминос сахаров	«гуминовый»	Всего	аминовый	пикрический азот аминно-кислот	аммонийный	аминос сахаров	«гуминовый»	Всего	аминовый	пикрический азот аминно-кислот	аммонийный	аминос сахаров	«гуминовый»	Всего	аминовый	пикрический азот аминно-кислот	аммонийный	аминос сахаров	«гуминовый»	Всего	аминовый	пикрический азот аминно-кислот	аммонийный	аминос сахаров	«гуминовый»	Всего	аминовый	пикрический азот аминно-кислот	аммонийный	аминос сахаров	«гуминовый»	Всего	аминовый	пикрический азот аминно-кислот	аммонийный	аминос сахаров	«гуминовый»	Всего	аминовый	пикрический азот аминно-кислот	аммонийный	аминос сахаров	«гуминовый»	Всего	аминовый	пикрический азот аминно-кислот	аммонийный	аминос сахаров	«гуминовый»	Всего	ами

запасы азота несравненно выше в черноземе, по сравнению с другими почвами, но вследствие специфики распределения азота по группам почвенного гумуса более легко могут быть мобилизованы (при прочих равных условиях) органические соединения азота дерново-подзолистых и сероземных почв.

Трансформация соединений азота в почвах включает следующие процессы:

- фиксацию атмосферного азота свободноживущими и клубеньковыми бактериями;

- превращение азотсодержащих соединений органических остатков в гумусовые кислоты;

- аммонификацию органических азотсодержащих соединений;

- процессы нитрификации;

- денитрификацию и потерю азота в атмосферу;

- фиксацию иона NH_4^+ глинистыми минералами;

- вымывание различных соединений азота с внутрипочвенным и поверхностным стоком.

Цепь этих превращений, составляющих этапы круговорота азота в ландшафте, схематично показана на рис. 59.

Рассмотрим важнейшие процессы, влияющие на баланс и доступность азота растениям. Ион аммония попадает в почву с удобрениями (аммонийная селитра) или образуется в результате процесса аммонификации. Аммонификация — это процесс разложения содержащих азот органических веществ, протекающий с участием специфических аммонифицирующих микроорганизмов и ведущий к образованию NH_3 или NH_4^+ .

Ион аммония почвенного раствора может быть потерян в результате вымывания, или он входит в почвенный поглощающий комплекс и таким способом закрепляется в почве. Реакция NH_4^+ , как и K^+ , с ППК происходит по типу либо обменного, либо необменного поглощения. Необменные поглощения называют также *фиксацией катионов*.

Фиксация ионов K^+ и NH_4^+ обусловлена присутствием в почве трехслойных глинистых минералов. В минералах с расширяющейся решеткой, как в монтмориллоните, связь между заряженным слоем и межпакетными катионами сравнительно слабая; в межпакетные промежутки легко проникают молекулы воды и некоторые органические вещества, вызывающие расширение решетки. Катионы, компенсирующие избыток отрицательного заряда решетки и связывающие пакеты, вступают в обменные реакции.

В минералах с высоким отрицательным зарядом решетки межплоскостные катионы образуют прочные связи между пакетами. Например, в слюдах ион K^+ расположен между пакетами так, что он заполняет гексагональные пустоты расположенных выше и ниже его гексагональных сеток. Силы взаимодействия между положительно заряженным ионом K^+ и отрицательно заряженными пакетами настолько велики, что ни вода, ни органические молекулы в межпакетные промежутки уже проникать не могут. Решетки не способны расширяться, слюды не набухают, а ион K^+ не вступает в обменные реакции.

Промежуточное положение занимают такие минералы, как иллиты (гидрослюды) и вермикулит. Заряд решетки у них ниже, чем в слюдах, но выше, чем в монтмориллоните. Поэтому они способны частично набухать. Если при насыщении глицерином межплоскостные расстояния в монтмориллоните увеличиваются до 17—18 Å, в вермикулите они изменяются только до 14—15 Å. Различные состояния вермикулита показаны на рис. 60; если между пакетами находятся гидрати-

рованные катионы Mg^{2+} , то межплоскостные расстояния увеличены, а катионы Mg^{2+} способны к обмену. Если же в межпакетных промежутках находятся катионы K^+ или NH_4^+ , то решетка сжата (коллапсирована), межпакетные промежутки лишены адсорбированной воды, а катионы находятся в фиксированном, или необменном, состоянии.

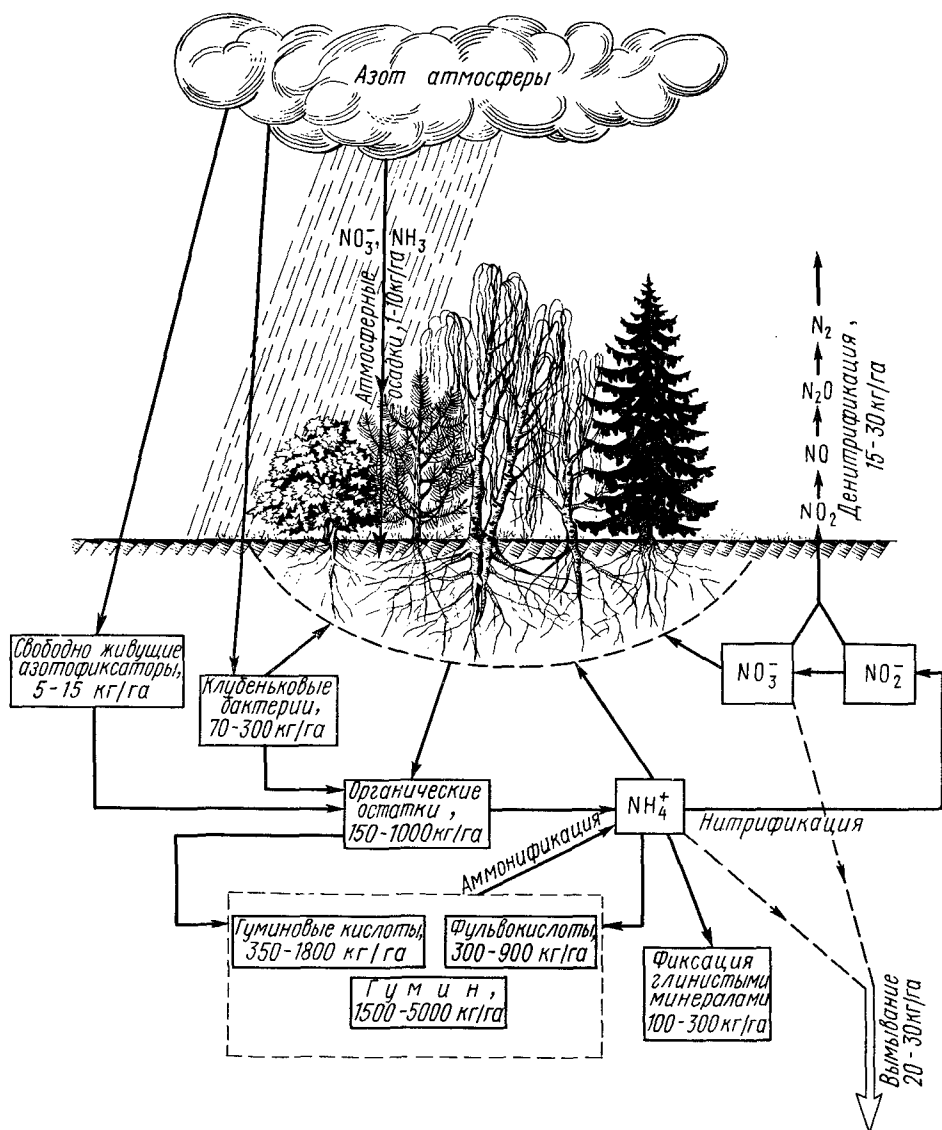


Рис. 59. Круговорот азота

Фиксация катионов зависит не только от свойств кристаллической решетки, но и от свойств катионов. В трехслойных минералах типа 2:1 на поверхности пакетов расчлещены сетки кремнекислородных тетраэдров, образующие закономерно повторяющиеся гексагональные полости (см. гл. 7). Диаметр этих пустот (или полостей) около 2,8 Å. Почти такой же диаметр имеет ион NH_4^+ ; ион K^+ имеет диаметр 2,66 Å, что немногим меньше размеров гексагональной полости. Другие

обычно встречающиеся в почвах катионы имеют значительно меньшие диаметры: Ca^{2+} — 2,08 Å, Mg^{2+} — 1,48 Å, Na^{+} — 1,96 Å. Катионы K^{+} и NH_4^{+} , размеры которых почти совпадают с размером гексагональных пустот, плотно в эти пустоты входят и расстояния между положительным зарядом катиона и отрицательными зарядами связываемых им

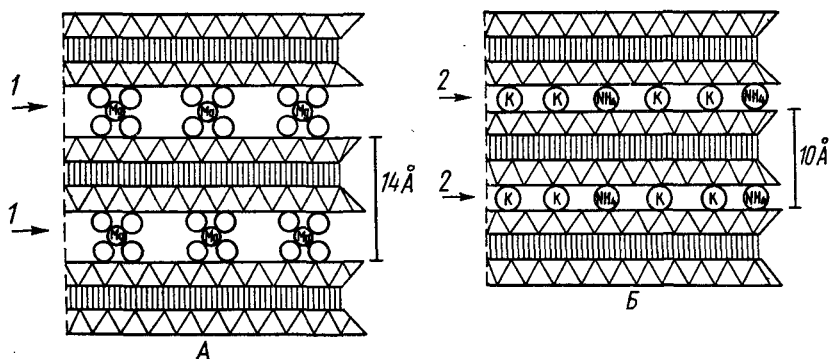


Рис. 60. Схема строения вермикулита (по Митчеллу):

А — набухший минерал с гидратированными обменными ионами Mg^{2+} (1) в интерламеллярных позициях; Б — коллапсированная решетка с фиксированными (2) катионами K^{+} и NH_4^{+}

пакетов оказываются минимальными. В таких условиях сила электростатического взаимодействия по закону Кулона будет наибольшей. Катионы удерживаются наиболее прочно и при обычных условиях не вытесняются другими катионами.

Расположение обменных и необменных катионов показано на рис. 61. На внешней поверхности кристалла, на сколах расположены

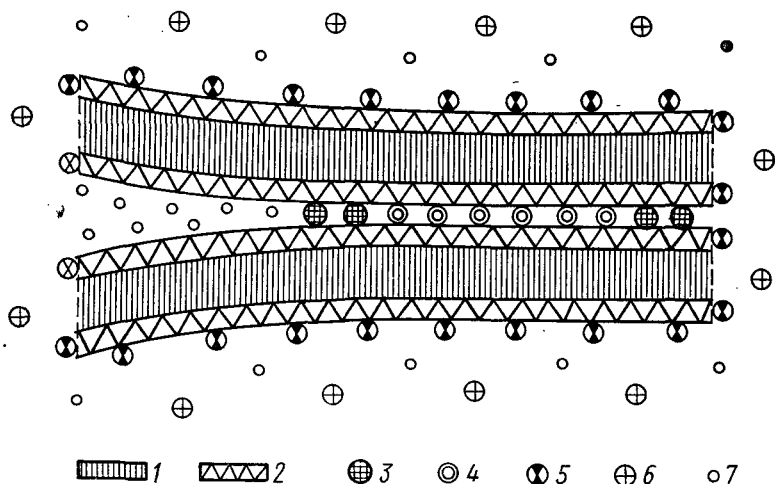


Рис. 61. Различные формы аммония в иллите (по Викандеру):

1 — слой Al-O-OH , 2 — слой Si-O , 3 — фиксированный NH_4^{+} , 4 — прочно связанный K^{+} , 5 — обменный NH_4^{+} , 6 — NH_4^{+} в растворе, 7 — другие катионы

различные обменные катионы. Внутренние области межпакетных промежутков заняты фиксированными ионами NH_4^+ и K^+ . Близ сколов кристаллов формируются промежуточные, или переходные, зоны; это области частичного расширения решетки.

Наибольшей способностью к фиксации катионов NH_4^+ и K^+ обладает вермикулит; поведение иллитов зависит от степени их выветривания и насыщения решетки калием. Монтмориллонит во влажном состоянии не связывает необменно ион NH_4^+ , а каолиниты относятся к группе нефиксирующих катионы минералов.

Для определения способности минералов фиксировать NH_4^+ используют разные методы. В простейшем методе навеску минерала или почвы обрабатывают точно известным количеством разбавленного раствора NH_4Cl ; после установления стационарного состояния навеску промывают раствором KCl и определяют количество непрореагировавшего иона NH_4^+ . По разности количеств внесенного NH_4^+ и найденного после отмывания находят количество фиксированного иона аммония. Таким образом, фиксированным NH_4^+ считают те ионы NH_4^+ , которые поглощены почвой из солевых растворов и не могут быть затем вытеснены длительным промыванием раствором KCl .

Содержание фиксированного аммония в почвах меняется в широких пределах. Потенциальная способность почв и минералов фиксировать NH_4^+ составляет несколько мг·экв/100 г, достигая в некоторых случаях 10—12 мг·экв/100 г.

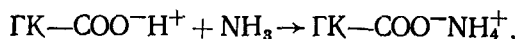
Наряду с ионом NH_4^+ часть азота, как указано выше, может находиться и в форме аммиака NH_3 . Аммиак образуется при разложении мочевины, некоторых других органических соединений или вносится в почву в виде водного или безводного NH_3 в качестве удобрений.

Аммиак сорбируется твердыми фазами почв за счет межмолекулярных сил; легко происходит хемосорбция NH_3 .

Аммиак может удерживаться водородными связями на поверхности глинистых минералов. Эта связь возникает между атомом водорода NH_3 и кислородом окислов или групп OH :



При хемосорбции аммиака молекула NH_3 приобретает дополнительный протон за счет кислых функциональных групп гумусовых веществ —



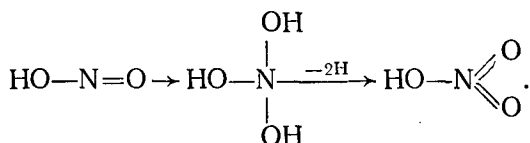
или за счет гидроксильных групп силикатов и алюмосиликатов, расположенных на сколах кристаллов: $\text{>Si}-\text{OH} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{>Si}-\text{O}-\text{NH}_4^+$.

Образующийся при этом ион аммония удерживается электростатическими силами вблизи отрицательно заряженных адсорбционных мест.

Аммонификацию можно рассматривать как первую стадию минерализации азотсодержащих органических соединений. Следующая стадия — *нитрификация*. При нитрификации аммиак окисляется до нитритов и нитратов. Этот процесс протекает в два этапа; первый, осуществляемый бактериями *Nitrosomonas*, заключается в окислении NH_3 до HNO_2 через гидроксиламин NH_2OH и гипонитриты (соли азотноватистой кислоты $\text{HO}-\text{N}=\text{N}-\text{OH}$) как промежуточные продукты:



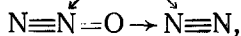
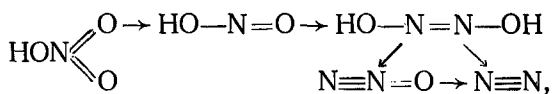
Второй этап инициируется бактериями *Nitrobacter*; при этом трехвалентный азот окисляется до пятивалентного:



Скорость второго этапа значительно выше, чем скорость первого. Поэтому нитриты в почвах редки, за исключением щелочных почв.

Нитрификация протекает в почве при окислительных условиях, когда окислительные потенциалы близки к 0,4—0,5 В. Если аэрация почвы затруднена, а окислительно-восстановительные потенциалы падают ниже 0,35 В, то нитрификация сначала тормозится, а при развитии восстановительных условий прекращается и начинают господствовать процессы денитрификации, которые ведут к газообразным потерям азота. До 15% вносимых азотных удобрений подвергается денитрификации.

Денитрификация осуществляется или биологическим путем, с помощью бактерий денитрификаторов (*Pseudomonas*, *Micrococcus* и др.), или химическим путем. Полная цепочка превращений при денитрификации включает кислородные соединения азота всех степеней окисления:



или



Биологическая денитрификация развивается наиболее интенсивно в плохо дренированных почвах (включая очаговый анаэробизис), при реакции почвенного раствора близкой к нейтральной, достаточной обеспеченности почвы органическим веществом и температурах порядка 25°C.

Если денитрификация развивается ниже глубины распространения корневых систем в почвах с промывным водным режимом, то она может рассматриваться как благоприятное явление. В этом случае денитрификация предотвращает загрязнение грунтовых вод нитратами. Концентрация нитратов в грунтовых и речных водах растет при увеличении доз азотных удобрений. Если дозы азотных удобрений составляют 50 кг/га, то в водах часто содержится до 10—15 мг/л нитратов.

Однако, денитрификация в корнеобитаемом слое снижает обеспеченность растений азотом. Газообразные потери азота происходят не только в форме N_2 , но и в виде закиси азота N_2O . Ежедневная эмиссия N_2O из почвы в атмосферу составляет от следовых количеств до 2—5 мг · м⁻². Эмиссия увеличивается во влажные, дождливые периоды при теплой погоде. Общие потери азота за счет денитрификации только пахотными почвами СССР оцениваются ежегодно в 1,5 млн. т N.

Чтобы снизить газообразные потери азота, используют ингибиторы процесса нитрификации, т. е. вещества, подавляющие этот процесс. В качестве ингибиторов применяют такие соединения, как 2-хлор-6-трихлорметилпиридин (торговое название «N-serve») и 2-амино-4-хлор-6-метилпиридин (торговая марка «АМ»).

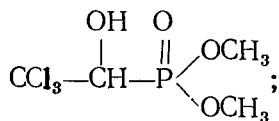
Итак, общая схема круговорота азота, показанная на рис. 59, включает следующие реакции. Азот в почву поступает с атмосферными осадками, вымываемыми из воздуха NH_3 и NO_3^- . Вторым источником азота — азотфиксация свободноживущими микроорганизмами и клубеньковыми бактериями. К этим естественным источникам добавляется все в больших количествах техногенный азот, как в виде удобрений, так и в форме отходов. Источниками азота служат и остатки животных и растений, но это уже вторичный источник.

Органические остатки подвергаются гумификации и аммонификации. Ион NH_4^+ участвует в различных по значению и направлению процессах. Он усваивается растениями, вовлекается в гумификацию, частично вымывается или фиксируется, а также подвергается нитрификации. Нитрат-ион частично вымывается, активно поглощается растениями и частично подвергается денитрификации, замыкая тем самым биогеохимический цикл азота.

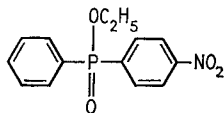
Соединения фосфора

Структура внешней электронной оболочки атома фосфора записывается формулой $3s^23p^3$; в соответствии с такой структурой для фосфора наиболее характерны степени окисления — 3 (например, фосфин PH_3), +3 (например, PCl_3) и +5 (ортофосфорная кислота H_3PO_4). Несмотря на исключительно большое разнообразие минеральных и органических соединений фосфора, в природе в виде минералов встречаются практически только производные ортофосфорной кислоты — ортофосфаты. Причем около 95% всех природных фосфатов — это фосфаты кальция. В живых организмах и продуктах их разложения важную роль играют сложные эфиры фосфорной кислоты (фосфолипиды, инозитофосфаты и др.), некоторые фосфорорганические соединения со связью $\text{P}-\text{C}$.

В почву и другие компоненты биосферы фосфор поступает и техногенным путем; например в результате применения инсектицидов. Широко известен инсектицид хлорофос:

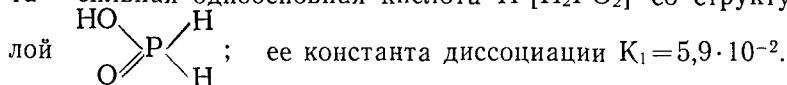


применяется за рубежом препарат EPN:

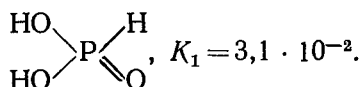


Большие количества фосфорных соединений входят в состав моющих средств, используемых для хозяйственных нужд. Стиральные порошки могут содержать 10—12% пирофосфата калия или от 4—5% до 40—50% триполифосфата натрия и некоторые другие компоненты. Вместе с бытовыми и промышленными стоками эти вещества попадают в почвы и природные воды, часто приводя к эвтрофикации водоемов.

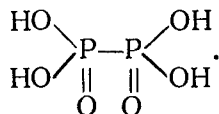
Фосфор образует различные кислоты. Фосфорноватистая кислота — сильная одноосновная кислота $\text{H}[\text{H}_2\text{PO}_2]$ со структурной формулой



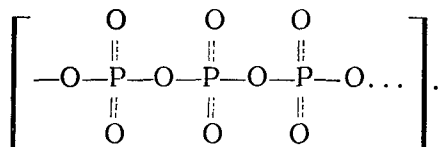
Фосфористая кислота $\text{H}_2[\text{HPO}_3]$ — двухосновная, ее структурная формула



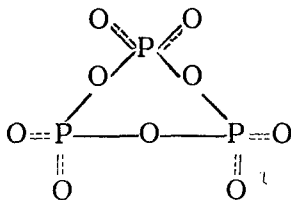
Фосфорноватая кислота $\text{H}_4[\text{P}_2\text{O}_6]$ — четырехосновная, $K_1 = 6,3 \times 10^{-3}$. Особенность этой кислоты в образовании связи между двумя атомами фосфора:



Для фосфора характерно также образование конденсированных фосфорных кислот. Если ортофосфорная кислота и соответствующие фосфаты построены из изолированных тетраэдров PO_4 , то в конденсированных кислотах (и фосфатах) тетраэдры PO_4 объединены в фосфатные комплексы, содержащие от двух до десятков тысяч атомов P. Соединение тетраэдров PO_4 осуществляется через общие кислородные атомы в вершинах тетраэдров; образуется цепь $-\text{PO}_3-\text{O}-\text{PO}_3-\dots$. Линейные цепи относят к группе полифосфорных кислот; в метафосфорных кислотах тетраэдры PO_4 образуют замкнутые кольца. Общую схему строения полифосфатов можно выразить формулой:



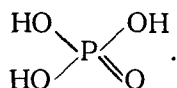
Анион триметафосфата выглядит так:



При химических исследованиях почв из числа полифосфорных кислот широко используется пирофосфорная кислота $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и ее соль — пирофосфат натрия $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. В частности, пирофосфат натрия применяют для извлечения из почвы гумусовых кислот. Константы диссоциации пирофосфорной кислоты равны:

$$K_1 = 1,2 \cdot 10^{-1}; \quad K_2 = 7,9 \cdot 10^{-3}; \quad K_3 = 2,0 \cdot 10^{-7} \quad \text{и} \quad K_4 = 4,8 \cdot 10^{-10}.$$

Важнейшую роль в почвенных процессах играют соли и эфиры ортофосфорной кислоты H_3PO_4 :



Ортофосфорная кислота достаточно сильная, ее диссоциация характеризуется следующими константами ионизации:

$$K_1 = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7,1 \cdot 10^{-3}, \quad pK_1 = 2,15;$$

$$K_2 = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6,2 \cdot 10^{-8}, \quad pK_2 = 7,21;$$

$$K_3 = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 5,0 \cdot 10^{-13}, \quad pK_3 = 12,30.$$

При обычной для почв реакции среды в почвенных растворах преобладают монозамещенные фосфат-ионы $H_2PO_4^-$.

Ортофосфорная кислота образует различной степени замещенности соли с катионами NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} и другими.

Однозамещенные, например NaH_2PO_4 , двузамещенные Na_2HPO_4 , и трехзамещенные Na_3PO_4 ортофосфаты щелочных металлов и аммония хорошо растворимы в воде и в результате гидролиза создают щелочную реакцию раствора. Величина pH 1%-ного раствора Na_2HPO_4 равна 8,9, а раствора Na_3PO_4 — около 12,0. Растворы NaH_2PO_4 имеют слабокислую реакцию.

В воде растворим также однозамещенный ортофосфат кальция $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$; при комнатной температуре его насыщенный раствор содержит 1,8 г безводного вещества в 100 г воды.

Двузамещенный ортофосфат $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ растворяется в значительно меньших количествах; его растворимость не превышает 0,02 г на 100 г воды. Трехзамещенные фосфаты двух- и трехвалентных катионов очень трудно растворимы.

Большая часть природных фосфатов представлена ортофосфатами, преимущественно кальциевыми. Кроме фосфатов кальция существенное значение имеют фосфаты алюминия и железа.

Формулы важнейших ортофосфатов и их произведения растворимости ($pK_{пр} = -\lg K_{пр}$) приведены в табл. 72.

Таблица 72

Некоторые ортофосфаты, встречающиеся в почвах (по Гинзбург, 1981)

Вещество	Формула	Произведение растворимости $pK_{пр} = -\lg K_{пр}$, при 25°C
Дикальцийфосфат	$CaHPO_4$	$pK = pCa + pHPO_4 = 6,66$
Трикальцийфосфат-уитлокит	$\beta-Ca_3(PO_4)_2$	$pK = 3pCa + 2pPO_4 = 33,21$
Октокальцийфосфат	$Ca_8(PO_4)_3H \cdot 3H_2O$	$pK = 4pCa + pH + 3pPO_4 = 146,9$
Гидроксилapatит	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	$pK = 10pCa + 6pPO_4 + 2pOH = 113,7$
Фторapatит	$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	$pK = 10pCa + 6pPO_4 + 2pF = 18,4$
Варисцит	$AlPO_4 \cdot 2H_2O$	$pK = pAl + 2pOH + pH_2PO_4 = 30,5$
Штрентит	$FePO_4 \cdot 2H_2O$	$pK = pFe + 2pOH + pH_2PO_4 = 35,0$

Кроме указанных в табл. 72 встречаются или могут формироваться и другие фосфаты: хлорapatит — $Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$, вевеллит — $Al_6(PO_4)_4(OH)_6 \cdot 5H_2O$, тарнакит — $Al_5(NH_4, K)_3H_6(PO_4)_8 \cdot 18H_2O$, ви-вианит — $Fe_3^{2+}(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ и т. п. В природных образованиях насчитывается только фосфатов кальция около 60 разновидностей.

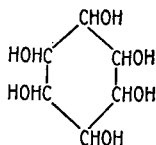
Преобладающая часть неорганических фосфатов в большинстве почв представлена минералами апатитовой группы. Кроме них распро-

странены минералы группы плюмбогуммита — $\text{PbAl}_3\text{H}(\text{OH})_6(\text{PO}_4)_2$, вивианита и вевеллита. В некоторых почвах до 10—50% минерального фосфора может быть представлено плюмбогуммитовыми минералами.

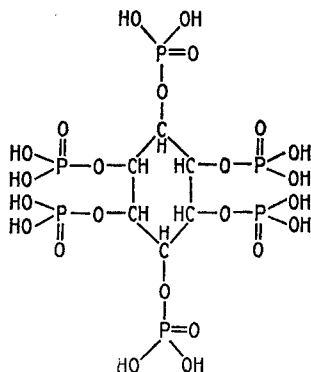
Вивианит является важным и характеристическим минералом заболоченных почв. Его характерная особенность заключается в том, что в заболоченных почвах вивианит образует скопления, придавая целому горизонту белесоватую окраску. При соприкосновении с кислородом воздуха вивианит окисляется и приобретает голубую или синюю окраску. Такую окраску приобретают и образцы почвенных вивианитовых горизонтов после того, как они были извлечены из разреза и на некоторое время оставлены на воздухе.

В составе органической части почвы фосфор представлен фосфолипидами (около 1% органического фосфора), инозитолфосфатами и нуклеиновыми кислотами (2—3% органического фосфора). Кроме того, идентифицированы фосфопротеины, сахарофосфаты и фосфорилированные карбоновые кислоты. Значительная часть фосфора входит в состав гуминовых кислот и фульвокислот.

Во многих почвах до 60% органического фосфора представлено инозитолфосфатами. Инозит, или циклогексангексол, представляет собой насыщенный шестиатомный спирт $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Его строение можно отобразить формулой:



Шесть молекул ортофосфорной кислоты могут присоединиться к инозиту с помощью эфирных связей. Образуется 12-основная инозитгексафосфорная кислота:



При неполном фосфорилировании возникают пента-, тетра-, три-, ди- и моноинозитфосфаты.

Кроме фосфолипидов и инозитфосфатов в составе органического вещества почв существенную роль играет фосфор гумусовых веществ. В составе гуминовых кислот может находиться от 2—3 до 50—80% всего органического фосфора почвы. Содержание Р в гуминовых кислотах колеблется от 0,03—0,05 до 0,3—0,5%. Часть этого фосфора также представлена инозитолфосфатами; кроме того, присутствуют фосфолипиды и фрагменты нуклеиновых кислот.

Ортофосфаты могут быть связаны с органическими веществами и через катионные мостики — Fe, Al, Ca. Наиболее вероятна такая форма связи для гуминовых кислот и фульвокислот.

Главным источником соединений фосфора для почв служат почвообразующие породы. Некоторая часть фосфора поступает в почвы с атмосферными осадками, с космической и атмосферной пылью. Значительное количество фосфора вносится в почвы с органическими и минеральными удобрениями.

Соединения фосфора в почвах подвергаются различным превращениям. Из них наибольшее значение для генезиса и плодородия почв имеют *минерализация* органических соединений фосфора, *изменение подвижности* фосфорных соединений, *иммобилизация* фосфора и *фиксация фосфатов*.

Минерализацией называют превращение органических соединений фосфора в минеральные в результате деятельности микрофлоры. Под действием различных ферментов, например фитаз, от органических фосфорсодержащих соединений отщепляются остатки ортофосфорной кислоты. Дальнейшая судьба их зависит от таких свойств почвы, как реакция почвенного раствора и обогащенность почвы полуторными окислами и кальцием.

На долю органических соединений фосфора в почвах приходится от 10—20 до 70—80% всех запасов фосфора (табл. 73). Поэтому органические соединения служат важным резервом обеспечения растений фосфором.

Таблица 73

Соотношение органических и минеральных фосфатов
в гумусных горизонтах различных почв,
мг $P_2O_5/100$ г почвы (по Гинзбург, 1981)

Почвы	Валовой фосфор	Органический фосфор	Органический P, в % от валового
Дерново-подзолистые супесчаные и легкосуглинистые	105	27	25,7
Дерново-подзолистые суглинистые	117	32	27,4
Серые лесные	148	66	44,6
Черноземы выщелоченные	198	142	71,7
Черноземы типичные	172	79	45,9
Черноземы южные карбонатные	148	75	50,7
Каштановые	149	34	22,8
Сероземы	146	20	13,7
Субтропические почвы	113	42	37,2

Увеличение подвижности фосфорсодержащих веществ (иногда употребляют термин «мобилизация») — это превращение труднорастворимых соединений в более легкорастворимые или переход их в почвенный раствор. Главный путь увеличения подвижности связан с превращением трикальцийфосфата в ди- или монокальцийфосфат:



Эта реакция идет в присутствии свободных кислот, образующихся, в частности, путем биохимической трансформации почвенных углеводов в органические кислоты.

Иммобилизацией называют превращение неорганических соединений фосфора в органические формы (фосфолипиды, нуклеиновые кислоты) микробных клеток; в результате иммобилизованный фосфор оказывается недоступным для других организмов.

Фиксация фосфора заключается в потере растворимости фосфорсодержащих соединений за счет образования прочных связей с минеральными компонентами почвы.

В растворах ионы PO_4^{3-} преобладают только при сильнощелочной реакции (>12), редко встречающейся в почвах. С другой стороны, недиссоциированные молекулы H_3PO_4 преобладают при $\text{pH} < 1-2$. В более обычном для почв диапазоне pH 2—8 преобладает частица H_2PO_4^- , а при pH от 8 до 11—12 — частица HPO_4^{2-} . Таким образом, в реакциях взаимодействия с минеральными компонентами почвы при характерных для природных почв значениях pH участвуют главным образом частицы H_2PO_4^- . Часть этих фосфатов представлена в почвенном растворе частицами CaHPO_4^0 , $\text{CaH}_2\text{PO}_4^+$, $\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$ и др.

В почвенный раствор фосфат-ионы поступают или в результате минерализации органофосфатов, или за счет удобрений. Если их концентрация повышается, то часть фосфатов фиксируется твердыми фазами. Фактически бывает трудно отличить фиксацию за счет образования труднорастворимых конкретных минералов от фиксации за счет хемосорбции. Хемосорбция осуществляется вследствие взаимодействия фосфат-ионов с атомами Al , Fe или Ca на поверхности твердых фаз. Те же типы реакций характерны и при формировании нерастворимых осадков, образование которых зависит главным образом от концентрации в почвенном растворе ионов Fe^{3+} , Fe^{2+} , Al^{3+} и Ca^{2+} , от величины pH и тех соединений железа и алюминия в твердых фазах, в равновесии с которым находятся ионы почвенного раствора. В кислых почвах, для которых характерна высокая концентрация железа и алюминия, могут преобладать штрэнгит $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и варисцит $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; в кислых почвах фосфаты активно адсорбируются монтмориллонитом. При высоких значениях pH концентрация фосфатов в растворе контролируется ионами Ca^{2+} и тогда в твердой фазе фосфаты соответственно представлены гидроксилapatитом $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

Адсорбция фосфатов почвами

Почвы обладают способностью поглощать не только катионы, но и анионы. Этот процесс может идти по типу ионного обмена, но для фосфатов чаще наблюдается химическое поглощение (по К. К. Гедройцу) и хемосорбция.

Адсорбционными уравнениями Фрейндлиха и Лэнгмюра можно описать не только физическую адсорбцию, но при определенных условиях и переход вещества из раствора в осадок вследствие образования труднорастворимых соединений. Если понимать под адсорбцией фосфатов их переход из раствора в твердые фазы почвы, то этот процесс экспериментально описывается уравнением Лэнгмюра, независимо от механизма реакции (физическая адсорбция, хемосорбция, осаждение).

В простейшем случае изотермы адсорбции фосфат-ионов удовлетворительно согласуются с уравнением Лэнгмюра:

$$X = KX_m C / (1 + KC),$$

где X — количество адсорбированных фосфат-ионов (обычно выражают в мкг $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{г}$ почвы), K — константа адсорбции, X_m — максимальная адсорбционная способность почвы (для монослоя), C — рав-

новесная концентрация (активность) фосфат-ионов. Соответствующая изотерма адсорбции показана на рис. 62, 1. Если почва или ее компоненты обладают очень высокой способностью связывать фосфат-ионы, то в этом случае изотерма может быть отнесена к *H*-типу по Джайлсу. Изотермы этого типа наблюдаются, например, при адсорбции фосфатов гетитом (рис. 62, 3).

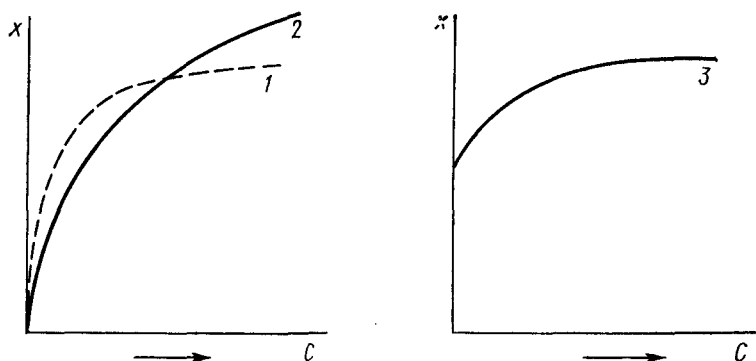
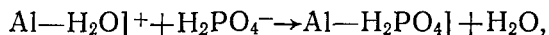


Рис. 62. Изотермы адсорбции фосфат-ионов; 1 — по одночленному уравнению Лэнгмюра, 2 — по двучленному уравнению адсорбции, 3 — изотерма адсорбции фосфат-ионов гетитом FeOOH (*H*-тип адсорбции)

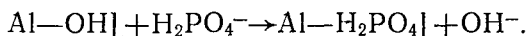
Часто встречаются почвы, адсорбцию фосфатов которыми не удастся описать простым уравнением Лэнгмюра. Это происходит потому, что фосфат-ионы удерживаются адсорбционными местами различных родов. Если, например, почва содержит два рода адсорбционных мест, резко различающихся по прочности связи с фосфат-ионами, то в этом случае адсорбцию H_2PO_4^- можно описать с помощью двучленного уравнения Лэнгмюра:

$$X = K_1 X_{m_1} C / (1 + K_1 C) + K_2 X_{m_2} C / (1 + K_2 C).$$

В этом уравнении индексы 1 и 2 характеризуют адсорбционные места 1-го и 2-го родов. Адсорбция фосфатов на первом участке изотермы может быть обусловлена их обменом на молекулы воды, удерживаемой координационными связями:



или на гидроксильные группы:

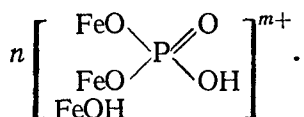


Допускается также возможность обмена на ранее адсорбированные почвой остатки ортокремниевой кислоты.

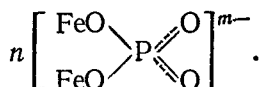
На втором участке изотермы дополнительное поглощение фосфатов объясняется появлением новых адсорбционных центров за счет частичного разрушения гидроксидов алюминия или алюмосиликатов под влиянием высокой концентрации фосфатов в растворе. Изотерма двухступенчатой адсорбции фосфатов показана на рис. 62, 2.

Адсорбция фосфатов хорошо выражена на аморфных гидроксидах и природных аллофанах, на минералах группы гидроксидов алюминия (гибсит), группы оксидов железа (гетит, гематит, лепидокрокит и др.), на слоистых алюмосиликатах.

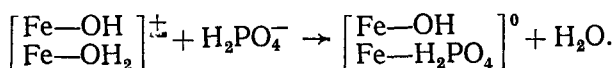
Образующиеся на поверхности гетита хемосорбционные комплексы имеют различный заряд. В кислой среде происходит протонирование и суммарный заряд имеет положительный знак:



В слабощелочной и щелочной среде комплексы диссоциируют:



При замещении координированных молекул воды положительный заряд частицы гетита уменьшается:



Если же фосфат-ион H_2PO_4^- вытесняет гидроксильную группу OH^- , то заряд частицы не меняется.

Аналогично протекает реакция на поверхности гидроксида алюминия.

Адсорбция фосфатов гематитом $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ осуществляется, наиболее вероятно, или за счет пленок гетита, обволакивающих кристаллы гематита, или за счет внешних OH -групп, образующихся в реальных почвенных условиях на поверхности кристаллов.

Каолинит и другие слоистые алюмосиликаты адсорбируют фосфат-ионы на сколах кристаллов. На каолините один адсорбированный фосфат-ион занимает площадь $0,28\text{—}0,41 \text{ нм}^2$, тогда как группы $\text{Al}(\text{OH})\text{H}_2\text{O}$ занимают около $0,33 \text{ нм}^2$. Это позволяет предполагать, что каждый фосфат-ион связан с поверхностным атомом Al .

В случае монтмориллонита возможно вхождение фосфат-иона в межпакетное пространство с образованием труднорастворимых соединений типа $\text{AlPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Высокой сорбционной способностью по отношению к фосфатам обладает кальцит CaCO_3 , на поверхности которого при хемосорбции образуются сначала аморфные фосфаты кальция, переходящие затем в кристаллические формы. При низкой концентрации фосфора в растворе на поверхности кальцита формируется преимущественно гидроксиллапатит, при высокой — октокальцийфосфат.

Многообразие видов взаимодействия фосфат-ионов с твердыми фазами почвы не позволяет оценить фосфатное состояние почвы только одним или двумя показателями. С этой целью обычно прибегают к групповой характеристике почвенных фосфатов. В наиболее общей форме различают: 1) фосфаты почвенного раствора — наиболее доступные растениям и легко мигрирующие в почвенном профиле; 2) фосфаты твердых фаз — частично способные переходить в раствор; это адсорбированные фосфаты и некоторые ортофосфаты кальция и других металлов; практически нерастворимые фосфаты, окклюзированные минералами группы гидроксидов, карбонатами, гипсом и т. п.

Были предложены и используются различные методы определения групп минеральных соединений фосфора в почвах; все они основаны на различной растворимости фосфатов в растворах кислот и щелочей.

Фракционный состав фосфатов в почвах

Фракция	Растворитель	Предполагаемые формы соединений
Фосфаты кальция (Ca—P _I), (1)	1% (NH ₄) ₂ SO ₄ + + 0,25% (NH ₄) ₂ MoO ₄ ; pH 4,8	Фосфаты щелочных металлов и аммония, кислые и свежеосажден- ные фосфаты (Ca(Mg); Fe ²⁺ —P (типа вивианита) — частично
Фосфаты кальция (Ca—P _{II}), (2)	CH ₃ COOH + + CH ₃ COONH ₄ + + 0,25% (NH ₄) ₂ MoO ₄ ; pH 4,2	Разноосновные фосфаты Ca(Mg) (преимущественно вторично обра- зованные типа ди-, три-, окто- кальцийфосфатов и др.); часть фракции Ca—P _I , переосажденной из предыдущей вытяжки (имеет место только на карбонатных почвах) Fe ²⁺ —P (типа вивиани- та) — значительно.
Фосфаты алюминия (Al—P), (3)	0,5 н. NH ₄ F, pH 8,5	AlPO ₄ (типа варисцита, вевел- лита и др.), часть органического фосфора
Фосфаты железа (Fe—P) (4)	0,1 н. NaOH	FePO ₄ (типа штрэнгита, дюф- френита и др.); часть фракции Al—P, переосажденной из преды- дущей вытяжки (имеет место только на сильно ожеженных почвах — красноземы, желтоземы и др.); органофосфаты — значи- тельно
Фосфаты кальция (Ca—P _{III}) (5)	0,5 н. H ₂ SO ₄	Высокоосновные фосфаты каль- ция типа апатита (природные и вторично образованные)
Фосфор в остатке почвы	—	Фосфаты неветрившихся ми- нералов материнской породы, трудногидролизуемые фосфоргу- мусовые комплексы

В табл. 74 приведена схема выделения различных форм соединений фосфора по К. Е. Гинзбург и Л. С. Лебедевой, иллюстрирующая принцип разделения фосфатов на группы и характер используемых экстрагентов.

Фосфатный потенциал и потенциальная буферная способность почв по отношению к фосфатам

Для оценки доступности фосфатов растениям и их способности мигрировать в почвенном профиле важное значение имеет понятие подвижности элементов или их соединений в почвах.

По Л. А. Воробьевой, *подвижностью химических элементов* в почвах называют их способность переходить из твердых фаз почвы в почвенные растворы. Подвижность характеризуется интенсивными и экстенсивными показателями. Интенсивными показателями вообще называют такие показатели, которые не зависят от массы; к ним относятся температура, окислительно-восстановительный потенциал, концентрация раствора, активности соединений и т. д. Экстенсивные показатели зависят от массы; это — количество тепла в системе, количество вещества и т. д.

Интенсивным показателем подвижности химического элемента или соединения, в том числе фосфатов, служит концентрация или ак-

тивность фосфат-иона в почвенном растворе или в близкой по составу вытяжке из почв.

Экстенсивным показателем в этом случае является содержание тех соединений в твердой фазе почвы, которые обеспечивают данный уровень интенсивного показателя (т. е. концентрацию элемента в почвенном растворе).

В качестве интенсивного показателя используется также изменение свободной энергии Гиббса или химический потенциал компонента: $\mu = \mu^0 + RT \ln a_i$. Это позволяет выразить подвижность как работу, которую надо затратить, чтобы изменить концентрацию (активность) компонента почвенного раствора на единицу.

Для фосфатов в качестве интенсивного показателя подвижности используют величину $a_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$. Однако эта величина не очень удобна,

поскольку она зависит от разбавления и концентрации различных катионов в почвенном растворе. Поэтому Р. Скофилд предложил использовать химический потенциал монокальцийфосфата в равновесной жидкой фазе почвы для оценки возможности перехода фосфата из твердых фаз почвы в почвенный раствор. Эта величина была названа *фосфатным потенциалом*.

Формально фосфатный потенциал можно выразить как произведение растворимости монокальцийфосфата:

$$\text{ПР}_{\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2} = a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}^2$$

Извлекая квадратный корень и логарифмируя, получим:

$$\sqrt{\text{ПР}_{\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2}} = a_{\text{Ca}^{2+}}^{1/2} \cdot a_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$$

и

$$\lg \sqrt{\text{ПР}_{\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2}} = 0,5 \lg a_{\text{Ca}^{2+}} + \lg a_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$$

Если обозначить $-\lg a_{\text{Ca}^{2+}} = p\text{Ca}$, а $-\lg a_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = p\text{H}_2\text{PO}_4$, то правую часть уравнения можно преобразовать и записать в следующей форме:

$$0,5p\text{Ca} + p\text{H}_2\text{PO}_4$$

Это выражение и называют фосфатным потенциалом. Таким образом, фосфатный потенциал формально равен отрицательному логарифму квадратного корня из произведения растворимости $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

Фосфатный потенциал выведен и применим только для гетерогенной системы твердые фазы почвы—почвенный раствор. Характеризовать с его помощью гомогенные растворы нельзя. Фосфатный потенциал гетерогенной почвенной среды—это показатель, качественно характеризующий способность почвенных фосфатов переходить в почвенный раствор. Если найденная величина $0,5 p\text{Ca} + p\text{H}_2\text{PO}_4$ соответствует значению $\sqrt{\text{ПР}_{\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2}}$, это означает, что в раствор переходит преимущественно монокальцийфосфат. В тех случаях, когда $0,5 p\text{Ca} + p\text{H}_2\text{PO}_4 > -\lg \sqrt{\text{ПР}_{\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2}}$, концентрация фосфат-ионов в растворе контролируется более труднорастворимыми соединениями, чем $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, и наоборот.

Чем выше фосфатный потенциал, тем труднее переходит фосфор в почвенный раствор, тем менее благоприятные условия создаются для питания растений фосфором.

Вместе с тем фосфатный потенциал не позволяет оценивать абсолютное содержание фосфора в растворе. Исходя из $\text{PP}_{\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2}$, можно записать:

$$a_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = \sqrt{\frac{\text{PP}_{\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2}}{a_{\text{Ca}^{2+}}}},$$

и, следовательно, если фосфаты почвенного раствора находятся в равновесии с осадком $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, то согласно последнему уравнению активность (и концентрация) фосфат-ионов в растворе будет уменьшаться по мере увеличения концентрации кальция.

Используя изложенный принцип, можно экспериментально найти форму соединений фосфора в твердых фазах почвы, которая регулирует концентрацию фосфат-ионов в почвенном растворе. Для этого необходимо построить диаграммы растворимости предполагаемых соединений фосфора в координатах $\text{pH}_2\text{PO}_4 - \text{pH}$.

Рассмотрим в качестве примера гидроксилapatит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Его произведение растворимости можно записать в следующей форме: $\text{pPP} = 10\text{pCa} + 6\text{pPO}_4 + 2\text{pOH} = 113,7$.

Чтобы величину pPO_4 выразить через pH_2PO_4 , используем константы диссоциации H_3PO_4 :

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \text{ или } \text{pHPO}_4 = \text{pH}_2\text{PO}_4 - \text{pH} + \text{p}K_2$$

и

$$K_3 = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} \text{ или } \text{pPO}_4 = \text{pHPO}_4 - \text{pH} + \text{p}K_3.$$

Объединяя эти уравнения, получим:

$$\text{pPO}_4 = \text{pH}_2\text{PO}_4 - \text{pH} + \text{p}K_2 - \text{pH} + \text{p}K_3 = \text{pH}_2\text{PO}_4 - 2\text{pH} + \text{p}K_2 + \text{p}K_3.$$

Так как $\text{p}K_2 = 7,21$, а $\text{p}K_3 = 12,0$, то $\text{pPO}_4 = \text{pH}_2\text{PO}_4 - 2\text{pH} + 7,2 + 12,0 = \text{pH}_2\text{PO}_4 - 2\text{pH} + 19,2$.

Подставив это выражение в формулу для pPP , получим:

$$\text{pPP} = 10\text{pCa} + 6(\text{pH}_2\text{PO}_4 - 2\text{pH} + 19,2) + 2\text{pOH}.$$

$$\text{Но } 2\text{pOH} = 2(14 - \text{pH}) = 28 - 2\text{pH}.$$

Тогда

$$\text{pPP} = 10\text{pCa} + 6\text{pH}_2\text{PO}_4 - 12\text{pH} + 115,2 + 28 - 2\text{pH}.$$

Если исследуется вытяжка из почвы, приготовленная на 0,01 М растворе CaCl_2 , то $\text{pCa} = 2$, и тогда получим в окончательной форме:

$$\text{pPP} = 113,7 = 20 + 6\text{pH}_2\text{PO}_4 - 14\text{pH} + 143,2 \text{ и } \text{pH}_2\text{PO}_4 = 7/3\text{pH} - 8,25.$$

Последним уравнением можно уже воспользоваться для решения поставленной задачи. Если концентрация H_2PO_4^- в 0,01 М CaCl_2 вытяжке подчиняется этому уравнению, то с высокой степенью надежности можно считать гидроксилapatит тем минералом твердой фазы почвы, который регулирует концентрацию фосфора в почвенном растворе или вытяжке. Если концентрация будет выше расчетной, то в твердой фазе присутствуют более легкорастворимые, чем гидроксилapatит, соединения фосфора, и наоборот. Построив кривые зависимости $\text{pH}_2\text{PO}_4 - \text{pH}$ для всех важнейших фосфатов можно определить тип минерала твердой фазы, если известна концентрация H_2PO_4^- и pH раствора.

Для построения диаграмм растворимости фосфатов пользуются следующими уравнениями (по Линдсею и Морено):

варисцит	$pH_2PO_4 = 10,7 - pH,$
штрэнгит	$pH_2PO_4 = 10,9 - pH,$
октокальцийфосфат	$pH_2PO_4 = 5/3 \text{ } pH - 6,24,$
фторапатит	$pH_2PO_4 = 2pH - 4,12.$

Этим методом, в частности, было установлено, что концентрация фосфатов в почвенных растворах черноземов обусловлена растворением октокальцийфосфата и гидроксилапатита.

Способность почвенных фосфатов переходить в раствор, их подвижность является только статической или мгновенной характеристикой обеспеченности растений фосфором. Потребляя фосфор, растения уменьшают его концентрацию в почвенном растворе. Уменьшение концентрации происходит и при промывании почв дождевыми осадками. Поэтому характеристика фосфатного состояния почв будет неполной, если не оценить способность почвы поддерживать концентрацию фосфатов в почвенном растворе на постоянном уровне. Эта способность зависит от фактора емкости, т. е. запаса растворимых фосфатов в твердых фазах почвы, и от кинетических параметров — скорости растворения фосфорсодержащих минералов почвы.

Способность почвы поддерживать концентрацию фосфатов на постоянном уровне С. М. Драчев еще в 1928 г. назвал фосфатной буферной способностью почв.

В 1964 г. П. Бекетт и Р. Уайт ввели понятие *потенциальной буферной способности почв по отношению к фосфатам* ПБС^Р (Potential buffering capacity of a soil for phosphate — PBC). Величину ПБС^Р находят обычно одновременно с фосфатным потенциалом.

Способ нахождения ПБС^Р заключается в следующем. Несколько навесок почвы заливают растворами 0,01 М CaCl₂, содержащими различные количества Ca(H₂PO₄)₂. Суспензии взбалтывают и через определенное время фильтруют. В фильтрате определяют концентрацию H₂PO₄⁻ и pH. Если добавляемый к почве раствор CaCl₂ вовсе не содержал фосфатов, то концентрация H₂PO₄⁻ в фильтрате показывает растворимость почвенных фосфатов; это позволяет рассчитать величину — ΔР, т. е. количество фосфора, вытесненного из почвы 0,01 М раствором CaCl₂.

Если же в исходном растворе концентрация фосфатов была велика, то при соприкосновении с почвой часть H₂PO₄⁻ перейдет в твердые фазы почвы (сорбция или образование труднорастворимых соединений). Количество поглощенного почвой фосфора +ΔР можно рассчитать по изменению концентрации H₂PO₄⁻ в растворе до и после его взаимодействия с почвой.

По результатам анализов строят график в координатах ±ΔР — $a_{H_2PO_4^-}$ (рис. 63). Этот график, в зависимости от свойств почвы и

ее сельскохозяйственного использования, может быть различным: прямолинейным или криволинейным, но во всех случаях он позволяет найти три важнейшие характеристики фосфатного состояния почв. Во-первых, это общее количество лабильных фосфатов, способных перейти в 0,01 М раствор CaCl₂; это количество фосфатов обозначают символом Q и находят по величине отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат. Это фактор емкости. Во-вторых, находят величину I_с, или активность H₂PO₄⁻, в точке пересечения графика с осью абсцисс. Вели-

чина I_e может быть выражена в виде $a_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$ или в форме фосфатного потенциала. Особенность этого показателя заключается в том, что раствор с $a_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = I_e$ можно рассматривать как равновесный по отношению к почвенным фосфатам. Из такого раствора почва не поглощает фосфат-ионы, но и фосфаты почвы в такой раствор не переходят. Это позволяет считать, что нативный почвенный раствор характеризуется той же величиной $a_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$, или фосфатного потенциала. Рассмотренный прием нахождения I_e , или фактора интенсивности, имеет и более общее значение, поскольку путем подбора растворов, состав которых не меняется после взаимодействия с почвой, можно определить истинный состав почвенных растворов без их выделения из почвы.

В-третьих, по зависимости $\pm \Delta P - a_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$ находят потенциальную буферную способность почв по отношению к фосфору:

$$\text{ПБС}^P = \left(\frac{dQ}{dI} \right)_I, \text{ или } \text{ПБС}^P = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta I} \right)_{I_1 \rightarrow I_2}.$$

Если зависимость $\pm \Delta P - a_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$ прямолинейна, то обе формулы дают одинаковое значение, равное отношению Q/I_e (рис. 63). При криволинейной зависимости величина буферности зависит от $a_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$ в

равновесном растворе и характеризует почву только при одном значении фактора интенсивности I или в ограниченном интервале от I_1 до I_2 .

Смысл потенциальной буферной способности ПБС^P заключается в следующем: если часть фосфора из почвенного раствора будет удалена вследствие его потребления растениями или по иным причинам, то твердые фазы почвы восполнят эту потерю; это отражается величиной $-\Delta P$. При внесении фосфора извне, например с удобрениями, твердые фазы почвы частично или полностью поглощают этот избыток; это отражается величиной $+\Delta P$. Чем больше отношение $\pm \Delta P/I$, или Q/I , тем более активны твердые фазы в регулировании состава почвенного раствора. Чем выше $\text{ПБС}^P = dQ/dI$, тем выше буферность почвы, тем более постоянна активность фосфат-ионов в почвенном растворе.

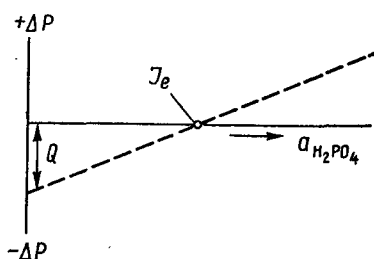


Рис. 63. Определение потенциальной буферной способности почв по отношению к фосфатам по методу Бекетта

Соединения серы

Сера в почвах представлена как органическими, так и неорганическими соединениями. Соотношение их зависит от типа почвы и от глубины залегания исследуемого генетического горизонта. Встречается в почвах и элементарная сера; она может быть продуктом трансформации серосодержащих соединений или унаследована от материнской породы.

В верхних горизонтах незасоленных почв содержание серы колеблется от 0,01—0,02% до 0,2—0,4%. Наименьшая концентрация и запасы серы свойственны малогумусным песчаным и супесчаным почвам. Наибольшее содержание и запасы характерны для торфянистых почв

и торфяников (табл. 75). В верхних гумусовых горизонтах на долю органических соединений приходится до 70—80% всех запасов серы. Доля минеральных соединений серы нарастает по мере уменьшения запасов гумуса, повышения минерализации почвенно-грунтовых вод и накопления в почвах карбонатов и гипса.

Первая, важная, группа соединений серы — производные оксидов. Диоксид SO_2 и триоксид SO_3 серы легко растворяются в воде;

Таблица 75-

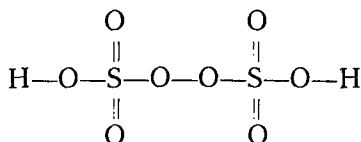
Содержание и запасы различных форм соединений серы в почвах СССР (по Айдиняну)

Почва	Слой 0—20 см		Запасы, кг/га		
	валовое содержание, %	органическая S, % от валового	слой 0—20 см		слой 0—100 см
			всего	органической	всего
Слабоподзолистая супесчаная	0,015	78,3	405	317	945
Дерново-подзолистая	0,028	74,7	756	566	1620
Торфяно-подзолисто-глебовая	0,242	84,0	2554	2145	4109
Торфяник	0,356	80,9	2848	2304	9296
Темно-серая лесная	0,041	81,8	1107	908	2511
Чернозем типичный мощный	0,058	77,6	1506	1170	5148
Аллювиальная луговая	0,030	82,3	780	641	1404
Краснозем	0,050	89,5	1107	990	2565
Желтозем	0,031	86,2	706	608	2142

раствор SO_2 в воде частично дает сернистую кислоту H_2SO_3 ; триоксид — серную кислоту H_2SO_4 .

Сернистая кислота — двуосновная с константами ионизации $K_1 = 1,4 \cdot 10^{-2}$ и $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$; соответственно она образует два ряда солей: средние — сульфиты, кислые — гидросульфиты. Сернистая кислота, сульфиты и гидросульфиты достаточно сильные восстановители, окисляются кислородом воздуха до серной кислоты или сульфатов и в почвах не накапливаются.

Сульфиты и гидросульфиты, так же как и дитиониты (соли дитионистой кислоты — $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$), широко используют в почвенном анализе. Так, дитионит натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ используется для извлечения из почв несиликатных соединений железа по методу Мера—Джексона. Сульфиты употребляют для связывания растворенного кислорода при фотографическом определении некоторых микроэлементов, а также для ингибирования реакции окисления гумусовых кислот в процессе их выделения из почвы. В химическом анализе (например, при определении Mn) используют также персульфаты, соли пероксодисерной кислоты:



В молекуле этой кислоты два атома кислорода связаны ковалентной связью, образуя характерную для пероксидов цепочку. Персульфаты, как и пероксиды, очень сильные окислители. Нормальный окислительный потенциал в реакции $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$ равен +2,0 В.

Вторая группа соединений серы — это сероводородная кислота H_2S и ее соли. Сероводородная кислота относится к слабым кислотам;

константы ее ионизации равны: $K_1 = 1,0 \cdot 10^{-7}$ и $K_2 = 2,5 \cdot 10^{-13}$. При pH 5—6 в водном растворе сероводородная кислота на 93—99% представлена частицами H_2S и только на 1—7% формой HS^- . При pH 8 соотношение меняется в пользу HS^- ; 85—88% растворенного сероводорода представлено этой формой. При pH 10 в виде H_2S находится только 0,1—0,2% всего растворенного сероводорода.

Сероводород широко применяется в аналитической практике, поскольку многие катионы образуют труднорастворимые сульфиды. В переувлажненных почвах сульфиды железа покрывают почвенные частицы темными пленками; обычная форма — пирит FeS_2 . Растворимость некоторых природных сульфидов приведена в табл. 76.

Таблица 76

Растворимость некоторых природных сульфидов (по Щербина, 1972)

Сульфид	Растворимость, моль/л	Произведение растворимости	Сульфид	Растворимость, моль/л	Произведение растворимости
MnS	$3,7 \cdot 10^{-8}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	Cu_2S	$1,7 \cdot 10^{-16}$	$2,5 \cdot 10^{-48}$
FeS	$6,1 \cdot 10^{-10}$	$3,8 \cdot 10^{-19}$	ZnS	$3,5 \cdot 10^{-12}$	$4,6 \cdot 10^{-24}$
Fe_2S_3	$9,8 \cdot 10^{-19}$	$1,0 \cdot 10^{-83}$	Ag_2S	$3,4 \cdot 10^{-17}$	$1,6 \cdot 10^{-49}$
α -CoS	$8,4 \cdot 10^{-12}$	$4,0 \cdot 10^{-21}$	CdS	$6,0 \cdot 10^{-15}$	$7,9 \cdot 10^{-27}$
β CoS	$4,5 \cdot 10^{-14}$	$2,0 \cdot 10^{-25}$	SnS	$1,0 \cdot 10^{-14}$	$1,0 \cdot 10^{-28}$
α -NiS	$5,5 \cdot 10^{-11}$	$3,1 \cdot 10^{-19}$	HgS	$6,3 \cdot 10^{-27}$	$4 \cdot 10^{-53}$
β -NiS	$1,4 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-24}$	PbS	$3,3 \cdot 10^{-15}$	$2,5 \cdot 10^{-27}$
CuS	$1,8 \cdot 10^{-13}$	$6,3 \cdot 10^{-36}$	Bi_2S_3	$2,7 \cdot 10^{-15}$	$1,6 \cdot 10^{-72}$

Окисление или восстановление соединений серы в почвах осуществляется химическим или биохимическим путями. Нормальные окислительные потенциалы некоторых неорганических серусодержащих пар приведены в табл. 77.

Таблица 77

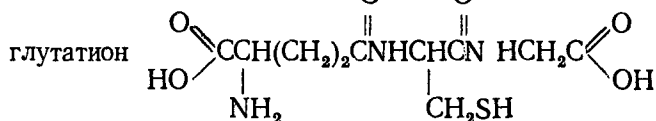
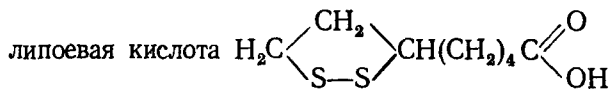
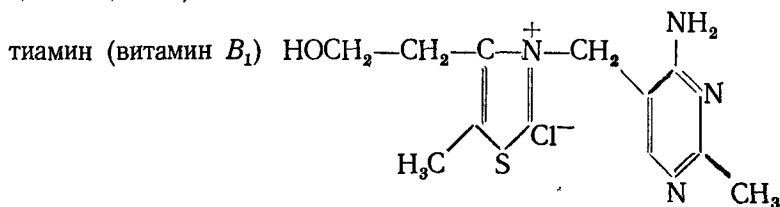
Нормальные окислительные потенциалы серусодержащих систем

Высшая степень окисления	$+ne^-$	Низшая степень окисления	E, В
$S \downarrow$	$+2e^-$	S^{2-}	-0,46
$S \downarrow + 2H^+$	$+2e^-$	$H_2S \uparrow$	+0,14
$S_2O_3 + 6H^+$	$+4e^-$	$2S \downarrow + 3H_2O$	+0,50
$2SO_3^{2-} + 3H_2O$	$+4e^-$	$S_2O_3^{2-} + 6OH^-$	-0,58
$2SO_3^{2-} + 2H_2O$	$+2e^-$	$S_2O_4^{2-} + 4OH^-$	-1,12
$SO_4^{2-} + H_2O$	$+2e^-$	$SO_3^{2-} + 2OH^-$	-0,93
$SO_4^{2-} + 8H^+$	$+6e^-$	$S \downarrow + 4H_2O$	+0,36
$SO_4^{2-} + 4H_2O$	$+6e^-$	$S \downarrow + 8OH^-$	-0,75
$SO_4^{2-} + 10H^+$	$+8e^-$	$H_2S \uparrow + 4H_2O$	+0,31
$SO_4^{2-} + 4H_2O$	$+8e^-$	$S^{2-} + 8OH^-$	-0,68
$S_2O_8^{2-}$	$+2e^-$	$2SO_4^{2-}$	+2,0

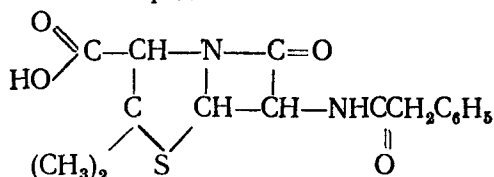
В составе органических веществ сера образует прямые связи с углеродом C—S или взаимодействует через кислородные мостики по типу эфиров.

К числу наиболее важных органических соединений серы с C—S-связями относятся аминокислоты (см. с. 199—200).

В остатках высших растений и микроорганизмов или продуктах их жизнедеятельности содержатся и многие другие органические серусодержащие вещества, в том числе:

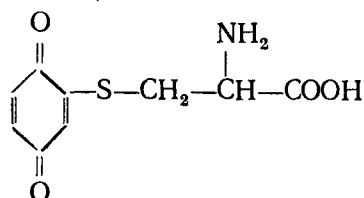


антибиотики пенициллинового ряда:



Известны и многие другие вещества. При микробиологическом разложении, особенно в анаэробных условиях, часть серусодержащих соединений образует летучие продукты; это могут быть метилмеркаптан $\text{CH}_3\text{—SH}$, диметилсульфид $\text{CH}_3\text{—S—CH}_3$ и др.

В почвах предполагается присутствие и сложных форм серусодержащих органических соединений; например, продуктов взаимодействия производных бензохинона и цистеина



и их дальнейшей конденсации.

Наиболее распространенной формой нахождения минеральных соединений серы в почвах являются сульфаты. Общее число устойчивых и распространенных в земной коре минералов группы сульфатов сравнительно невелико. По А. Г. Бетехтину, это объясняется тем, что крупный анион SO_4^{2-} образует прочные кристаллические решетки только в сочетании с крупными двухвалентными катионами Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , тогда как одновалентные катионы щелочных металлов образуют непрочные структуры, легко распадающиеся в воде на ионы. Сравнительно высокая растворимость сульфатов объясняет их накопление преимущественно в почвах аридных регионов. Важнейшие минералы класса сульфатов приведены в табл. 78.

Из минералов класса сульфатов в почвах наиболее распространены гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, полугидрат $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, иногда ангидрит

Минералы класса сульфатов

Название минерала	Формула
Алунит	$KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$
Ангидрит	$CaSO_4$
Англезит	$PbSO_4$
Арканит	K_2SO_4
Астраханит	$Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$
Барит	$BaSO_4$
Беркеит	$Na_2CO_3 \cdot 2Na_2SO_4$
Вантгоффит	$3Na_2SO_4 \cdot MgSO_4$
Гексагидрит	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$
Гипс	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
Глазерит	$Na_2SO_4 \cdot K_2SO_4$
Глауберит	$Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$
Каннит	$KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$
Кизерит	$MgSO_4 \cdot H_2O$
Левеит	$6Na_2SO_4 \cdot 7MgSO_4 \cdot 15H_2O$
Леонит	$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$
Мелантерит	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$
Мирабилит	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$
Полигалит	$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$
Полугидрат	$CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$
Сингенит	$K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$
Тенардит	Na_2SO_4
Халькантит	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$
Целестин	$SrSO_4$
Шёнит	$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$
Эпсомит	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$
Ярозит	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_4$

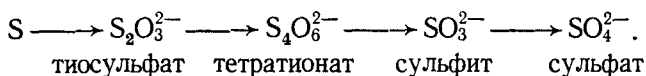
$CaSO_4$. В засоленных почвах встречаются также мирабилит (глауберова соль) — $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ и эпсомит $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Сульфаты могут пропитывать почвенную массу в виде мелкокристаллической порошкообразной присыпки; гипс часто встречается в виде крупных кристаллов и их скоплений (гипсовые «розы»). Кроме того, сульфаты находятся в почве в адсорбированном состоянии, в виде примесей к карбонатам кальция.

Превращения соединений серы в почвах представлены следующими процессами: минерализацией, иммобилизацией, окислением и восстановлением. Под минерализацией понимают превращение органических соединений серы в ее минеральные формы (сульфаты). Минерализация наиболее интенсивно протекает при оптимальной для микроорганизмов влажности и температуре; скорость минерализации зависит от реакции и характера использования почв, примерно так же, как и общая минерализация органического вещества почвы.

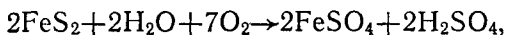
Иммобилизацией называют превращение неорганических соединений серы в органические в результате деятельности микроорганизмов; это процесс — обратный минерализации. Используемая при этом сера сульфатов переходит в восстановленную форму и закрепляется в клетках в виде серусодержащих аминокислот.

Реакции окисления восстановленных соединений серы протекают в почвах достаточно быстро при доступе атмосферного воздуха. Сульфиды и элементарная сера постепенно окисляются даже кислородом воздуха; в аэробных условиях в окислении участвуют различные группы тионовых и серобактерий. Элементарная сера появляется в почве как

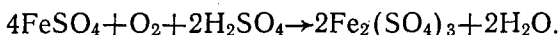
промежуточный продукт окисления сульфидов железа или вносится с химикатами. Ее окисление протекает ступенчато, но конечным продуктом является серная кислота или сульфаты:



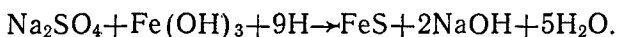
Окисление пирита кислородом воздуха приводит к накоплению серной кислоты:



а с помощью бактерий *Thiobacillus ferrooxidans* сульфат железа (II) окисляется до $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$:

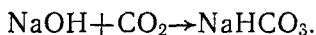


Особый интерес представляют реакции восстановления сульфатов сульфатредуцирующими бактериями. Сульфаты неустойчивы в анаэробных условиях и при достаточном содержании органического вещества восстанавливаются, например анаэробными бактериями рода *Desulfovibrio* так, что происходит подщелачивание среды (при окислении характерно подкисление):



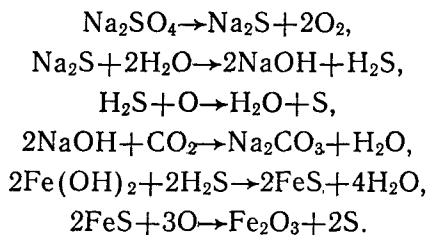
Участвующий в реакции водород отбирается из органических веществ почвы.

Деятельность сульфатредуцирующих бактерий приводит к накоплению в почвах сульфидов железа, придающих почве темную окраску, и соды:



Это один из путей образования в почвах соды, влекущий за собой формирование содовозасоленных почв и солонцов.

В илах, обогащенных органическим веществом, осуществляется цепочка сопряженных реакций:



В результате образуется целая гамма продуктов: сероводород, сульфиды, сода, оксиды железа и др. Одновременно появляются и продукты частичной переработки органического вещества, обладающие высокой физиологической активностью. Так формируются лечебные грязи.

Рассмотренные свойства соединений серы позволяют оценить роль серы в почвообразовании и плодородии почв.

В почвах с непромывным водным режимом и при аэробных условиях сера накапливается или в виде гипса, или в составе легкорастворимых солей. Сульфаты магния и натрия — важнейшие компоненты засоленных почв, отрицательно влияющие на плодородие почв. Такие почвы требуют промывки или других видов мелиорации.

Гипс оказывает положительное влияние при умеренном содержании, предупреждая солончобразование или способствуя мелиорации солонцов. При высоких уровнях накопления гипс образует плотные скопления, резко ухудшая физические свойства почв.

В анаэробных условиях образование H_2S ведет к снижению продуктивности почв. Восстановительные зоны можно рассматривать как геохимические барьеры для железа и многих других металлов, образующих труднорастворимые сульфиды. Сульфатредукция способствует увеличению щелочности и развитию солончобразования.

Вместе с тем сера — необходимый для живых организмов элемент. Она обязательный компонент белков и жизнь без серы невозможна. Поэтому она является обязательным элементом питания растений. Несмотря на это, вопрос о серосодержащих удобрениях изучен недостаточно. Для почв, давно используемых в культуре, особенно почв Средиземноморья, эффективность серных удобрений доказана. В вегетационных опытах было показано, что внесение в почвы гипса увеличивает количество белка в урожае клевера, потребление серы клевером при этом увеличивается в 3—5 раз, а фосфора — в 1,5—2 раза.

Одна из причин малой изученности серосодержащих удобрений связана с тем, что обычные минеральные удобрения содержат большие количества сульфатов; таковы суперфосфат, сульфат аммония, каинит $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, калимаг $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$ и др. Внесение этих удобрений компенсирует недостаток серы.

Другой источник серы — поступление в почву сульфатов и серной кислоты техногенного происхождения с атмосферными осадками. Окислы серы поступают в атмосферу с продуктами сгорания различных видов серосодержащего топлива. Образующаяся в атмосфере H_2SO_4 вместе с атмосферными осадками поступает в почву, вызывая в гумидных районах нежелательное увеличение почвенной кислотности. В северном полушарии с осадками выпадает в среднем 3—15 кг S/га·год. В промышленных районах эта нагрузка возрастает до 100—150 кг S/га·год. Многие исследователи считают, что если ежегодно на 1 га пашни поступает 12 кг S, то этого достаточно для обеспечения потребностей сельскохозяйственных культур.

ГЛАВА 15

МАРГАНЕЦ И ЖЕЛЕЗО В ПОЧВАХ

Марганец и железо занимают соседние места в периодической системе элементов и имеют сходное строение электронных оболочек.

В атомах марганца, железа и в других элементах d -семейства происходит дестройка $3d$ -орбитали, тогда как на внешней $4s$ -оболочке атомов этих элементов находится по два электрона. Оба элемента относятся к переходным металлам, для которых характерны различные степени окисления. У переходных металлов чаще всего встречаются состояния окисления +2 и +3, но возможны и более высокие состояния окисления.

Соединения Fe в почвах представлены практически только наиболее типичными окислительными состояниями: Fe (II) и Fe (III). Для Mn характерны состояния окисления +2 и +4, это — ионная форма Mn^{2+} и оксид MnO_2 . Менее стабилен в почвах Mn^{3+} . Соединения марганца высших степеней окисления +5, +6 и +7 в почвах не встречаются; мanganаты MnO_4^{2-} и перманганаты MnO_4^- образуются или ис-

пользуются при анализе почв. Способность сравнительно легко изменять состояние окисления приводит к тому, что поведение Mn и Fe в почвах в очень большой степени зависит от окислительно-восстановительного режима почвы.

По содержанию в почвах железо занимает среди химических элементов четвертое место после O, Si, Al. Однако оно может уступать место калию (в супесчаных почвах) или кальцию (в карбонатных почвах и черноземах). Высокое накопление в почвах углерода в виде карбонатов или органических веществ также может изменить порядок расположения элементов.

Среднее содержание Mn в метровом слое почвы колеблется от 0,01—0,02% до 0,15—0,20% (реже до 0,3%), и оно близко к содержанию P, Si, Ti.

Содержание Fe и Mn в почвах, их распределение по почвенному профилю и в пределах одного горизонта отражают направление и особенности почвообразовательного процесса. Минимальное содержание Fe, около 0,5%, свойственно торфяным и песчаным почвам. В серых лесных почвах и черноземах железа содержится до 3—4%, в бурых лесных почвах оно повышается до 6, а в красномземе его среднее содержание в метровом слое достигает 11—12%.

Известны различные типы распределения соединений Fe и Mn в почвенном профиле. В черноземах и близких к ним почвах содержание этих элементов в пересчете на безгумусную и бескарбонатную навеску почти постоянно во всех генетических горизонтах. Профиль таких почв по этому показателю можно отнести к недифференцированному. Контрастный вариант представлен элювиально-иллювиальным или аккумулятивно-элювиально-иллювиальным типом распределения, как в подзолистых и дерново-подзолистых почвах.

Одной из характерных особенностей педохимии железа и марганца является их неравномерное распределение в массе некоторых почвенных горизонтов. Это проявляется в форме видимых глазом скоплений или новообразований, имеющих форму выцветов, примазок, точек, различного рода конкреций. Железистые скопления имеют бурые, желтые, желто-бурые, красноватые окраски; скопления соединений марганца преимущественно черного цвета. Широко распространены смешанные железисто-марганцевые конкреции, гумусово-железистые и гумусово-марганцевистые новообразования. По наблюдениям А. К. Оглезнева конкреции некоторых пойменных почв содержат до 12—32% Fe_2O_3 и от 0,8—1,0 до 15% MnO.

В конкрециях псевдоглеевых почв содержание железа, извлекаемого дитионитовой вытяжкой, достигает иногда 20—25%, а Mn — до 8—10%. Конкреции из некоторых почв Гавайских островов содержат до 20% Mn. Это не означает, что все виды орштейнов имеют именно такой состав, но тенденция к концентрированию Fe и Mn в новообразованиях вполне понятна, поскольку в восстановительных условиях образуются легкоподвижные соединения Fe(II) и Mn(II), которые мигрируют с токами воды; попадая в аэрированные зоны эти соединения окисляются и образуют скопления труднорастворимых соединений элементов в высших степенях окисления — Fe(III) и Mn(IV). Соотношение [Fe] : [Mn] в конкрециях неодинаково в различных горизонтах. В верхней части профиля конкреции обогащены преимущественно железом, вниз по профилю обычно постепенно нарастает доля марганца.

Железистые новообразования служат характеристическими признаками ряда проявлений почвообразовательных процессов. Например, местные восстановительные процессы вынуждают железо мигрировать

в закисной форме, но встречающиеся на пути этих соединений поры (полости), заполненные воздухом, вызывают окисление Fe(II) и последующее выпадение в осадок гидроксида Fe(III). Таким путем формируются охристые трубочки, прослойки, крапинки в некоторых горизонтах почв. Особенно четко новообразования оксидов железа выражены в зоне капиллярной каймы, где прослойки окисного железа маркируют уровни подъема почвенно-грунтовых вод, обогащенных закисным железом, и их контакта с кислородной зоной.

В предельном случае охристые прослойки сливаются, образуя сплошной более или менее мощный железистый гор. V_{Fe} . Такие горизонты встречаются, например, в пойменных почвах, и их формирование может быть объяснено следующим образом. Почвенно-грунтовые воды, поступающие с водораздела, в притеррасной или центральной части поймы подходят близко к поверхности. Эти воды несут с собой много закисного железа (до 500—600 мг/л), концентрация которого повышается в зонах, обогащенных органическим веществом. Попадая в зону аэрации Fe(II) переходит в Fe(III). Последнее образует гидроксид железа даже при pH 3—4, а в пойменных почвах нередко скопления карбонатов, и pH растворов в них повышается до 6—7. В результате интенсивного образования $Fe(OH)_3$ формируется сплошной гор. V_{Fe} , залегающий непосредственно под гор. A_1 . О составе таких горизонтов можно судить по анализам гор. V_{Fe} из пойменной почвы долины р. Вазузы. В расчете на сухую навеску состав гор. V_{Fe} был следующий: $C_{орг}$ — 4,4%, SiO_2 — 0,32%, Fe_2O_3 — 62,3%, Al_2O_3 — 2,9%, TiO_2 — 0,7%, MnO — 0,4%, CaO — 1,4%, MgO — 0,4%, P_2O_5 — 0,2%; потеря при прокаливании около 28%.

Железистые скопления в гор. В, вероятно, представлены ферригидритом $Fe_2O_3 \cdot FeOOH \cdot 2,6 H_2O$, гизингеритом (hisingerite) и другими сходными формами, гизингерит — это аморфный железистый землистый силикат с отношением $Fe^{3+} : Si \approx 1 : 1$.

Нижняя граница горизонтов V_{Fe} совпадает с изменениями окислительного потенциала от 300—350 мВ до 400—450 мВ.

В железисто-марганцевистых конкрециях гидроморфных почв, в отличие от гор. V_{Fe} , железо чаще всего представлено гетитом, а марганец — бернесситом (Ca, Mg, Ni, K) $Mn^{4+}, Mn^{2+} \cdot (O, OH)_2$. И наконец, в почвах аридных регионов может преобладать гематит.

Накоплению гематита способствуют высокие температуры. Для образования и накопления в почвах гетита благоприятны повышенная влажность, высокое содержание органического вещества и пониженные значения pH.

Оксиды и гидроксиды Fe и Mn принадлежат к числу важнейших минеральных пигментов, определяющих почвенную окраску.

Соединения Mn в форме пиролюзита MnO_2 придают почве черную окраску. Окраска соединений Fe более разнообразна. Так, желто-бурая окраска может быть обусловлена гетитом α - $FeOOH$, акаганеитом β - $FeOOH$, ферроксигитом δ - $FeOOH$. Оранжево-бурый цвет имеет лепидокрокит γ - $FeOOH$. Бурый цвет придает почве ферригидрит $Fe_2O_3 \cdot FeOOH \cdot 2,6 H_2O$, красно-бурый — маггемит γ - Fe_2O_3 . С гематитом α - Fe_2O_3 связаны красные тона, а магнетит Fe_3O_4 окрашен в черный цвет. Распознавание некоторых групп железистых минералов возможно по спектрам отражения почв.

Среди влияющих на окраску почв соединений Fe следует особенно выделить вивианит $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ — белый в восстановительных условиях заболоченных почв (иногда образует сплошной горизонт белевого цвета) и синеющий при контакте с атмосферным воздухом.

Соединения железа в почвах выступают также как достаточно активные структурообразователи. Но при высоких концентрациях или формировании сплошных ортштейновых слоев, ортзандов они резко ухудшают фильтрационные свойства почвы и могут способствовать развитию временного или постоянного переувлажнения.

Железо и марганец необходимы растениям, и от подвижности их соединений зависит продуктивность почвы. Железо входит в состав ферментов и участвует в образовании хлорофилла. Недостаток доступного железа влечет за собой хлороз растений.

Марганец также входит в состав ряда ферментов; он стимулирует образование аскорбиновой кислоты, синтез хлорофилла, активирует ферменты белкового обмена. При недостатке Mn развивается ряд болезней у растений; серая пятнистость злаков, хлороз плодовых деревьев и др.

Групповой состав соединений железа

Формы соединений железа в почвах разнообразны. Железо входит в состав различных минералов и органических веществ почвы. Источниками железа служат железистые силикаты почвообразующих пород, в том числе амфиболы (роговая обманка — $(Ca, Na, K)_{2-3}(Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al)_5[(OH, F)_2(Si, Al)_2Si_6O_{22}]$, актинолит — $Ca_2(Mg, Fe^{2+})_5[(OH, F)Si_4O_{11}]_2$, пироксены (энстатит — $(Mg, Fe)_2[Si_2O_6]$, авгит — $Ca(Mg, Fe^{2+}, Al)_2[(Si, Al)_2O_6]$), различные слюды, гранаты (альмандин — $Fe_3^{2+}, Al_2[SiO_4]_3$) и др.

В некоторых случаях источником железа могут быть сернистые минералы: пирит FeS_2 , халькопирит $CuFeS_2$, оксиды и гидроксиды железа.

Для почв характерны те же железистые минералы, что и для пород, но встречаемость их неодинаковая; широко распространенные в породах амфиболы и пироксены в почвах встречаются значительно реже и в меньших количествах.

Некоторая часть железа в почвах находится в составе слоистых алюмосиликатов: нонтронита, монтмориллонита, вермикулита, хлорита; значительная роль принадлежит рассмотренным выше оксидам и гидроксидам железа.

В анаэробных условиях заболоченных и затопляемых почв накапливаются вивинанит $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ и ярозит $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$.

Кроме минеральных соединений, железо легко вступает во взаимодействие со специфическими и неспецифическими органическими веществами почвы.

Разнообразие форм соединений, в виде которых железо находится в почве, приводит к тому, что определение содержания отдельных железистых минералов или веществ становится нецелесообразным. Как и в случае других элементов, более существенную генетическую и агрохимическую информацию можно получить, определяя группы соединений железа. Группа соединений железа — это совокупность сходных по свойствам веществ, содержащих железо, которые могут быть извлечены из почвы действием группового растворителя.

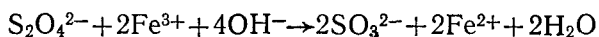
Групповой состав соединений железа, по С. В. Зонну, следующий.

1. Силикатное железо.
2. Несиликатное железо (свободное).

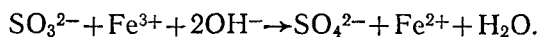
Окристаллизованные соединения Fe: сильнокристаллизованные; слабокристаллизованные;

Аморфные соединения Fe: связанные с гумусом; не связанные с гумусом.

Несиликатные соединения железа находят методом Мера — Джексона; по этому методу почву обрабатывают сначала смесью цитрата натрия и NaHCO_3 при pH 7,3. Затем при нагревании добавляют дитионит (гидросульфит) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. В этих условиях несиликатное железо восстанавливается дитионитом:



и



Оксиды и гидроксиды железа при этом разрушаются, а в присутствии лимоннокислого натрия образуются устойчивые комплексы цитрата железа, предупреждающие выпадение осадка гидроксидов Fe. Количество железа, найденное в этой вытяжке, считается равным содержанию несиликатных форм соединений железа. Силикатное железо находят по разности между его валовым содержанием в почве и количеством несиликатного железа.

Чтобы подразделить несиликатное железо на окристаллизованные и аморфные формы соединений, используют метод Тамма. Для этого навеску обрабатывают раствором щавелевой кислоты и оксалата аммония с pH 3,2. Благодаря образованию устойчивых оксалатных комплексов аморфные гидроксиды железа растворяются; извлекается Fe и из соединений с органическими веществами. Считается, что найденное в вытяжке Тамма железо отвечает аморфным формам его соединений. По разности количеств железа в вытяжке Мера — Джексона и в вытяжке Тамма находят содержание окристаллизованных соединений несиликатного железа. Для подразделения окристаллизованных форм на сильноокристаллизованные и слабоокристаллизованные, а также для нахождения железа, связанного с органическим веществом, используют вытяжку раствором $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и ряд дополнительных операций (метод Баскомба).

Рассмотренная группировка, как и методы определения отдельных групп, до определенной степени условны, но они удобны для характеристики почв. Например, по соотношению силикатного и несиликатного железа С. В. Зонн предложил характеризовать почвы, принадлежащие к одной из трех групп: ферраллитных, феррсиаллитных и сиаллитных почв. В ферраллитных почвах до 72—88% всего железа представлено несиликатными соединениями, но при большом накоплении Al содержание несиликатного Fe может снижаться до 56% от валового. Резервы силикатного железа минимальны (табл. 79).

В феррсиаллитных почвах на долю силикатного железа приходится 22—63% от $\text{Fe}_{\text{общ}}$; доля несиликатного Fe колеблется от 32 до 50—79%.

Сиаллитные почвы содержат Fe преимущественно в силикатной форме (54—83% от валового количества Fe).

Трансформация и подвижность соединений железа

Химические процессы в почвах с участием соединений железа включают главным образом следующие типы реакций.

1. Мобилизация соединений железа путем разложения (выветривания) железистых минералов и минерализации органоминеральных веществ.

2. Реакции окисления и восстановления.

3. Образование органоминеральных (преимущественно комплексных) соединений.

4. Адсорбционные взаимодействия.

Соотношение групп соединений железа в профилях главных почв,
в % от валового (по Зонну, 1982)

Почва	Железо	
	силикатное	несиликатное
Ферраллитные почвы		
Красная, Шри Ланка	24—28	72—76
Красно-желтая, Бирма	12—19	81—88
Желтая аллитная, Бирма	16—44	56—84
Латеритная, Бирма	44—56	44—56
Феррсиаллитные почвы		
Краснозем, Грузия	23—40	60—77
Бурая лесная, Югославия	50—55	45—50
Бурая лесная, Эстония	21—63	37—79
Коричневая, Дагестан	59—63	38—51
Бурая лесная на серпентине, Япония	18—51	49—82
Гумусово-железистый подзол, Югославия	22—68	32—78
Сиаллитные почвы		
Дерново-подзолистая, Московская обл.	56—60	40—44
Серая лесная, Орловская обл.	54—67	43—46
Чернозем типичный, Воронежская обл.	69—72	28—31
Серозем типичный, Узбекистан	70—83	17—30
Темноцветная песчаная, Югославия	77—87	13—23

5. Образование труднорастворимых соединений, и в первую очередь гидроксидов, сульфидов и фосфатов.

В почвенном растворе нормальных аэрируемых почв концентрация железа регулируется реакцией осаждения — растворения гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Это первый продукт трансформации соединений железа в почвообразовательном процессе, и он неизбежно образуется практически во всех почвах, если только в почвенный раствор поступает свободное ионное железо.

Произведение растворимости гидроксида железа

$$\text{ПР}_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = a_{\text{Fe}^{3+}} a_{\text{OH}^-}^3 = 10^{-37,5} \text{ или}$$

$$- \lg \text{ПР}_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = \text{рПР}_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 37,5$$

(растворимость падает по мере старения гидроксида и в различных справочниках приводят значение рПР от 35,96 до 39,43). Соответственно $\text{рПР}_{\text{Fe}(\text{OH})_2} = 15,10$. Такие значения ПР говорят о низкой растворимости гидроксидов и о существенно различном поведении закисного и окисного железа в зависимости от рН.

Для оценки растворимости труднорастворимых соединений пользуются различными величинами произведения растворимости, которые применительно к $\text{Fe}(\text{OH})_3$ можно записать так:

1) термодинамическая константа:

$$\text{ПР}_{\text{Fe}(\text{OH})_3}^T = a_{\text{Fe}^{3+}} a_{\text{OH}^-}^3,$$

2) концентрационная:

$$\text{ПР}_{\text{Fe}(\text{OH})_3}^{\text{K}} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3,$$

причем

$$\bar{\text{ПР}}_{\text{Fe}(\text{OH})_3}^{\text{r}} = \text{ПР}_{\text{Fe}(\text{OH})_3}^{\text{K}} \cdot f_{\text{Fe}^{3+}} \cdot f_{\text{OH}^-}^3,$$

3) эффективная, или кажущаяся, константа:

$$\text{ПР}_{\text{Fe}(\text{OH})_3}^{\text{эф}} = C_{\text{Fe}} \cdot C_{\text{OH}^-}^3,$$

где C_{Fe} означает не только свободный ион Fe^{3+} , но суммарную концентрацию железа, представленную всеми его формами в водном растворе.

Для почвенных растворов и водных вытяжек нормально аэрируемых почв можно принять, что

$$C_{\text{Fe}} = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}(\text{OH})^{2+}] + [\text{Fe}(\text{OH})_2^+] + [\text{Fe}(\text{OH})_3^0] + [\text{Fe}(\text{OH})_4^-].$$

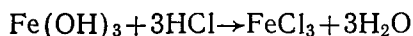
В табл. 80 приведены растворимость $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_2$, рассчитанные на основе термодинамической величины ПР, т. е. без учета сопут-

Таблица 80

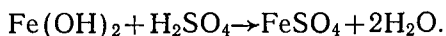
Теоретическая растворимость $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_2$
при различных рН

рН	$\text{Fe}(\text{OH})_2$		$\text{Fe}(\text{OH})_3$	
	г·ион/л	Fe^{2+} , мг/л	г·ион/л	Fe^{3+} , мг/л
2	—	—	$4 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^3$
3	—	—	$4 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^0$
4	—	—	$4 \cdot 10^{-8}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$
5	—	—	$4 \cdot 10^{-11}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$
6	$4,8 \cdot 10^0$	$2,7 \cdot 10^5$	$4 \cdot 10^{-14}$	$2,2 \cdot 10^{-9}$
7	$4,8 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^3$	—	—
8	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^1$	—	—
9	$4,8 \cdot 10^{-6}$	$2,7 \cdot 10^{-1}$	—	—
10	$4,8 \cdot 10^{-8}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	—	—

ствующих реакций. В сильноокислой среде гидроксиды хорошо растворимы:



или



Но уже при рН 3 теоретическая растворимость $\text{Fe}(\text{OH})_3$ падает до $4 \cdot 10^{-5}$ г·ион/л или 2,2 мг/л (в пересчете на Fe). При рН 4 концентрация Fe^{3+} не превышает $2,2 \cdot 10^{-3}$ мг/л. Следует обратить внимание, что растворимость $\text{Fe}(\text{OH})_3$ уменьшается на три порядка, а $\text{Fe}(\text{OH})_2$ — на два порядка при увеличении рН на единицу. Следовательно, по этим данным, подвижность Fe^{3+} будет сравнительно высока при $\text{pH} < 3-3,5$, а Fe^{2+} — при $\text{pH} < 8-8,5$.

Реальная растворимость $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в почвенном растворе значительно выше, что обусловлено сопутствующими реакциями. Детально этот вопрос изучен Л. А. Воробьевой, которая показала, что на растворимость $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в почвенном растворе влияет образование частиц $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, $\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4^-$, FeHPO_4^+ , FeHCO_3^+ и др.

Чтобы найти суммарную концентрацию всех ионов железа в растворе, по Л. А. Воробьевой, воспользуемся соотношением:

$$\text{ПР}_{\text{Fe}(\text{OH})_3}^{\text{эф}} = C_{\text{Fe}} \cdot [\text{OH}^-]^3 = \text{ПР}_{\text{Fe}(\text{OH})_3}^{\text{К}} \cdot \frac{1}{\alpha},$$

где α — коэффициент сопутствующей реакции, связывающий суммарное содержание железа в растворе и содержание ионов Fe^{3+} :

$$[\text{Fe}^{3+}] = C_{\text{Fe}} \cdot \alpha.$$

Если на растворы $\text{Fe}(\text{OH})_3$ влияет только одна сопутствующая реакция комплексообразования, то $\frac{1}{\alpha} = 1 + \beta_1 [x] + \beta_2 [x]^2 + \dots + \beta_n [x]^n$, где $\beta_1, \beta_2 \dots$ — полные константы устойчивости образующихся комплексов, а x — концентрация комплексообразующего агента. При одновременном участии нескольких комплексообразующих агентов их влияние учитывается аналогично. Зная $\text{ПР}_{\text{Fe}(\text{OH})_3}^{\text{К}}$, $[\text{OH}^-]$ и величину α , нетрудно подсчитать реальную суммарную концентрацию всех форм железа в растворе:

$$C_{\text{Fe}} = \frac{\text{ПР}_{\text{Fe}(\text{OH})_3}^{\text{К}}}{[\text{OH}^-]^3 \alpha} = \frac{\text{ПР}_{\text{Fe}(\text{OH})_3}^{\text{К}} \cdot [\text{H}^+]^3}{(10^{-14})^3 \alpha},$$

или

$$\begin{aligned} -\lg C_{\text{Fe}} &= -\lg \text{ПР}_{\text{Fe}(\text{OH})_3}^{\text{К}} - 3 \lg [\text{H}^+] - 42 + \lg \alpha = \\ &= \text{pПР}_{\text{Fe}(\text{OH})_3}^{\text{К}} + 3\text{pH} + \lg \alpha - 42. \end{aligned}$$

В табл. 81 приведены полные константы устойчивости тех комплексов, которые необходимо учитывать при оценке растворимости

Таблица 81

Полные константы устойчивости некоторых комплексных соединений железа
(по Воробьевой и Рудаковой, 1980)

Реакция	$\lg \beta$	Реакция	$\lg \beta$
$\text{Fe}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})^+$	5,56	$\text{Fe}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{FeHPO}_4^0$	3,60
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2^0$	9,77	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{HPO}_4)_2^{2-}$	3,56
$\text{Fe}^{2+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3^-$	9,67	$\text{Fe}^{2+} + \text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{FePO}_4^-$	6,32
$\text{Fe}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$	8,56	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{PO}_4)_2^{4-}$	9,00
$\text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	11,87	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$	3,50
$\text{Fe}^{3+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2^+$	21,17	$\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4^-$	9,15
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3^0$	30,67	$\text{Fe}^{3+} + \text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{FeHPO}_4^+$	9,35
$\text{Fe}^{3+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_4^-$	33,00	$\text{Fe}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{FeCl}^+$	0,36
$\text{Fe}^{2+} + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{FeHCO}_3^+$	2,05	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{FeCl}_2^0$	0,40
$\text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{FeCO}_3^0$	6,57	$\text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{FeCl}^{2+}$	1,45
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CO}_3)_2^{2-}$	9,51	$\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{FeCl}_2^+$	2,10
$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{FeH}_2\text{PO}_4^+$	2,70	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{FeCl}_3^0$	1,10
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons \text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2^0$	1,76		

гидроксида железа в почвенных растворах наиболее распространенных почв.

Графический анализ растворимости $\text{Fe}(\text{OH})_3$ показывает, что только в кислой среде (pH 2—3) концентрация Fe^{3+} соответствует величине, найденной без учета сопутствующих реакций (рис. 64). Уже при pH 4 различия достигают двух порядков, а при pH 5—6 величина C_{Fe} примерно на шесть порядков выше, чем концентрация Fe^{3+} .

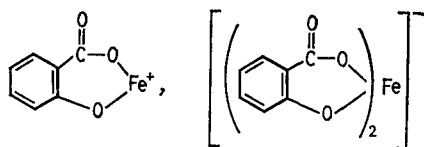
Характерная особенность заключается в том, что реальная растворимость, выражаемая величиной C_{Fe} , в интервале pH 6—11 почти не зависит от реакции среды, а в более щелочной среде вновь начинает повышаться.

Рассчитанная и экспериментально найденная концентрация атомов железа в почвенных растворах и вытяжках при обычных для многих почв значениях pH от 4 до 9 близка к величинам 10^{-6} — 10^{-7} М/л, или 0,005—0,05 мг/л. Пользуясь этой величиной, можно рассчитать вероятную (или предельно возможную) скорость элювирования железа, если в качестве единственного механизма допустить выщелачивание рассмотренных соединений железа с нисходящими токами воды (способ расчета тот же, что и при оценке выщелачивания алюминия, см. гл. 6).

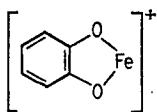
Расчет показывает, что гипотеза выщелачивания (при нормальном аэрировании) минеральных соединений железа недостаточна для объяснения генезиса элювиальных горизонтов.

К числу механизмов, ускоряющих процесс элювирования, следует отнести образование органо-минеральных соединений и развитие временных восстановительных процессов.

Железо легко образует комплексы со многими органическими соединениями. Известны различные салицилаты железа:



Типичны продукты взаимодействия с фенолами, например с пирокатехином:



Значительный интерес для химии почв представляет глюконат железа:

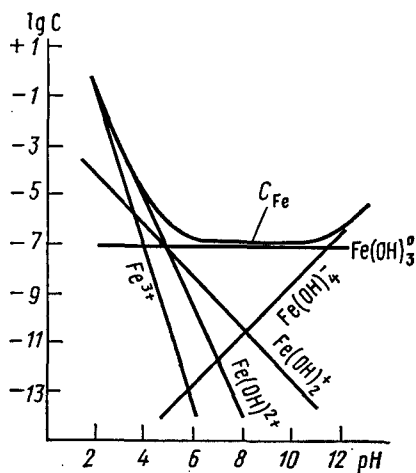
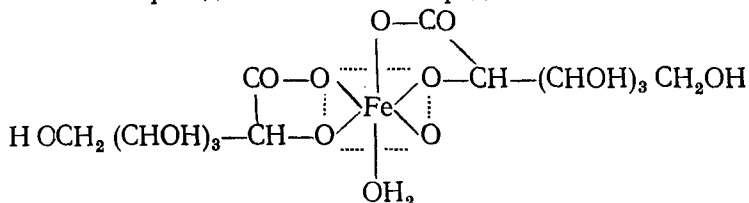
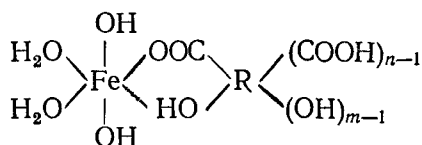


Рис. 64. Зависимость концентрации Fe^{3+} гидроксокомплексов и общего содержания железа в растворе от величины pH (по Воробьевой)

Известны также цитратные, тарtratные и многие другие типы комплексов. Устойчивость комплексов различна, существенно зависит от величины рН, но их образование вполне возможно при разложении органических остатков, и это существенно повышает миграционную способность железа в почвенном профиле. Комплексы образуются и с гумусовыми кислотами. Строение их, по Л. Н. Александровой, аналогично алюминиевым комплексам и может быть выражено формулой:



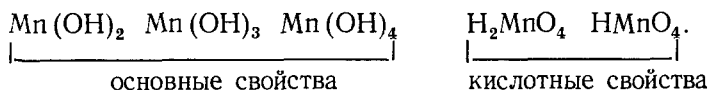
Прямыми опытами было подтверждено, что стерильные водные вытяжки из листьев и хвои сравнительно легко растворяют оксиды и гидроксиды железа. Особенно значительно повышается растворимость почвенных соединений железа после инкубирования почвы с растительными остатками, сопровождавшегося падением окислительно-восстановительного потенциала и восстановлением железа.

Соединения марганца

Марганец более разнообразен по возможным формам соединений. Он легко образует серию соединений различных степеней окисления с валентностями от +2 до +7. Соответствующие оксиды имеют следующий состав:

MnO	Mn ₂ O ₃	MnO ₂	Mn ₃ O ₄	Mn ₂ O ₇
закись	окись	двуокись	смешанный	марганцевый
марганца	марганца	марганца	оксид	ангидрид
			(MnO·Mn ₂ O ₃)	

Ряд оксидов интересен не только тем, что марганец представлен здесь разными степенями окисления. Эти соединения проявляют себя по-разному и с позиций кислотно-основного взаимодействия. Соответствующие гидраты выступают или как основания, или как кислоты:



Гидроксид Mn(II) выпадает в осадок при действии щелочей на растворы марганцевых солей. Осадок Mn(OH)₂ на воздухе самопроизвольно окисляется, образуя бурый гидроксид Mn(OH)₄.

Соединения марганца (VII) и (VI) образуют соответственно марганцовую кислоту HMnO₄ (сильная, полностью диссоциированная в водном растворе кислота) и марганцовистую кислоту H₂MnO₄ с константами ионизации K₁=10⁻¹ и K₂=7,1·10⁻¹¹. В почвах соединения марганца (VII) и (VI) существовать не могут из-за их высокого окислительного потенциала.

Наиболее стойким соединением марганца считается MnO₂, он проявляет амфотерность, но и кислотные и основные свойства выражены у него очень слабо.

В породах и почвах широко распространены такие минералы, как пиролюзит β-MnO₂ (серый, до черного цвета), псиломеланы (например, (Ba, H₂O)₂Mn₅O₁₀), манганит γ-MnOOH, гаусманит Mn⁴⁺Mn₂²⁺O₄.

Среди других минералов, преимущественно оксидов, следует упомянуть браунит Mn_2O_3 , якобит $MnFe_2O_4$, бёрнессит $(Ca, Mg, Ni, K) (Mn^{4+}, Mn^{2+}) (O, OH)_2$, литиофорит $(Al, Li) (OH)_2 \cdot MnO_2$, голландит $Ba_2Mn_8O_{16}$, тодорокит $M^{2+}Mn_3^{4+} \cdot xH_2O$, где M^{2+} — $Mn, Zn, Mg, Ba, Sr, Ca, Pb, Na, K_2$.

Кроме труднорастворимых оксидов и гидроксидов марганца в почвах встречаются легко- и труднорастворимые марганцовые соли, а также марганец в составе органических соединений и силикатов, в частности родонит $MnSiO_3$.

К легкорастворимым солям относятся $MnSO_4$, $Mn(NO_3)_2$, $MnCl_2$; в малых количествах они могут присутствовать в почвенном растворе, причем катион Mn^{2+} вступает в обменные реакции и обнаруживается затем в составе обменных катионов почвы.

К труднорастворимым солям Mn относятся фосфаты, сульфиды MnS_2 и MnS (растворимость последнего не превышает 0,0005 г/100 г воды), карбонат $MnCO_3$ (растворимость около 0,0001 г/100 г воды). Карбонаты Mn образуются в карбонатных почвах аридных регионов, сульфиды — в переувлажненных почвах с развитием восстановительных процессов. В большинстве автоморфных почв главными формами соединений Mn в твердых фазах являются оксиды, гидроксиды и фосфаты.

Соединения $Mn(II)$, включая легкорастворимые соли и обменный Mn^{2+} , присутствуют преимущественно в кислых и слабокислых почвах.

Увеличение pH почвенного раствора до 8,5—8,7 влечет за собой осаждение Mn^{2+} в виде $Mn(OH)_2$ с последующим окислением до $Mn(OH)_4$ или Mn_3O_4 . В этих же условиях образуется пиролюзит MnO_2 . Пиролюзит почти нерастворим в воде, но обладает двумя важными свойствами: он является сильным окислителем и активным катализатором. Поэтому высокое содержание MnO_2 должно значительно влиять на интенсивность почвенно-химических реакций.

На основе вегетационных опытов считают, что растениям доступен Mn водорастворимых солей и обменный Mn . Потенциально доступны те соединения Mn , которые легко восстанавливаются и переходят в подвижные формы. В связи с этим при оценке обеспеченности почв марганцем определяют водорастворимые соединения Mn , обменный и легковосстанавливаемый Mn . Водорастворимый Mn определяют в водной вытяжке. Легковосстанавливаемые соединения его определяют, извлекая Mn из почвы 50%-ным спиртом, содержащим 0,05% гидрохинона. Иногда легковосстанавливаемый Mn извлекают 1 н. CH_3COONa , содержащим 0,2% гидрохинона.

По методу Я. В. Пейве и Г. Я. Ринькиса доступный растениям Mn определяют в 0,1 н. H_2SO_4 вытяжке из почвы.

Если общее содержание Mn в пахотных горизонтах главнейших почв СССР колеблется в пределах от 0,05 до 0,29%, то количество подвижного (по Пейве) Mn в дерново-подзолистых почвах составляет 50—150 мг/кг почвы, а в почвах других типов — от 1,0—1,5 до 75—125 мг/кг.

ГЛАВА 16

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ И ПРОЦЕССЫ В ПОЧВАХ

В формировании химических свойств почв, их генетических профилей и плодородия одно из ведущих мест занимают окислительно-восстановительные процессы.

Окислительно-восстановительные реакции и процессы наиболее часто изучают в связи с глееобразованием или изменением почв под влиянием избыточного увлажнения. Главное внимание обращается на восстановительную трансформацию соединений железа, марганца, азота. Однако окислительно-восстановительные реакции протекают постоянно и в хорошо аэрированных почвах. Например, реакции окисления непрерывно осуществляются в ходе гумификации растительных остатков, изменяется окислительное состояние железа, марганца и ряда других минеральных элементов, поступающих в почву с органическими остатками.

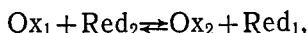
Для большого набора входящих в состав почвы химических элементов характерны различные степени окисления. Различную степень окисления или различную валентность проявляют углерод, азот, сера, железо, марганец, медь, молибден, хром и др.

Окислительно-восстановительные реакции в почвах протекают в сложной обстановке; они осуществляются в гетерогенной многофазной среде, а участвующие в реакции вещества часто представлены труднорастворимыми соединениями; характерно непосредственное участие в окислительно-восстановительных реакциях органических веществ. Наряду с чисто химическими процессами в почвах широко развиты или даже преобладают биохимические процессы окисления и восстановления.

Слишком низкие потенциалы, складывающиеся при интенсивно идущих восстановительных реакциях, как и слишком высокие потенциалы, вызывающие накопление соединений с элементами в высших степенях окисления, создают неблагоприятную обстановку и снижают продуктивность большинства возделываемых культур. Оптимальные интервалы окислительно-восстановительных потенциалов окончательно не установлены, но при интенсивном земледелии возникает необходимость их регулирования. Оптимизация окислительно-восстановительных режимов может быть осуществлена с помощью приемов обработки почвы, осушительной мелиорации, орошения, а также с помощью химических средств, в частности путем внесения органических удобрений.

Окислительно-восстановительный потенциал почвы

Реакции окисления и восстановления всегда протекают одновременно: окисление одного участвующего в реакции вещества сопровождается восстановлением другого; при этом взаимодействуют две сопряженные окислительно-восстановительные системы. В общей форме это записывается уравнением:

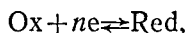


где Ox_1 и Red_1 представляют одну окислительно-восстановительную систему, а Ox_2 и Red_2 — другую.

По Б. П. Никольскому, под процессами окисления-восстановления понимают такие процессы, в которые входит, хотя бы как возможная стадия, переход электронов от одной частицы к другой. Практически окисление рассматривают как такую реакцию, при которой происходит присоединение кислорода к веществу, или потеря веществом водорода, или потеря веществом электронов. Реакции восстановления соответственно охватывают потерю веществом кислорода, присоединение к веществу водорода или приобретение веществом электронов.

Способность почвы вступать в окислительно-восстановительные реакции можно измерить с помощью окислительно-восстановительного

потенциала. Окислительно-восстановительная реакция с позиции электронной теории описывается уравнением:



где Ox — окислитель, Red — восстановитель, e — электрон и n — их число, участвующее в реакции.

Константу равновесия этой реакции можно записать в виде:

$$K = \frac{a_{\text{Ox}} a_e^n}{a_{\text{Red}}},$$

где K — константа реакции, a_{Ox} — активность окисленной формы вещества, a_{Red} — активность восстановленной формы, a_e — активность электронов и n — число электронов, принимающих участие в реакции.

Чтобы вывести уравнение, связывающее окислительно-восстановительный потенциал почвы с константой окислительно-восстановительной реакции, рассмотрим систему, состоящую из раствора, где протекает реакция, и индифферентного электрода.

Если в раствор, где протекает окислительно-восстановительная реакция, поместить электрод из инертного металла, то последний начинает играть роль сопряженной окислительно-восстановительной системы, принимая электроны от восстановленной формы вещества и передавая их окисленной форме. В результате между металлом и раствором возникает разность потенциалов, называемая окислительно-восстановительным потенциалом данной системы. Величина потенциала зависит от величины электрохимического потенциала электронов в растворе и в металле и от соотношения окисленных и восстановленных форм вещества, принимающих участие в реакции. Она тем выше, чем больше окислительная способность раствора. Поэтому Б. П. Никольский называет такой потенциал просто окислительным; ниже термины «окислительный потенциал» и «окислительно-восстановительный потенциал» употребляются как синонимы.

Согласно Б. П. Никольскому, окислительным потенциалом φ называется разность Гальвани-потенциалов между металлом и раствором окислительно-восстановительной системы:

$$\varphi = \psi^M - \psi,$$

где ψ — Гальвани-потенциал раствора, ψ^M — Гальвани-потенциал металла. Электрохимический потенциал электрона $\bar{\mu}_e$ в растворе, в свою очередь, равен:

$$\bar{\mu}_e = \mu_e - F\psi = \mu_e^0 - F\psi + RT \ln a_e,$$

где μ_e и μ_e^0 — химический и стандартный потенциалы электрона в растворе, F — число Фарадея, ψ — Гальвани-потенциал раствора, a_e — активность электрона. При равновесии электрохимические потенциалы электрона в растворе и в металле равны:

$$\bar{\mu}_e = \bar{\mu}_e^M = \mu_e^M - F\psi^M,$$

где $\bar{\mu}_e^M$ — электрохимический потенциал электрона в металле, μ_e^M — химический потенциал электрона в металле, ψ^M — Гальвани-потенциал металла. Комбинируя два последних уравнения, получим:

$$\bar{\mu}_e^M - F\psi^M = \mu_e^0 - F\psi + RT \ln a_e.$$

Отсюда легко найти окислительно-восстановительный потенциал:

$$\varphi = \psi^M - \psi = \frac{1}{F} (\mu_e^M - \mu_e^0 - RT \ln a_e)$$

или

$$\varphi = \frac{\mu_e^M - \mu_e^0}{F} - \frac{RT}{F} \ln a_e.$$

Активность электронов можно вывести из выражения константы окислительно-восстановительной реакции:

$$a_e^n = \frac{K \cdot a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}} \text{ и } a_e = \left(\frac{K \cdot a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}} \right)^{1/n}.$$

Подставляя величину a_e в уравнение окислительного потенциала, получим:

$$\begin{aligned} \varphi &= \frac{\mu_e^M - \mu_e^0}{F} - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{K \cdot a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}} \right)^{1/n} = \\ &= \frac{\mu_e^M - \mu_e^0}{F} - \frac{RT}{nF} \ln K + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}. \end{aligned}$$

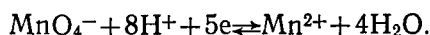
Объединив в константу постоянные величины, переходя к десятичным логарифмам и обозначив окислительный потенциал символом E , получим общепринятую формулу:

$$E = E^0 + \frac{2,303RT}{nF} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}.$$

Если активности веществ (коэффициенты активности), участвующих в реакции, неизвестны, то можно воспользоваться концентрационной формой уравнения. Тогда вместо величины E^0 в качестве постоянной подставляют в уравнение величину кажущегося стандартного окислительно-восстановительного потенциала $E_{\text{каж}}^0$:

$$E = E_{\text{каж}}^0 + \frac{2,303RT}{nF} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}. \quad (1)$$

Последнее уравнение обычно называют уравнением Нернста. Величину $\frac{2,303RT}{F}$ для краткости обозначают символом ϕ . В общем случае окислительно-восстановительный потенциал является сложной функцией активностей различных окисленных и восстановленных форм, участвующих в реакции веществ. При участии в реакции ионов водорода их активность также влияет на величину окислительно-восстановительного потенциала. Характерный пример — система $\text{MnO}_4^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$. В этом случае реакция протекает с участием восьми ионов водорода:



Величина окислительного потенциала определяется в этом случае уравнением:

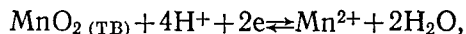
$$E = E^0 + \frac{\phi}{5} \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}} = E^0 + \frac{\phi 8}{5} \lg a_{\text{H}^+} + \frac{\phi}{5} \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-}}{a_{\text{Mn}^{2+}}} =$$

$$= E^0 - \frac{0,08}{5} \text{pH} + \frac{0}{5} \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-}}{a_{\text{Mn}^{2+}}}.$$

И при 18° С : $E = E^0 - 0,0923 \text{pH} + 0,0115 \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-}}{a_{\text{Mn}^{2+}}}$. Соединения марганца

образуют и другие окислительно-восстановительные системы.

Когда двуокись марганца, находящаяся в твердом состоянии, восстанавливается до Mn^{2+} :



то $E = E^0 + \frac{v}{2} \lg \frac{(a_{\text{H}^+})^4}{a_{\text{Mn}^{2+}}}$, поскольку активность двуокиси марганца в

твердой фазе принимается равной единице.

Эти примеры показывают, что прогноз результата происходящего окислительно-восстановительного процесса, как и расчет величины ОВ-потенциала с помощью уравнения Нернста, должны базироваться только на условиях конкретно протекающей реакции. Общие рассуждения о поведении окисленных или восстановленных форм отдельных элементов только на основе стандартных потенциалов для пар свободных ионов в растворе и без учета механизма реакции неправомерны.

Уравнение Нернста справедливо для обратимых окислительно-восстановительных реакций, и его не всегда можно в обычной форме применять к таким сложным и неравновесным системам, какими являются почвы. В это уравнение входит константа E^0 — нормальный, или стандартный, окислительно-восстановительный потенциал. Этот потенциал характеризует окислительную (или восстановительную) способность системы, что позволяет классифицировать окислительно-восстановительные системы и определять направление реакции даже в том случае, если они протекают в гетерогенной и полихимической почвенной среде.

Нормальный окислительный потенциал равен окислительно-восстановительному потенциалу такой системы, в которой активности окисленной и восстановительной форм вещества равны. Тогда

$$E = E^0 + \frac{0}{n} \lg \left[\frac{\text{Ox}}{\text{Red}} \right] = E^0 + \frac{0}{n} \lg \frac{1}{1} = E^0.$$

Если в реакции участвуют ионы водорода, то в понятие нормального потенциала включается и требование равенства единице активности H^+ -ионов.

В табл. 82 приведены величины нормальных потенциалов ряда окислительно-восстановительных систем, представляющих интерес для почвоведов и агрохимиков. К числу наиболее сильных окислителей относится фтор (нормальный потенциал системы $\text{F}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{F}^-$ составляет +2,77 В), озон (для системы $\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ величина $E^0 = +2,07$ В). Наиболее сильные восстановители — щелочные и щелочно-земельные металлы в твердом состоянии или в виде амальгамы.

Интервал окислительно-восстановительных потенциалов, встречающихся в почвах, значительно уже, но системы с наиболее сильно выраженными окислительными или восстановительными свойствами важны для почвоведов, поскольку они используются в лабораторной экспериментальной практике (окисление органических веществ почвы при их количественном определении, окисление и восстановление гумусовых кислот в структурных исследованиях, перевод определяемого эле-

Нормальные окислительно-восстановительные потенциалы E^0 по отношению к потенциалу нормального водородного электрода при 25° С (по Лурье, 1979)

Символ элемента	Высшая степень окисления	$+n e^-$	Низшая степень окисления	$E^0, В$
As	$H_3AsO_4 + 2H^+$	$+2e^-$	$HAsO_2 + 2H_2O$	$+0,56$
	$AsO_4^{3-} + 2H_2O$	$+2e^-$	$AsO_2^- + 4OH^-$	$-0,71$
C	$CH_3OH + 2H^+$	$+2e^-$	$CH_4 \uparrow + H_2O$	$+0,59$
	$C_6H_4O_2 + 2H^+$ (хинон)	$+2e^-$	$C_6H_4(OH)_2$ (гидрохинон)	$+0,699$
	$CH_3COOH + 2H^+$	$+2e^-$	$CH_3CHO + H_2O$	$-0,12$
	$CO_2 \uparrow + 2H^+$	$+2e^-$	$CO \uparrow + H_2O$	$-0,12$
Cl	$Cl_2 \uparrow$	$+2e^-$	$2Cl^-$	$+1,359$
	$2ClO_4^- + 16H^+$	$+14e^-$	$Cl_2 \uparrow + 8H_2O$	$+1,39$
	$ClO_4^- + 8H^+$	$+8e^-$	$Cl^- + 4H_2O$	$+1,38$
	$ClO_4^- + 4H_2O$	$+8e^-$	$Cl^- + 8OH^-$	$+0,56$
Cr	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+$	$+6e^-$	$2Cr^{3+} + 7H_2O$	$+1,33$
	$CrO_4^{2-} + 4H_2O$	$+3e^-$	$Cr(OH)_3 + 5OH^-$	$-0,13$
Cu	Cu^{2+}	$+2e^-$	$Cu \downarrow$	$+0,345$
	Cu^{2+}	$+e^-$	Cu^+	$+0,159$
	$Cu(NH_3)_4^{2+}$	$+e^-$	$Cu(NH_3)_2^+ + 2NH_3$	$-0,01$
Fe	Fe^{3+}	$+e^-$	Fe^{2+}	$+0,771$
	$Fe(OH)^{3\downarrow}$	$+e^-$	$Fe(OH)_2 \downarrow + OH^-$	$-0,56$
H	$2H^+$	$+2e^-$	$H_2 \uparrow$	$0,0000$
	$2H_2O$	$+2e^-$	$H_2 \uparrow + 2OH^-$	$-0,828$
	$H_2O_2 + 2H^+$	$+2e^-$	$2H_2O$	$+1,77$
Hg	Hg_2^{2+}	$+2e^-$	$Hg \downarrow$	$+0,792$
I	$I_2 \downarrow$	$+2e^-$	$2I^-$	$+0,536$
	IO_3^-	$+4e^-$	$HIO + 2H_2O$	$+1,14$
	$IO_3^- + 2H_2O$	$+4e^-$	$IO^- + 4OH^-$	$+0,14$
	$IO_3^- + 6H^+$	$+6e^-$	$I^- + 3H_2O$	$+1,08$
	$IO_3^- + 3H_2O$	$+6e^-$	$I^- + 6OH^-$	$+0,26$
Mn	Mn^{3+}	$+e^-$	Mn^{2+}	$+0,151$
	$Mn(OH)_3 \downarrow$	$+e^-$	$Mn(OH)_2 + OH^-$	$+0,1$
	$Mn(OH)_3 \downarrow + 3H^+$	$+e^-$	$Mn^{2+} + 3H_2O$	$+1,84$
	$MnO_2 \downarrow + 4H^+$	$+2e^-$	$Mn^{2+} + 2H_2O$	$+1,23$
	MnO_4^-	$+e^-$	MnO_4^{2-}	$+0,558$
	$MnO_4^- + 4H^+$	$+3e^-$	$MnO_2 \downarrow + 2H_2O$	$+1,69$
	$MnO_4^- + 8H^+$	$+5e^-$	$Mn^{2+} + 4H_2O$	$+1,51$
N	$HNO_2 + H^+$	$+e^-$	$NO \uparrow + H_2O$	$+0,98$
	$2HNO_2 + 4H^+$	$+4e^-$	$N_2O \uparrow + 3H_2O$	$+1,29$
	$2NO_2^- + 4H_2O$	$+6e^-$	$N_2 \uparrow + 8OH^-$	$+0,41$
	$NO_3^- + 3H^+$	$+2e^-$	$HNO_2 + H_2O$	$+0,94$
	$NO_3^- + H_2O$	$+2e^-$	$NO_2^- + 2OH^-$	$+0,01$
	$NO_3^- + H_2O$	$+e^-$	$NO_2 \uparrow + 2OH^-$	$-0,86$
O	$O_2 \uparrow + 4H^+$	$+4e^-$	$2H_2O$	$+1,229$
	$O_2 \uparrow + 4H^+ (10^{-7}M)$	$+4e^-$	$2H_2O$	$+0,815$
	$O_2 \uparrow + 2H^+$	$+2e^-$	H_2O_2	$+0,682$
	$H_2O_2 + 2H^+$	$+2e^-$	$2H_2O$	$+1,77$
	$O_3 + 2H^+$	$+2e^-$	$O_2 \uparrow + H_2O$	$+2,07$
S	$S \downarrow$	$+2e^-$	S^{2-}	$-0,464$
	$S_2O_3^{2-} + 6H^+$	$+4e^-$	$2S \downarrow + 3H_2O$	$+0,5$
	$SO_4^{2-} + 4H^+$	$+2e^-$	$H_2SO_3 + H_2O$	$+0,17$
	$SO_4^{2-} + H_2O$	$+2e^-$	$SO_3^{2-} + 2OH^-$	$-0,93$
	$SO_4^{2-} + 4H_2O$	$+8e^-$	$S^{2-} + 8OH^-$	$-0,68$

мента в высшую или низшую степень окисления, как при определении Мп, и т. п.

В практической экспериментальной работе удобно пользоваться не термодинамическим или кажущимся стандартным потенциалом, а так называемым формальным потенциалом. Формальный потенциал равен потенциалу такой системы, в которой концентрации реагирующих веществ и продуктов реакции равны одному молю, а концентрации

других компонентов раствора точно известны. Если участвующие в реакции окислители и восстановители не реагируют с другими компонентами раствора, то формальный потенциал совпадает с кажущимся стандартным окислительно-восстановительным потенциалом.

Если известна протекающая реакция, то по величинам нормальных окислительно-восстановительных потенциалов и измеренному потенциалу системы можно рассчитать отношение активностей или концентраций окислителя и восстановителя в системе. В принципе решается и обратная задача: нахождение величины окислительно-восстановительного потенциала по составу системы. Попытки решения этих задач были предприняты и по отношению к почвам. И. П. Сердобольский вывел уравнение, связывающее ОВП и содержание в почве закисного железа:

$$E = 1,112 + 0,145\sqrt{\Gamma} - 0,174 \text{ pH} - 0,0581 \lg [\text{Fe}^{2+}],$$

где Γ — ионная сила раствора. В этом уравнении учтена величина нормального окислительно-восстановительного потенциала и произведение растворимости гидроксидов железа. По Е. А. Яриловой, количество двухвалентного марганца в почве связано с величиной ОВ-потенциала уравнением:

$$E = 0,991 + 0,0581\sqrt{\Gamma} - 0,116 \text{ pH} - 0,029 \lg [\text{Mn}^{2+}].$$

Нетрудно заметить, что различные числовые коэффициенты при членах уравнения, содержащих величины ионной силы и pH, связаны с различным числом электронов, участвующих в реакции (для железа — 1, для марганца — 2), и числом водородных ионов, вступающих в реакцию. Ниже приведены уравнения, характеризующие окислительно-восстановительные реакции в гидроморфных почвах для соединений марганца, железа и серы (по Г. Брюммеру).

Оксид Mn (III, IV) \rightleftharpoons ион Mn^{2+}

1. $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
 $E_h = 1,229 - 0,118 \text{ pH} - 0,030 \lg [\text{Mn}^{2+}]$
2. $\text{Mn}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$
 $E_h = 1,480 - 0,177 \text{ pH} - 0,059 \lg [\text{Mn}^{2+}]$
3. $\text{Mn}_3\text{O}_4 + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 3\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
 $E_h = 1,820 - 0,236 \text{ pH} - 0,089 \lg [\text{Mn}^{2+}]$

Оксид Fe (III) \rightleftharpoons ион Fe^{2+}

4. $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$
 $E_h = 1,058 - 0,177 \text{ pH} - 0,059 \lg [\text{Fe}^{2+}]$
5. $\alpha\text{-FeOOH} + 3\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
 $E_h = 0,736 - 0,177 \text{ pH} - 0,059 \lg [\text{Fe}^{2+}]$
6. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$
 $E_h = 0,728 - 0,177 \text{ pH} - 0,059 \lg [\text{Fe}^{2+}]$

Оксид Mn (III, IV) \rightleftharpoons ион Mn^{2+} + оксид Mn (II, III)

7. $3\text{MnO}_2 + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$
 $E_h = 1,103 - 0,089 \text{ pH} - 0,0151 \lg [\text{Mn}^{2+}]$
8. $2\text{Mn}_2\text{O}_3 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$
 $E_h = 1,140 - 0,118 \text{ pH} - 0,030 \lg [\text{Mn}^{2+}]$

Оксид Fe (III) \rightleftharpoons оксид Fe (II, III) + Fe^{2+}

9. $4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Fe}_3(\text{OH})_8 + \text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
 $E_h = 0,743 - 0,118 \text{ pH} - 0,0301 \lg [\text{Fe}^{2+}]$

Сульфат-сульфид

10. $\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$
 $E_h = 0,303 - 0,074 \text{ pH} + 0,007 \lg [\text{SO}_4^{2-}]/[\text{H}_2\text{S}]$
11. $\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$
 $E_h = 0,255 - 0,066 \text{ pH} + 0,007 \lg [\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HS}^-]$

Приведенные уравнения отражают только возможные в почвах окислительно-восстановительные процессы. Во все уравнения величина рН входит с минусовым знаком. Это означает, что чем выше рН почвы, тем меньше, при прочих равных условиях, будет величина окислительного потенциала. Подкисление почвы должно вызывать обратную реакцию — повышение потенциала, если только этому не препятствуют сопутствующие процессы.

Окислительная (восстановительная) емкость почвы отвечает максимальному количеству восстановителя (окислителя), которое может быть связано с почвой. Для выражения емкости можно использовать любую размерность (г-экв/г, мг-экв/100 и т. п.). Различают полную окислительную емкость почвы и частичную емкость.

Частичную, или фракционную, окислительно-восстановительную емкость находят по результатам взаимодействия почвы с окислителями (восстановителями), различающимися по концентрации или нормальному окислительному потенциалу; например, 0,1 н. KMnO_4 , 0,05 н. KMnO_4 , 1,0 н. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и т. д. Чем выше окислительный потенциал реагента, тем больше его связывается почвой. Очевидно, что по мере увеличения окислительной силы реагента в реакцию вступают все более трудно окисляемые соединения. Это позволяет составить представление о количественном содержании и соотношении в почве компонентов, различающихся по устойчивости к действию окислителей и восстановителей. Пример определения фракционного состава окислительно-восстановительных систем в почвах приведен в табл. 83; с по-

Таблица 83
Фракционный состав
окислительно-восстановительных систем в почвах
по реакциям с KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
(по Драман, 1979)

Реагент и температура		Окислительно-восстановительная емкость, мг-экв/100 г почвы	
		дерново-подзолистая почва	чернозем
KMnO_4	1 н., 60°	693	973
	1 н., 20°	—	466
	0,5 н., 60°	341	489
	0,5 н., 20°	52	316
	0,1 н., 60°	100	200
	0,1 н., 20°	33	50
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	1 н., 20°	445	574
	0,5 н., 20°	138	307
	0,1 н., 20°	23	66

вышением концентрации и температуры расход окислителей растет. Согласно этим данным, в черноземе присутствуют легкоокисляемые вещества, на которые было израсходовано 50 мг-экв/0,1 н. KMnO_4 при 20° С. Вторая фракция представлена трудноокисляемыми веществами (расход 0,1 н. KMnO_4 равен $316 - 50 = 266$ мг-экв); очень трудноокисляемые вещества потребовали для окисления $466 - 316 = 150$ мг-экв KMnO_4 .

В почвенных условиях значительная часть участвующих в ОВ-реакциях компонентов представлена твердыми фазами, активность которых постоянна и принята равной единице. В реакциях с участием

твердых фаз почва будет проявлять высокую буферность до тех пор, пока эти компоненты полностью не прореагируют.

В почвенной литературе понятие буферности используют и в более широком смысле: не только как скорость изменения потенциала при внесении в почву окислителей или восстановителей, но и как способность противостоять изменению ОВ-потенциала при любых внешних воздействиях (влажность, температура, реакция среды, внесение органических удобрений и т. п.). Это понятие характеризует устойчивость окислительно-восстановительных систем почвы в природных динамических условиях и ее можно называть динамической буферностью. В почвах в природной обстановке с малыми скоростями реагируют гумусовые вещества, минералы гидроокислов железа, особенно медленно реагируют компоненты, входящие в кристаллическую решетку алюмосиликатов. Поэтому обычно наблюдаемая динамика окислительного потенциала отражает как истинную буферность почвы, так и кинетические параметры реакций. Динамическая буферность зависит и от развития живых организмов. Внесение в почву веществ, стимулирующих или угнетающих развитие микрофлоры, но не вступающих в окислительно-восстановительные реакции, может вызвать сдвиг окислительного потенциала почвы.

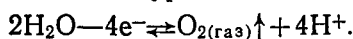
Потенциалопределяющие системы в почвах

Почвы содержат большой набор окислительно-восстановительных пар. В их числе $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{2+}$, $\text{Mn}^{2+}-\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$, $\text{Cu}^{+}-\text{Cu}^{2+}$, $\text{Co}^{2+}-\text{Co}^{3+}$, $\text{NO}_3^{-}-\text{NO}_2^{-}$, $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{S}$ и др.

Присутствуют и органические окислительно-восстановительные системы, например хиноны. Однако в почвенных растворах гумусных горизонтов всех автоморфных почв концентрации ионов Fe, Mn, Cu, Co, нитратов и сульфидов весьма малы. Содержание Mn даже в 1 н. H_2SO_4 -вытяжке составляет миллиграммы на 1 кг почвы, редко повышается до 100—150 мг. Концентрации Cu и Co в кислотных вытяжках составляют от десятых долей до нескольких миллиграммов на 1 кг. В природных почвенных растворах их концентрация во много раз ниже. В зависимости от величины pH концентрация ионов Fe^{3+} может колебаться в почвенных растворах в интервале $10^{-6}-10^{-20}$ М/л. Не велико и содержание свободных нитратов и нитритов. Поэтому почвенный раствор должен обладать невысокой окислительно-восстановительной емкостью и буферностью, а величина окислительного потенциала не может быть устойчивой.

В число основных потенциалопределяющих веществ в автоморфных почвах входят кислород, растворенный в почвенном растворе, продукты жизнедеятельности почвенной микрофлоры и вода. Почти все почвенные реакции, за исключением окисления на контакте сухая почва — почвенный воздух, происходят в водной среде, а сама вода может выступать как в качестве окислителя, так и в качестве восстановителя.

Окисление воды описывается уравнением:



Для этой реакции величина потенциала может быть вычислена по формуле:

$$E=1,23+\frac{0,0581}{4}\lg\frac{[\text{O}_2][\text{H}^{+}]^4}{[\text{H}_2\text{O}]^2}.$$

Поскольку активность воды в жидкой фазе равна единице, то при пар-

циальном давлении O_2 , равном 1 атм, можно записать:

$$E = 1,23 + \frac{0,0581}{4} \lg [H^+]^4 = 1,23 + 0,0581 \lg [H^+] = \\ = 1,23 - 0,0581 \text{ рН (при } 20^\circ \text{С).}$$

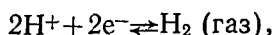
Это уравнение показывает верхнюю (окислительную) границу устойчивости воды. Изменение парциального давления кислорода мало влияет на величину E , и поэтому при обычных колебаниях давления им можно пренебречь.

Графически функция E —рН для системы H_2O — H_2 — O_2 выражается прямыми линиями (рис. 65). При рН 7 потенциал системы равен $E = 1,23 - 0,0581 \text{ рН} = 0,82 \text{ В}$. При более высоких потенциалах происходит разложение воды с выделением кислорода, но эта реакция идет с очень малой скоростью, и для ее реализации нужны катализаторы или превышение равновесного потенциала не менее чем на 0,5 В.

Нижняя граница устойчивости воды обусловлена реакцией восстановления $2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2 (\text{газ}) + 2OH^-$, для которой

$$E = E^0 + \frac{0,0581}{2} \lg \frac{[H_2O]^2}{[H_2][OH^-]^2}.$$

Фактически при этом происходит восстановление водородного иона:



тогда

$$E = E^0 + \frac{0,0581}{2} \lg \frac{[H^+]^2}{[H_2]},$$

что отвечает потенциалу водородного электрода:

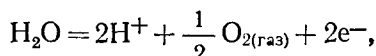
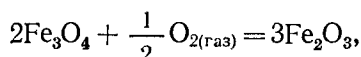
$$E = -0,0581 \text{ рН (при } 20^\circ \text{С и } P_{H_2} = 1).$$

Эти две реакции определяют границы устойчивости воды в природных условиях (см. рис. 65). В насыщенной газообразным водородом среде при рН 7 величина окислительного потенциала равна $-0,41 \text{ В}$. Давление водорода в природных почвенных образованиях обычно весьма невелико, поэтому нижняя граница окислительного потенциала при рН 7 несколько повышается, до $-0,30 \div -0,35 \text{ В}$.

Окислительно-восстановительное разложение воды осуществляется очень медленно, но высокодисперсные глинистые минералы и оксиды обладают развитой удельной поверхностью и каталитической активностью. Под влиянием этих компонентов реакция может быть ускорена. Распаду воды может способствовать и бактериальная микрофлора. При таких условиях вода в почвах служит своеобразным окислительно-восстановительным буфером с очень большой емкостью, ограничивающим диапазон встречающихся в почвах окислительно-восстанови-

тельных потенциалов. При рН 7 устойчивость воды определяется интервалом величин ОВ-потенциалов от +0,8 до -0,3 В. Этот диапазон характерен и для почв; потенциалы выше +0,8 и ниже -0,3 В практически не встречаются ни в природных почвах, ни в лабораторном эксперименте, если, конечно, в почву не были искусственно внесены большие дозы очень сильных окислителей или восстановителей.

В автоморфных почвах окислительно-восстановительные реакции минеральных и органических веществ протекают с участием воды. Например, по Р. М. Гаррелсу и Ч. Л. Крайсту, реакция окисления магнетита Fe_3O_4 до гематита Fe_2O_3 протекает сопряженно с реакцией разложения воды:



или суммарно:



Окислительный потенциал этой системы равен:

$$E = 0,221 + \frac{0,0581}{2} \lg \frac{[\text{Fe}_2\text{O}_3]^3 [\text{H}^+]^2}{[\text{Fe}_3\text{O}_4]^2 [\text{H}_2\text{O}]}.$$

Принимая во внимание, что активности воды и твердых фаз равны единице, получим:

$$E = 0,221 + \frac{0,0581}{2} \lg [\text{H}^+]^2 = 0,221 - 0,0581 \text{ рН}.$$

Это уравнение аналогично уравнению зависимости E — рН для чистой воды и отличается от нее только величиной нормального потенциала. Близкие зависимости могут быть выведены для других окислов и ионов железа.

Для почв и почвенных суспензий (по крайней мере для тех почв, которые характеризуются окислительными или умеренно восстановительными процессами) зависимость между окислительным потенциалом и рН практически та же, что и для системы вода — кислород воздуха. Если суспензии образцов различных генетических горизонтов почв довести до различных значений рН (добавляя кислоту или основание) и затем измерить величину E_h , то наблюдается прямая зависимость, отвечающая уравнению $E_h = A - B \text{ рН}$ со значениями A от 720 мВ до 890 мВ и угловым коэффициентом B порядка 40—60 мВ. Это подтверждает, что в малобуферных средах, какими являются большинство почв, основную роль играет система $\text{H}_2\text{O} - \text{O}_2 - \text{H}^+$. В природных почвах с преобладанием анаэробных условий решающее значение приобретают продукты жизнедеятельности микроорганизмов.

Существующая связь между окислительным потенциалом и рН растворов позволила У. М. Кларку и Б. Коэну ввести понятие о величине $r\text{H}_2$. Эта величина, по первоначальному замыслу, позволяла учесть влияние рН на окислительный потенциал.

Величина $r\text{H}_2$ вычисляется по уравнению:

$$r\text{H}_2 = -\lg P_{\text{H}_2} = 2 \left(\frac{E_h}{\phi} + \text{рН} \right)$$

или, при 20°С

$$r\text{H}_2 = \frac{E_h}{0,029} + 2 \text{ рН}.$$

Величина rH_2 , по смыслу уравнения, соответствует такому парциальному давлению водорода в окислительно-восстановительной системе, при котором в системе создается данное значение E_h . Формулу, по которой вычисляют величину rH_2 , можно привести к виду:

$$E_h = 0,029 rH_2 - 0,058 \text{ рН или}$$

$$E_h = A - 0,058 \text{ рН.}$$

Отсюда ясно, что величина rH_2 отражает ту же зависимость между E_h и рН, как и приведенное выше уравнение для системы $2H_2O - 4e^- \rightleftharpoons O_2 + 4H^+$. Аналогичную форму имеют уравнения, описывающие участие в ОВ-процессах оксидов железа.

Окислительное состояние главнейших типов почв

Профильные кривые распределения ОВ-потенциалов для большинства автоморфных и гидроморфных почв можно подразделить на две основные группы. Почвы первой группы характеризуются сравнительно однородным окислительным профилем при некоторой общей тенденции к повышению или понижению окислительного потенциала вниз по профилю. Во вторую группу входят почвы с дополнительным грунтовым увлажнением; в таких почвах наблюдается резкая смена окислительного режима по профилю и величины ОВ-потенциалов быстро падают в нижних оглеенных горизонтах: окислительные или умеренно окислительные условия сменяются в этих горизонтах восстановительными.

Величины окислительных потенциалов и характер их профильного распределения приведены на рис. 66. В дерново-подзолистых почвах летом потенциалы верхних горизонтов близки к 450—550 мВ и их изменения сильно зависят от конкретных погодных условий. Минимальные значения ОВП в верхних горизонтах почв обусловлены микробиологической деятельностью и влиянием органического вещества как фактора стимулирующего развитие микрофлоры. Повышение потенциалов в средней части профиля, по крайней мере частично, объясняется высоким содержанием свободных и слабо окристаллизованных соединений окисного железа. В наиболее глубоких горизонтах дерново-подзолистых почв можно заметить тенденцию к падению ОВ-потенциалов; в этих горизонтах аэрация весьма ограничена. Наиболее ясно падение потенциалов выражено в подверженных оглеению горизонтах.

В профилях пойменных луговых и торфянистых почв величины окислительных потенциалов ниже, чем в дерново-подзолистых, и уже в верхних горизонтах часто находятся в пределах 400—440 мВ. В верхней части профиля этих почв, как и в дерново-подзолистых, потенциалы несколько неустойчивые; ниже 20—30 см заметно отчетливое повышение потенциалов. Характерным отличием от дерново-подзолистых почв служит резкое падение ОВ-потенциалов при переходе к водонасыщенным горизонтам почв. В них потенциалы падают до 250—300 мВ и ниже. Отсюда следует, что водонасыщенность почвы прямо или косвенно влияет на уровень ОВ-потенциалов, в частности за счет снижения поступления кислорода воздуха. Однако связь ОВП с влажностью далеко не всегда однозначна. Например, дождевая вода, обогащенная O_2 , может способствовать повышению окислительного потенциала.

В черноземах, лугово-черноземных почвах, некоторых пойменных луговых и дерновых почвах окислительный профиль близок к профилю дерново-подзолистых почв. В верхних горизонтах этих почв потенциалы близки к 500—550 мВ. Равномерность распределения величин ОВП

по профилю зависит от глубины проникновения и равномерности пространственного распределения корневых систем, от степени перерывности профиля почвенными животными, скоплений карбонатов и других факторов.

Влажные солончаки, болотные, лиманные почвы южных районов СССР характеризуются небольшими величинами окислительных потен-

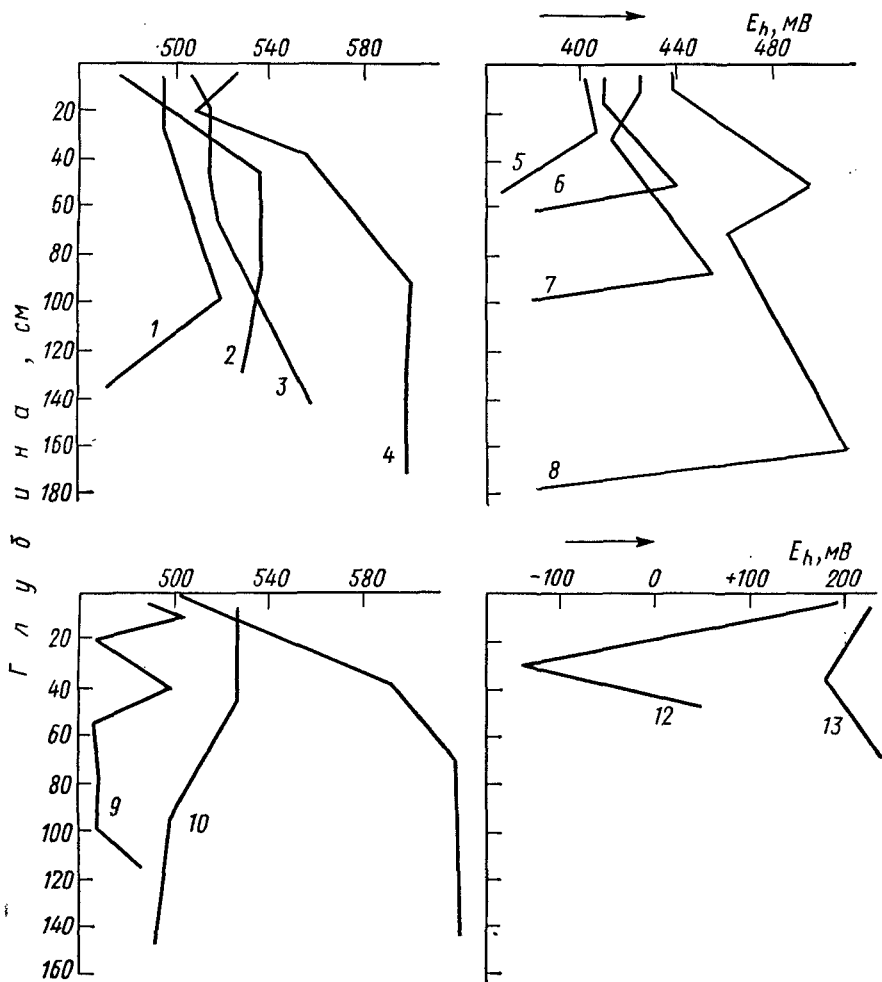


Рис. 66. Изменение окислительного потенциала по профилю почв:

1 — дерново-сильноподзолистая среднесуглинистая глееватая, 2 — дерново-сильноподзолистая легкосуглинистая, 3 — дерново-подзолистая супесчаная, 4 — дерново-сильноподзолистая среднесуглинистая, 5 — лугово-болотная пойменная, 6 — торфянисто-железисто-глеевая, 7 — ожеженный маломощный пойменный торфяник, 8 — лугово-глеевая тяжелосуглинистая, 9 — чернозем обыкновенный, 10 — лугово-черноземная, 11 — дерново-луговая пойменная, 12—13 — солончак

циалов даже в верхних горизонтах, не превышающих +200 мВ и снижающихся вниз по профилю до —50÷—100 мВ. Профильное распределение потенциалов в таких почвах может быть крайне неоднородным из-за быстрой вертикальной смены преобладающих элементарных процессов. В таких почвах могут чередоваться органогенные горизонты,

представленные скоплениями органических остатков типа наилок или войлока, охристые горизонты скопления окисных соединений железа, яркие глеевые горизонты; в ильменно-болотных почвах часто выделяется сероводород. В таких условиях на общем фоне развития восстановительных процессов и низких величин ОВП можно наблюдать как резкие скачки ОВ-потенциалов, так и сравнительно равномерное их распределение по профилю.

Типы окислительно-восстановительных режимов

Классификация окислительно-восстановительных режимов основана на учете уровней окислительных потенциалов, при которых происходят качественные изменения ОВ-процессов в почвах, сопровождающиеся изменением условий питания растений и направленностью почвообразовательного процесса.

В первом приближении почвы можно разделить на две большие группы: почвы с преобладанием окислительных условий и почвы с преобладанием восстановительных процессов. Первая группа включает автоморфные почвы и часть почв со слабо выраженным гидроморфизмом. Вторая группа включает болотные почвы, многие пойменные почвы, затопляемые рисовые почвы.

Разделения почв на две большие группы по преобладанию окислительных или восстановительных процессов недостаточно для решения генетических и прикладных задач.

Большая степень детализации предусмотрена в классификации А. И. Перельмана. Для зоны гипергенеза он выделяет 3 варианта окислительно-восстановительной обстановки: 1) *окислительную*; 2) *восстановительную без сероводорода* (глеевую); 3) *восстановительную сероводородную*. По А. И. Перельману, геохимические особенности при развитии восстановительных процессов связаны не столько с величиной E_h , сколько с наличием или отсутствием сероводорода или его производных. Окислительная обстановка, по А. И. Перельману, характеризуется присутствием свободного кислорода или других сильных окислителей; такие элементы, как железо, марганец, медь, сера, находятся при этом в высоких степенях окисления. При окислительной обстановке величины E_h щелочных почв находятся в пределах $+0,15 — +0,6—0,7$ В, для кислых почв характерны величины выше $0,4—0,5$ В. При восстановительной глеевой обстановке в воде нет кислорода (или его очень мало), присутствуют CO_2 , CH_4 , сероводорода нет или его мало. В щелочной среде величины E_h ниже $+0,15$ В, в кислой — ниже $+0,4 ÷ +0,5$ В. Для восстановительной сероводородной обстановки характерно отсутствие в водах свободного кислорода, присутствие значительных количеств сероводорода, метана, других углеводородов, щелочная среда; величины E_h ниже 0 и могут достигать $-0,5 ÷ -0,6$ В.

Соответственно этой классификации А. И. Перельман выделяет следующие три ряда почв по особенностям протекающих в них окислительно-восстановительных процессов.

Первый ряд — почвы с преобладанием окислительной среды. К ним автор относит автоморфные почвы (черноземы, каштановые, красноземы, буроземы, большинство почв пустынь и т. д.).

Второй ряд — почвы с восстановительной глеевой обстановкой, объединяет заболоченные почвы с развитием устойчивых восстановительных глеевых процессов в постоянно переувлажненных горизонтах их профиля.

Третий ряд — почвы с восстановительной сероводородной обстановкой, объединяет солончаки и солончаковые болотные почвы степей

и пустынь, переувлажненные сильно минерализованные сульфатными водами.

На основе анализа экспериментальных данных И. С. Кауричев предложил детальную группировку почв по окислительно-восстановительным режимам. Эта группировка наиболее полно охватывает различные почвы и позволяет различать 4 типа окислительно-восстановительных режимов в почвах; 1) почвы с абсолютным господством окислительных процессов; 2) почвы с господством окислительных процессов; 3) почвы с контрастным окислительно-восстановительным режимом; 4) почвы с господством восстановительных условий по всему профилю (табл. 84). Существенная особенность этой группировки в том,

Таблица 84

Группировка почв по окислительно-восстановительному режиму
(по Кауричеву, 1979)

Тип ОВ-режима	Почвы	Примечание
1. Почвы с абсолютным господством окислительных процессов	автоморфные почвы степей, полупустынь и пустынь; черноземы, каштановые, серо-коричневые, бурые полупустынные, сероземы, серо-бурые и др.	
2. Почвы с господством окислительных процессов	дерново-подзолистые, серые лесные, бурые лесные (неоглеенные), красноземы, солонцы степные	
3. Почвы с контрастным ОВ-режимом: а) почвы с развитием сезонных восстановительных процессов в верхних горизонтах, б) почвы с развитием оглеения в нижних горизонтах (грунтово-оглеенные), в) почвы с развитием устойчивых восстановительных процессов в нижней части профиля г) почвы с контрастной сменой окислительной обстановки по всему профилю.	болотно-подзолистые, подзолистые, дерново-подзолистые, серые лесные глеевые, бурые лесные глеевые, солоды, луговые солонцы, желтоземы луговые почвы, орошаемые почвы с близким уровнем грунтовых вод болотные торфяные мелиорируемые почвы почвы под культурой затопляемого риса	целесообразно разделение на почвы с кислым глееобразованием и почвы с щелочным глееобразованием
4. Почвы с господством восстановительных условий по всему профилю: а) почвы с господством восстановительной глеевой обстановки б) почвы с господством сероводородной восстановительной обстановки	болотные торфяно-глеевые, иловато-болотные, дерново-глеевые, тундровые глеевые солончаки, солончаковатые почвы, переувлажненные сильно минерализованными сульфатными грунтовыми водами	то же

что она учитывает особенности не только общего уровня ОВ-потенциалов, характерного для группы почв, но и сезонную динамику окислительных процессов. Она учитывает также профильное распределение ОВ-процессов, что не отражено в классификации Перельмана, но имеет

исключительно важное значение для понимания генезиса почв, их диагностики и для решения вопросов о необходимости мелиоративного регулирования ОВ-режимов.

Трансформация и миграция химических компонентов в почвах связаны не только с общим типом окислительного режима, но и с его стабильностью, с характером переходов в ландшафте от одной окислительно-восстановительной обстановки к другой. Важное значение приобретает растянутость или сжатость переходных зон, перепад величин окислительных потенциалов, что отражается на распространении корневых систем растений, потоке элементов и формировании контактных горизонтов. С этой целью группировка почв по ОВ-режиму может быть дополнена выделением характерных зон (областей) в пределах почвенного профиля или ландшафта, различающихся по устойчивости окислительных режимов. Эти зоны выделяются с учетом среднего уровня окислительно-восстановительного потенциала, свойственного данной зоне, и характера расположения эквипотенциальных линий, т. е. линий, соединяющих в почвенном профиле участки с одинаковыми значениями окислительного потенциала. Для типичных ландшафтов средней и южной тайги Д. С. Орлов и А. Р. Джиндил предложили различать следующие зоны.

1. Зона стабильного преобладания окислительных процессов. Характеризуется величинами ОВП в среднем более 450 мВ. Эквипотенциальные линии распределения величин ОВП расположены равномерно и часто параллельно поверхности. С глубиной окислительный потенциал изменяется сравнительно медленно, перепад потенциалов до глубины 1 м обычно не превышает 50—100 мВ.

2. Зона устойчивого развития восстановительных процессов. Для нее характерны величины ОВП меньше 350—400 мВ, чаще меньше 200—250 мВ. Расположение эквипотенциальных линий также равномерное, но перепады потенциалов могут быть более резкими, чем в зоне стабильных окислительных процессов.

3. Зона неустойчивых величин ОВП; Это те почвы, в которых развитие окислительно-восстановительных процессов существенно зависит от погодных условий; они характеризуются пятнистостью, очаговостью развития окислительно-восстановительных процессов, эквипотенциальные линии образуют причудливый рисунок. В сухие годы или сезоны пространственное распределение окислительно-восстановительных процессов в таких почвах приближается к распределению в зоне стабильных окислительных процессов.

4. Переходные зоны между устойчивыми окислительными и устойчивыми восстановительными полями. Для них характерно очень частое расположение эквипотенциальных линий. Эти зоны встречаются на периферии торфяников или почв с близкими грунтовыми водами, по берегам рек и водоемов, в местах выхода на поверхность почвенно-грунтовых вод.

Характер расположения эквипотенциальных линий в различных зонах показан на рис. 67.

В сельскохозяйственном отношении типизация окислительно-восстановительных режимов и состояний почв должна быть дополнена подразделением всего обычно встречающегося диапазона окислительных потенциалов (для почв это преимущественно интервал от —200 до +700 мВ) на более или менее узкие интервалы, благоприятные или неблагоприятные для развития отдельных культур. Такая градация необходима для решения вопроса о необходимости мелиоративного регулирования окислительного режима используемых почв и для

правильного выбора культур, выращиваемых на почвах с различной окислительно-восстановительной обстановкой. Одна из первых попыток в этом направлении была сделана Н. К. Хтряном, который для

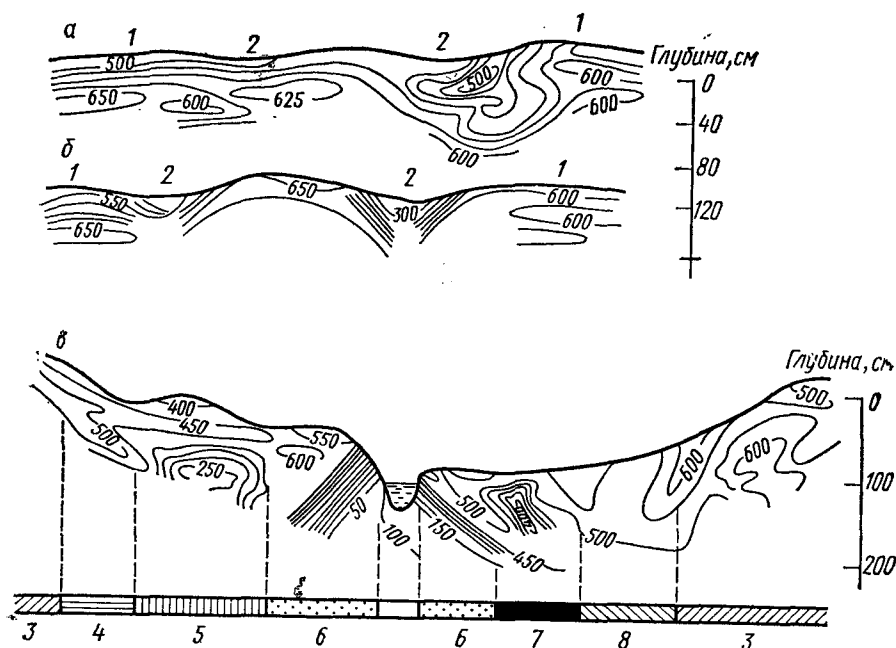


Рис. 67. Типы пространственного распределения окислительных потенциалов в почвах (потенциалы даны в мВ): а — водораздел, сухое лето, б — водораздел, влажное лето, в — долинные почвы; 1 — дерново-подзолистые почвы, 2 — торфянисто-подзолисто-глеевые, 3 — дерново-подзолистые пахотные, 4 — лугово-глеевые, 5 — торфянисто-железисто-глеевые, 6 — дерново-луговые, 7 — торфяник, 8 — дерново-подзолисто-глеевые

черноземов и некоторых других почв Армении предложил использовать следующую шкалу ОВП.

Характер процессов	ОВП, мВ
Интенсивно восстановительные	< +200
Умеренно восстановительные	200—300
Слабовосстановительные	300—400
Слабоокислительные	400—500
Умеренно окислительные	500—600
Интенсивно окислительные	> 600

Эта шкала может быть использована для характеристики почвенных режимов, но степень детализации шкалы и границы интервалов нуждаются в дальнейшей практической проверке.

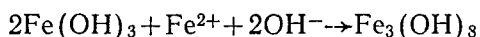
Влияние окислительно-восстановительных процессов на химическое состояние почв

Состояние химических элементов и соединений в почвах тесно связано с уровнем окислительного потенциала. Эта связь двусторонняя; величина потенциала влияет на трансформацию химических компонентов почвы, но и химический состав почвы может способство-

вать или препятствовать изменению окислительного потенциала как в сторону его повышения, так и понижения. В малогумусных почвах величина потенциала в значительной мере обусловлена абиотическим фактором. В богатых гумусом почвах, где условия для жизнедеятельности микрофлоры благоприятны, часто наблюдается интенсивное развитие глубоких восстановительных процессов за счет жизнедеятельности микроорганизмов. В этом случае очень сильное влияние на уровень окислительного потенциала оказывают температура и влажность почвы.

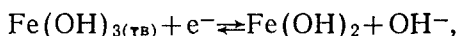
Соединения железа. В окислительно-восстановительных реакциях преимущественно участвуют ионные формы Fe(II) и Fe(III) , различные по составу гидроксиды, а также некоторые фосфаты и сульфиды железа. Безводные ионы Fe(II) и Fe(III) бесцветны, гидратированный ион закиси железа имеет бледно-зеленую окраску. Образующийся в водных растворах осадок Fe(OH)_2 белого цвета в присутствии кислорода воздуха легко окисляется; сначала образуются промежуточные продукты, содержащие одновременно Fe(II) и Fe(III) , окраска их изменяется от бледных грязно-зеленых тонов до почти черной. Гидроксид трехвалентного железа Fe(OH)_3 красновато-бурого цвета легко образует коллоидные растворы. Устойчивость закисного железа зависит от реакции среды; в сернокислых растворах, например, FeSO_4 сохраняется долго, тогда как в щелочной среде практически не удается получить чистый осадок Fe(OH)_2 , не содержащий трехвалентного железа. Среди других соединений железа на окислительные процессы быстро реагируют сульфиды двухвалентного железа FeS , пирит FeS_2 и фосфаты железа. Сульфид трехвалентного железа Fe_2S_3 , так же как и сульфид Fe(II) , — черного цвета и практически нерастворим, но во влажном состоянии на воздухе он быстро разлагается с образованием Fe(OH)_3 .

Закисное железо в значительных количествах присутствует только в переувлажненных и затопляемых почвах; оно может быть представлено карбонатом железа FeCO_3 , фосфатом $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, сульфидом FeS , а также ферроферригидроксидом $\text{Fe}_3(\text{OH})_8$. Последний образуется в щелочной среде:



и дает осадки темного оливково-зеленого цвета.

Несмотря на высокое значение нормального окислительного потенциала системы $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+}$, равного $+0,771$ В при 25°C , в почвенных условиях закисные соединения железа в значительных количествах появляются только при развитии восстановительных процессов и значительном снижении потенциалов. Это вызвано тем, что железо представлено в почвах многообразными формами соединений, различающимися по растворимости и константам нестойкости. Одной из ведущих систем может быть следующая:



нормальный окислительный потенциал которой равен $-0,56$. Низкий потенциал этой системы, обычно присутствующей в почвах, объясняет преобладание в почвах Fe(III) даже при потенциалах $+400 \div +500$ мВ.

Области стабильности различных форм соединений железа в координатах $\text{pH} - E_h$ приведены на рис. 68; положительно заряженные простые ионы железа (III) в растворе присутствуют только в сильноокислой среде при pH 3 и ниже и при высоких значениях ОВП, близких к:

300 мВ. Такие сочетания в почвах встречаются редко. В наиболее характерном для почвы интервале рН от 5 до 8 и при обычных потенциалах порядка 500—600 мВ преобладающей формой должен быть гидроксид железа (III). Развитие восстановительных процессов в первую очередь вызывает появление $\text{Fe}_3(\text{OH})_8$ и только при глубокой восстановительной обстановке — $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

Теоретические расчеты и опыты по восстановлению железа хорошо согласуются с наблюдениями в природе. Известно, что в поймах малых рек Нечерноземной зоны при близко расположенных почвенно-грунтовых водах возникают железистые аккумуляции.

Появление железистого гор. V_{Fe} совпадает с приближением к поверхности уровня почвенно-грунтовых вод и близ нижней границы такого горизонта окислительные потенциалы достигают 400 мВ; в этих условиях формируется охристый горизонт; при более низких потенциалах ниже по профилю образуется зона сильного оглеения. Закисное железо, поступающее с почвенно-грунтовыми водами к границе V_{Fe} , окисляется в результате нарастания потенциалов и выпадает осадок гидроксида $\text{Fe}(\text{III})$.

Трудно ожидать хорошую корреляцию между величиной окислительного потенциала почвы и количеством Fe^{2+} , переходящего в различные вытяжки, например в вытяжку 1,0 н. H_2SO_4 . Отсутствие корреляций объясняется двумя причинами. Во-первых, с конкретной величиной ОВП связана не концентрация закисного

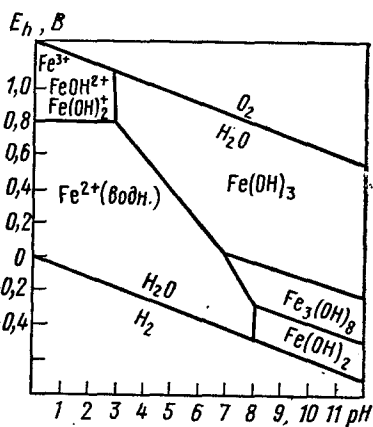


Рис. 68. Области устойчивости соединений железа (по Поннаперума)

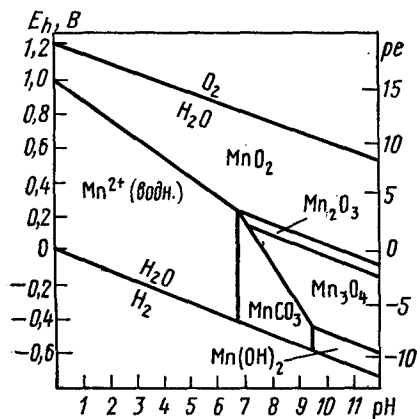


Рис. 69. Области устойчивости соединений марганца (по Поннаперума)

железа, а отношение $[\text{Fe}^{3+}] : [\text{Fe}^{2+}]$, как это следует из уравнения Нернста; во-вторых, что более важно, нельзя сопоставлять величину потенциала, измеренную в почве, почвенной суспензии или почвенном растворе, с количеством железа, переходящего в кислотную вытяжку. В 1,0 н. H_2SO_4 растворяются многие формы соединений железа, в том числе и такие, которые мало или вовсе не зависят от величины потенциала в почвенном растворе. При действии кислоты соотношение между Fe^{3+} и Fe^{2+} в вытяжке оказываются иными, чем они были в нативном почвенном растворе или суспензии.

Соединения марганца. Диаграмма устойчивости вероятных форм соединений марганца в коор-

динах рН — E_h приведена на рис. 69. Ион Mn^{2+} в кислой среде устойчив практически во всем диапазоне характерных для почв окисли-

тельных потенциалов, но в нейтральных средах область его существования ограничивается интервалами порядка 300 мВ. Двуокись марганца в умеренно окислительных условиях может присутствовать практически в любых почвах. Области существования Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , $Mn(OH)_2$ и $MnCO_3$ ограничены сравнительно узкими диапазонами рН и E_h .

Соединения серы. Устойчивые соединения серы в почвах представлены в аэробных условиях сульфатами, в анаэробных — сульфидами. В незасоленных почвах при умеренно окислительном режиме практически вся неорганическая сера находится в виде сульфатов.

Соединения серы в обычных автоморфных почвах довольно быстро подвергаются окислительно-восстановительным трансформациям; направление процесса зависит от присутствующих в почвах форм соединений серы и величин ОВП. Элементарная сера в почвенных условиях неустойчива и быстро окисляется. В окислении серы участвуют сульфобактерии; конечным продуктом окисления обычно бывают сульфаты или серная кислота; в качестве промежуточных соединений появляются сульфиты, тиосульфаты $S_2O_3^{2-}$ и тетрагидраты $S_4O_6^{2-}$, причем последние обнаруживаются в почвах со слабокислой реакцией среды. В почвах со слабощелочной реакцией окисление идет быстрее и преобладают конечные продукты в виде сульфатов.

В переувлажненных или в затопляемых почвах при потенциалах $-100 \div -200$ мВ протекают биохимические реакции восстановления сульфатов до сульфидов.

При затоплении почв, когда ОВП снижается до -100 мВ, сульфиды образуются в измеримых количествах уже через 2—3 дня, в последующем появляется сода. Максимальные количества сероводорода в растворенном состоянии обычно обнаруживаются через 1—3 недели после затопления почвы, а затем оно начинает снижаться или в результате значительного расхода сульфатов, или за счет того, что восстановительные условия способствуют появлению значительных количеств растворимых Fe и Mn, которые связывают S^{2-} в практически нерастворимые FeS и MnS с произведениями растворимости, равными соответственно $5 \cdot 10^{-18}$ и $2,5 \cdot 10^{-10}$ (или $2,5 \cdot 10^{-13}$, в зависимости от формы соединения). Этот процесс препятствует потерям серы из затопленных почв в виде H_2S . При малом содержании в почве железа, связывающего ион S^{2-} , концентрация сероводорода может достигать опасных для растений величин.

Восстановлению сульфатов препятствует внесение в почвы различных окислителей, в частности нитратов, двуокиси марганца.

В модельных опытах полное окисление сульфидов под действием кислорода воздуха удавалось наблюдать всего за 8 часов, причем темпы окисления зависят от растворимости присутствующих в почве сульфидов. Если восстановление сульфатов идет только биохимическим путем, то обратный процесс окисления сульфидов может осуществляться и самопроизвольно за счет кислорода воздуха.

Соединения фосфора. Поведение фосфатов в почвах зависит от величины рН, катионного состава почвенного раствора, содержания и степени окристаллизованности минералов полуторных окислов, в первую очередь оксидов железа, от гумусного состояния почв. Эти показатели связаны с окислительно-восстановительным режимом почвы, и поэтому динамика, подвижность и доступность фосфора растениям также зависят от уровня ОВ-потенциалов, хотя фосфор в почвах представлен соединениями, в которых он имеет валентность +5. Например, сорбция фосфатов в затопляемых почвах зависит от соотношения

закисных и окисных форм соединений железа. В затопленных рисовых почвах сорбция фосфатов обусловлена гидроксидами Fe(II) и зависит от общего количества свободных окислов железа. При смене восстановительных условий на окислительные главную роль в поглощении фосфатов начинают играть плохо окристаллизованные или аморфные свежеосажденные гидроксиды Fe(III).

При развитии восстановительных процессов труднорастворимые формы соединений железа переходят в более подвижные закисные соединения, а это, в свою очередь, влияет на поглощение почвой фосфорной кислоты. Образование закисных соединений железа сопровождается повышением растворимости фосфатов. Но при смене анаэробных процессов аэробными (по мере просыхания почв) закисное железо переходит в окисное и растворимость фосфатов вновь уменьшается. В результате периодической смены окислительных и восстановительных процессов в таких почвах накапливаются относительно более подвижные формы окисных соединений железа и отмечается преобладание труднорастворимых фосфатов Fe(III).

Динамика фосфатов в почвах с контрастным окислительно-восстановительным режимом обусловлена, по И. С. Кауричеву, следующими причинами:

1) возможностью образования вивианита в период переувлажненного состояния почв;

2) уменьшением сорбционной активности соединений железа по отношению к фосфат-ионам при переходе железа в закисные формы и значительным увеличением активных адсорбентов фосфат-ионов при образовании свежеосажденной гидроокиси железа;

3) снятием пленок гидроксида железа с поверхности почвенных минералов в период развития восстановительных процессов, что приводит к большей подвижности фосфатов;

4) образованием повышенного количества водорастворимых органических веществ в период переувлажнения почв, способствующим энергичному их обмену на поглощенные почвой фосфат-ионы.

При развитии временных восстановительных процессов превращению подвергаются как минеральные соединения фосфора в почве, так и органические.

Соединения азота. Наиболее важными циклами превращений азота в почвах в связи с условиями их аэрации, а следовательно, и особенностями ОВ-режима являются процессы нитрификации и денитрификации. Процессы нитрификации наиболее интенсивно развиваются при хорошей аэрации в почвах; оптимальные окислительные потенциалы для нитрификации лежат в пределах 0,35—0,55 В. Затруднение аэрации резко подавляет нитрификацию, она затормаживается на стадии образования нитритов, а при развитии восстановительных процессов (анаэробнозис) полностью прекращается и в почве господствуют процессы денитрификации, с которыми связаны основные потери азота из почвы.

И. П. Сердобольский дал следующие градации окислительно-восстановительных условий развития процессов денитрификации (В):

>0,48	0,48—0,34	0,34—0,20	<0,20
нитраты	нитраты- нитриты	нитриты	окиси азота, молекулярный азот

Однако среднее (суммарное) значение окислительно-восстановительного потенциала почвы не всегда может достаточно точно отразить

особенности развития окислительно-восстановительных процессов в отдельных участках (микрizonaх) почвенных горизонтов. Поэтому денитрификация может развиваться и в аэробных условиях, когда в почвенном горизонте формируются восстановительные очаги (например, внутри структурных отдельностей).

Для сокращения потерь азота в результате денитрификации, помимо приемов направленного регулирования водно-воздушного, а следовательно, и окислительно-восстановительного режима почв, особое значение приобретает выбор форм внесения азотных удобрений, а также применение ингибиторов денитрификации.

Регулирование окислительно-восстановительного режима достигается различными путями: осушением почв, затоплением, вспашкой, рыхлением, мульчированием, внесением в почвы органических компонентов, стимулирующих развитие микрофлоры. Если для переувлажненных почв главной задачей является усиление окислительных процессов, то для многих почв степных и сухостепных районов может быть поставлена и обратная задача снижения окислительного потенциала, что может способствовать мобилизации питательных элементов.

Одним из методов регулирования ОВР может быть изменение реакции почвенного раствора путем известкования кислых почв и кислотоудаления щелочных почв.

К весьма распространенным почвам с неблагоприятным водно-воздушным и окислительно-восстановительным режимом относятся почвы временного избыточного увлажнения, приуроченные к отрицательным элементам микрорельефа. Наиболее часто такие почвы встречаются среди дерново-подзолистых, развитых на покровных суглинках, и реже на морене.

Переувлажнение верхних горизонтов таких почв обусловлено застаиванием поверхностных вод по микрозападинам в связи с низкой водопроницаемостью подпахотных и нижележащих горизонтов. Регулирование ОВ-режима почв таких участков связано с устранением микронеровностей пахотных угодий; практикуется применение капитальных планировок поверхности пашни, применяется также текущая планировка полей при их обработке специальными плугами.

Основными приемами регулирования ОВ-режима тяжелых почв является комплекс мелиоративных мероприятий, направленных на устранение явлений сезонного переувлажнения верхних горизонтов. Первостепенное значение приобретает создание мощного пахотного горизонта, рыхление подпахотных горизонтов, сопровождаемые внесением органических и минеральных удобрений, известкованием.

Методы определения окислительных потенциалов и изучения ОВ-режимов

Среди методов изучения окислительно-восстановительных процессов в почвах наибольшее значение имеют следующие.

1. Прямое определение окислительных потенциалов потенциометрическим методом.

2. Химические и физико-химические методы определения содержания в почвах окисленных и восстановленных форм различных элементов и соединений. Эти методы позволяют найти абсолютные содержания окислителей и восстановителей в почве, изучить их миграцию и оценить глубину трансформации почвенной массы.

3. Лабораторные эксперименты по изучению механизмов ОВ-реак-

ций и моделированию восстановительных процессов при оглеении или орошении почв.

Прямые методы определения окислительного потенциала почвы основаны на измерении электродвижущей силы (ЭДС) цепи, составленной из погруженных в почву индикаторного электрода и электрода сравнения (рис. 70). Индикаторный электрод изготавливают из инертного металла, обычно это платина. В качестве электрода сравнения используют каломельный или хлор-серебряный электроды.

Потенциал индикаторного электрода, погруженного в ОВ-систему, считается равным окислительному потенциалу E_h данной системы. Потенциал электрода сравнения $E_{ср}$ не зависит от силы тока, протекающего в измерительной цепи и остается постоянным. Тогда $ЭДС = E_h - E_{ср}$, если $E_h > E_{ср}$, и $ЭДС = E_{ср} - E_h$, если $E_h < E_{ср}$.

Соответственно для нахождения E_h используют две формулы: $E_h = E_{ср} + ЭДС$ и $E_h = E_{ср} - ЭДС$; выбор одной из этих формул зависит от относительных величин двух сравниваемых потенциалов; если в измеряемой цепи индикаторный электрод имеет положительный знак, то $E_h > E_{ср}$, если отрицательный, то $E_h < E_{ср}$. Знак электрода узнают по положению переключателя на шкале потенциометра.

Для измерения ЭДС пригодны потенциометры с высоким входным сопротивлением или такие схемы, в которых измерение осуществляется в момент, когда сила тока в цепи элемента равна нулю (это равноценно разомкнутой цепи).

Электроды для измерения ОВП.

Для измерения окислительных потенциалов пригодны различные электронообратимые, химически инертные электроды. Эти электроды должны обладать высокой электропроводностью и малой «химической» емкостью, с тем чтобы даже небольшое количество полученных или отданных им электронов вызывало адекватное изменение потенциала. Одно из главных требований к электродам — химическая инертность; материал электрода должен быть устойчив в обычных почвенных средах, а поверхность электрода не должна загрязняться за счет адсорбции или механического закрепления органических и неорганических почвенных компонентов. В качестве материалов для индикаторных ОВ-электродов испытывали платину, палладий, иридий, золото, графит, карбиды и бориды металлов. М. М. Шульц и А. А. Белюстин с соавторами разработали специальные электронообратимые стекла. Предпочтение

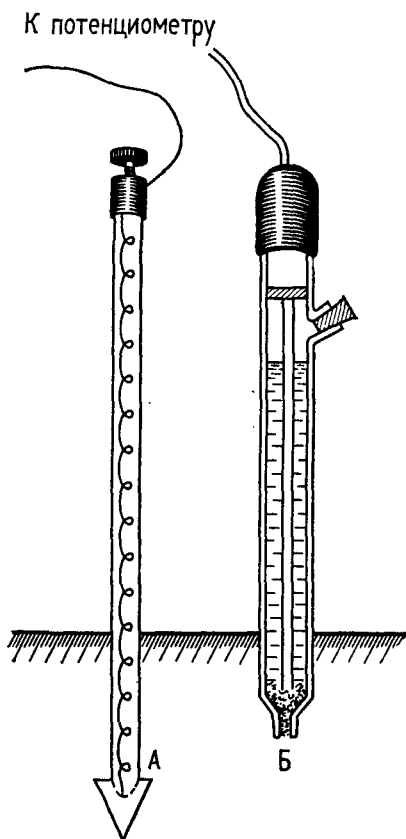


Рис. 70. Установка индикаторного платинового (А) и каломельного электрода сравнения (Б) в почву

обычно отдается платине. Платиновые электроды для измерения ОВП почвы изготавливаются в различных вариантах. Это могут быть проволочные электроды, пластинчатые электроды с гладкой поверхностью или так называемые платинированные электроды, изготовленные в виде стеклянных трубок, поверхность которых покрыта тонкой блестящей пленкой металлической платины.

Правильные представления о величинах окислительных потенциалов почвы как естественно-исторического тела можно получить только в результате прямых измерений, выполняемых непосредственно в природной обстановке. Иногда окислительно-восстановительные потенциалы измеряют в лабораторных условиях в свежесобранных образцах почв, но предпочтительнее проводить непосредственные полевые измерения, поскольку даже в таких образцах нарушается сложившееся окислительно-восстановительное состояние.

В лабораторных условиях обычно наблюдают за динамикой ОВП в модельных опытах или устанавливают зависимость ОВП от химического состава, сложения и аэрации.

В полевых условиях исследования выполняют в двух вариантах: или проводят измерения ОВП одновременно (разовые измерения), или наблюдают за динамикой ОВП. Разовые измерения чаще всего проводят при площадных обследованиях или изучении достаточно протяженных почвенно-геохимических профилей. Наблюдения за динамикой удобнее вести на опытных площадках, где можно установить стационарные электроды.

Описаны устройства, позволяющие быстро измерять и непрерывно контролировать потенциалы одновременно в большом числе объектов или горизонтов: таковы системы, в которых 40—50 платиновых электродов соединяются с потенциометром специальным сложным переключателем. Подключение электродов через переключатель с часовым механизмом к автоматическому регистрирующему потенциометру позволяет записывать динамику E_n с заданным интервалом времени.

Характер проявления восстановительных процессов в почвенном профиле можно выявить с помощью метода опрыскивания, предложенного Е. А. Дмитриевым. Сущность метода проста. Свежезачищенную стенку разреза опрыскивают из пульверизатора 10%-ным раствором $K_3[Fe(CN)_6]$. Скопления подвижных соединений закисного железа и их пространственное распределение обнаруживаются по проявлению ярких зеленых или сине-зеленых пятен. Этот метод не дает возможности оценить величины потенциалов, но зато позволяет наглядно выявить неоднородность развития ОВ-процессов и сделать качественное заключение о том, насколько глубоко затронуты восстановительными трансформациями соединения железа (или интенсивность их аккумуляции). Чтобы выявить подвижные соединения окисного железа, способные окислять иодид-ион до свободного иода, стенку разреза опрыскивают раствором, содержащим KI и крахмал. Для этого готовят 10%-ный раствор KI, 5%-ный раствор растворимого крахмала и смешивают их в отношении 10:1. После опрыскивания на тех участках поверхности почвы, где произошло окисление иодид-иона, появляются темные пятна. Аналогичные приемы могут быть разработаны и для других групп соединений, встречающихся в почвах.

МИКРОЭЛЕМЕНТЫ И ХИМИЧЕСКОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВ

Особое место в химии почв занимают соединения тех элементов, которые присутствуют в микроколичествах, но играют важную физиологическую роль. Это так называемые *микроэлементы*. Микроколичества элементов и соединений могут играть и положительную, и отрицательную роль. Многие вещества в малых концентрациях необходимы для нормального развития организмов, но в повышенных количествах оказывают на них токсичное действие. Такое двойственное влияние химического состава среды на живые организмы можно наблюдать на примере любых веществ, но оно особенно контрастно проявляется на примере микроэлементов.

К числу микро- и ультрамикроэлементов относятся все элементы 5-, 6- и 7-го периодов системы Д. И. Менделеева, большая часть элементов 4-го периода и некоторые элементы 2-го периода.

Недостаточное или избыточное содержание этих элементов в почвах обусловлено двумя группами причин: биогеохимическими особенностями почв и ландшафтов, с одной стороны, и влиянием техногенных потоков вещества — с другой.

Те районы, в которых концентрация химических соединений по природным причинам оказывается выше или ниже оптимального для различных организмов уровня, были названы А. П. Виноградовым биогеохимическими провинциями. Многие биогеохимические провинции были выявлены, и карта-схема их расположения на территории СССР была составлена В. В. Ковальским.

Формирование биогеохимических провинций с пониженным содержанием отдельных элементов связано с особенностями почвообразующих пород или с интенсивным проявлением элювиального процесса.

Провинции с повышенным содержанием элементов формируются в районах с преобладанием аккумулятивных ландшафтов, а также вблизи рудных месторождений.

Повышенные концентрации в почвах элементов техногенного происхождения обусловлены выбросами промышленных (металлургических и энергетических) предприятий, бытовыми отходами, влиянием транспорта, а также накоплением в почвах и водах остаточных количеств и компонентов минеральных удобрений. Формирующиеся в результате этих воздействий техногенные геохимические аномалии подразделяются, по А. И. Перельману, на 3 типа:

- 1) глобальные аномалии, охватывающие весь земной шар;
- 2) региональные, охватывающие части материка, страны, области;
- 3) локальные, радиусом до нескольких десятков километров и связанные с определенным эпицентром, конкретным источником загрязнения.

Почвы существенно различаются по податливости к химическому загрязнению. Аккумуляция поступающих в почву химических соединений зависит от таких свойств почвы, как механический состав, содержание гумуса, карбонатность, pH, емкость поглощения и непосредственно связана с водным режимом.

Основы теории устойчивости почв к химическому загрязнению и принципы соответствующей классификации были разработаны М. А. Глазовской. Все техногенные вещества, являющиеся химическими загрязняющими веществами, М. А. Глазовская объединяет в

две группы. Первая группа — педохимически активные вещества, способные повлиять на кислотно-основные или окислительно-восстановительные условия в почвах. К ним относятся минеральные кислоты, щелочи, карбонаты, сероводород, метан. Вторая группа — биохимически активные техногенные вещества, действующие непосредственно на живые организмы. Это токсичные микроэлементы, пестициды, углеводороды и т. п.

Воздействие биохимически активных веществ на организмы зависит от их доступности растениям, подвижности в почвах, и поэтому оценку устойчивости почв к химическим загрязнениям следует проводить в зависимости от их подвижности в почвах.

Относительная опасность загрязнения почв биохимически активными элементами нарастает при утяжелении механического состава и уменьшении коэффициента увлажнения (табл. 85).

Таблица 85

Относительная опасность загрязнения субэкральных почв подвижными биохимически активными элементами (по Глазовской, 1978)

Коэффициент увлажнения и преобладающий водный режим	Механический состав и наличие мерзлоты			
	пески и супеси	суглинки	глины	различного механического состава с мерзлотой
>2, резко промывной	+	++	+++	++++
1—2, промывной преимущественно	++	+++	++++	+++++
0,5—1, непромывной	+++	++++	+++++	+++++
<0,5, резко непромывной	++++	+++++	+++++	

Примечание. Опасность: + очень слабая, ++ слабая, +++ умеренная, ++++ сильная, +++++ очень сильная.

Опасность загрязнения почв слабоподвижными формами соединений биохимически активных элементов увеличивается при высоком содержании гумуса и высокой сорбционной способности. Накоплению этих форм соединений в почвах, по М. А. Глазовской, способствуют следующие процессы.

1. Изоморфные замещения в решетках глинистых минералов.
2. Сорбция ионов металлов глинистыми минералами, особенно аллофаноидами.
3. Соосаждение со свежевыпавшими оксидами и гидроксидами, особенно железа.
4. Образование малоподвижных комплексных органометаллических соединений.

Редкие щелочные элементы

Входящие в первую группу Li, Rb и Cs сравнительно мало изучены с точки зрения их поведения в почвах. По А. П. Виноградову, в земной коре среднее содержание Li составляет 0,0032%, Rb — 0,015% и Cs — 0,00037%. В осадочных породах (глины и сланцы) их количества соответственно равны 0,006, 0,02 и 0,0012%.

Для почв содержание микроэлементов принято выражать в мг/кг (в англоязычной литературе в качестве соответствующей единицы используют ppm; 1 ppm = 1 мг/кг). Валовое содержание Li в почвах близко в среднем к 30 мг/кг при колебаниях средних величин от 7 до 200 мг/кг. Рубидия содержится несколько больше — среднее содержание около 100 мг/кг (колеблется от 20 до 600); количество цезия составляет от десятых долей до 20—25 мг/кг.

Поведение этих элементов в почвах в общих чертах повторяет общие закономерности педохимии щелочных металлов. Ион Li характеризуется в почвах сравнительно высокой подвижностью, тогда как Rb и Cs могут фиксироваться некоторыми глинистыми минералами, в частности монтмориллонитом. В почвах наблюдается иногда некоторое накопление Li, Rb и Cs в гумусовых горизонтах.

Резко повышено содержание этих элементов в почвах, развитых в районах редкометалльных месторождений. В тех случаях, когда редкометалльные пегматиты, например, содержат резко повышенные количества лития, рубидия и цезия, то соответственно в почвах концентрация Li и Rb становится почти в 1,5 раза больше, чем вне аномалии; концентрация Cs повышается почти в 4 раза.

Подгруппа цинка

Из элементов подгруппы цинка Cd и Hg относятся к числу наиболее токсичных металлов. Цинк, по данным Я. В. Пейве и П. А. Власюка, в микроколичествах положительно влияет на урожай сахарной свеклы, клевера, салата, зерновых и некоторых плодовых культур. Однако при высоких концентрациях цинк также оказывает токсичное действие на растения.

Среднее содержание этих элементов в почве убывает в ряду: $Zn > Cd > Hg$ (табл. 86). Пределы колебаний в незагрязненных поч-

вах достаточно велики и для Zn составляют 10—300 мг/кг, для Cd — от 0,01 до 0,7 мг/кг, для Hg — от 0,01 до 0,8 мг/кг. Бытовые и промышленные выбросы приводят к постепенному повышению содержания тяжелых металлов в почвах, но особенно быстро оно проявляется в окрестностях промышленных предприятий. В качестве примера можно привести результаты

анализа верхнего слоя почвы (0—5 см) из окрестностей свинцово-цинкоплавильного завода в Британской Колумбии (Канада). В радиусе 5—6 км среднее содержание металлов, извлекаемых 1,0 н. HNO_3 , составило: 17,8 мг/кг Cd и 571 мг/кг Zn; максимальные концентрации достигли соответственно 36,1 и 1394 мг/кг, тогда как фоновое содержание Cd было около 0,9—1,1, а Zn — 50—75 мг/кг. Аккумуляция Zn и Cd в почвах сопровождается повышением их содержания в растениях и продуктах питания. В окрестностях аналогичного свинцово-цинкоплавильного завода в Порт-Пире (Австралия), концентрация Cd в зерне пшеницы достигала 0,3—0,4 мг/г, снижаясь на расстоянии 10 км до 0,06—0,1 мкг/г, и только на расстоянии 35 км от завода она опускалась до фонового уровня 0,01—0,02 мкг/г.

Таблица 86
Распространенность цинка, кадмия и ртути в почве и литосфере, %

Элемент	Литосфера	Почва	Зола растений
Zn	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-2}$
Cd	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Hg	$8,3 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-7}$

Техногенные ореолы рассеяния тяжелых металлов зависят от мощности предприятия, характера выбросов и преобладающего направления ветра в районе (розы ветров). Уровень загрязнения более или менее быстро убывает с расстоянием от точки выброса; зависимость между концентрацией тяжелого металла C_m в верхнем слое почвы и расстоянием от предприятия в наиболее общей форме выражается экспоненциальным уравнением:

$$C_m = C_f + ne^{-kl},$$

где e — основание натуральных логарифмов, l — расстояние от предприятия, C_f — фоновое содержание металла, n и k — константы. Уровень фонового содержания достигается на расстояниях от 10—15 до 30—40 км от источника загрязнения.

Состояние Zn, Cd и Hg в почвах определяется их способностью к образованию труднорастворимых солей, комплексных соединений с участием в ионообменных реакциях.

В водных растворах хорошо растворимы хлориды, нитраты и сульфаты Zn и Cd; соединения ртути более разнообразны и растворимость ее сульфатов и хлоридов колеблется в широких пределах. Легко растворим $HgCl_2$, тогда как Hg_2Cl_2 , $HgSO_4$, $HgSO_4 \cdot HgO$ обладают ограниченной растворимостью от 0,0001 до 0,003 г в 100 г H_2O .

В водных растворах эти элементы образуют различные ассоциаты; устойчивые ассоциаты образуются с участием OH^- , SO_4^{2-} и других анионов. Например, для Zn можно ожидать образование $ZnOH^+$, $Zn(OH)_2^0$, $Zn(OH)_3^-$, $Zn(OH)_4^{2-}$, $ZnCO_3^0$, $ZnHCO_3^-$, $ZnH_2PO_4^+$, $ZnHPO_4^0$, $Zn(HPO_4)_2^{2-}$ и т. д. Образование этих ассоциатов необходимо учитывать при расчете растворимости соединений Zn, Cd, Hg в почве и их адсорбции твердыми фазами.

Рассматриваемые элементы склонны к образованию гидроксидов. В табл. 87 указаны величины pH осаждения соответствующих гидроксидов, найденные с учетом образования гидроксокомплексов.

Таблица 87

Ориентировочные значения pH
осаждения гидроксидов Zn, Cd и Hg
из 0,01 М растворов

Гидроксид	Значения pH		
	начала осаждения	полного осаждения	начала рас- творения
$Zn(OH)_2$	6,4	8,0	10,5
$Cd(OH)_2$	8,2	9,7	—
HgO	2,4	5,0	11,5

Гидроксид ртути неустойчив и реакция $Hg(OH)_2 \rightleftharpoons HgO + H_2O$ практически смещена вправо. Гидроксид ртути в щелочной среде вновь начинает растворяться при pH 11,5, а гидроксид цинка — при pH 10,5.

Полные константы устойчивости гидроксокомплексов по отношению к нейтральным молекулам в растворе $M(OH)_2^0$ равны; для $Zn(OH)_2$: $-lgk=11,19$;

$Cd(OH)_2$: $-lgk=8,70$; для $Hg(OH)_2$: $-lgk=21,70$.

Для элементов подгруппы цинка характерна также низкая растворимость карбонатов, некоторых фосфатов и сульфидов (табл. 88).

Растворимость этих соединений зависит от формы кристаллизации; свежееосажденные аморфные гидроксиды более растворимы, чем те же, но подвергшиеся старению осадки. В автоморфных почвах вероятными формами накопления Zn, Cd и Hg могут быть их карбонаты, а в бескарбонатных почвах в твердых фазах можно ожидать фосфаты.

К числу наиболее устойчивых соединений следует отнести сульфиды Cd и Hg; мало растворимы и различные сульфиды цинка. На-

**Произведение растворимости гидроксидов, карбонатов, фосфатов
и сульфидов Zn, Cd и Hg (по Лурье, 1979)**

Соединение	ПР	pПР = -lg ПР
ZnCO ₃	$1,45 \cdot 10^{-11}$	10,84
Zn(OH) ₂	$1,2 \cdot 10^{-17}$	16,92
Zn ₃ (PO ₄) ₂	$9,1 \cdot 10^{-33}$	32,04
ZnS—α (сфалерит)	$1,6 \cdot 10^{-24}$	23,80
ZnS—β (вюрцит)	$2,5 \cdot 10^{-22}$	21,60
CdCO ₃	$1,0 \cdot 10^{-12}$	12,00
Cd(OH) ₂ свежеосажденный	$2,2 \cdot 10^{-14}$	13,66
Cd(OH) ₂ после старения	$5,9 \cdot 10^{-15}$	14,23
CdS	$1,6 \cdot 10^{-28}$	27,80
Hg ₂ CO ₃	$8,9 \cdot 10^{-17}$	16,05
Hg ₂ HPO ₄	$4,0 \cdot 10^{-13}$	12,40
HgO(Hg ²⁺ , 2OH ⁻)	$3,0 \cdot 10^{-28}$	25,52
HgS черный	$1,6 \cdot 10^{-52}$	51,80
HgS красный	$4,0 \cdot 10^{-53}$	52,40

копление последних вполне реально в почвах с восстановительными процессами.

Одна из форм закрепления металлов в почвах — образование адсорбционных соединений и ионный обмен. Поглощение катионов Zn, Cd и Hg происходит как путем специфической, так и неспецифической адсорбции.

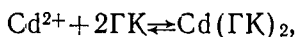
Для определения количества специфически сорбированных ионов металлов, например кадмия, используют следующий прием. Сначала насыщают почву ионами Cd²⁺ из раствора кадмиевой соли, а затем несколько раз отмывают Cd²⁺ раствором 0,01 М Ca(NO₃)₂, осуществляя эту операцию возможно быстро (около 5 мин на одно отмывание). Оставшаяся при таком быстром отмывании в почве часть ранее адсорбированного кадмия удерживается, как считают, за счет специфической адсорбции. Количество неспецифически адсорбированного металла находят по разности между общей и специфической адсорбцией. Аналогично оценивают специфическую и неспецифическую адсорбцию и других металлов. Полученные таким методом результаты показывают, что кадмий сорбируется почвами преимущественно неспецифически. Для цинка характерна специфическая адсорбция. Однако при малых концентрациях Cd в растворе часто наблюдается его специфическая адсорбция, происходящая, возможно, на поверхности гетита и других оксидов железа.

Цинк сорбируется гетитом преимущественно в виде ZnOH⁺; это — одна из причин увеличения поглощения цинка с ростом pH, поскольку в более щелочной среде концентрация гидроксокомплексов цинка также нарастает. Сходное влияние оказывает и хлорид-ион. Поскольку гетит хорошо адсорбирует хлоридные комплексы ZnCl⁺ (как и CuCl⁺, PbCl⁺), то металлы поглощаются гетитом в большей степени из хлоридных, а не нитратных растворов.

Роль образования гидроксокомплексов в сорбции металлов почвами была наглядно показана Т. Д. Обуховской на примере ртути. В кислой среде при pH < 2 в растворе преобладают ионы Hg²⁺, в области pH около 3—4 — комплексы HgOH⁺. Доля нейтральных комплексов Hg(OH)₂⁰ довольно быстро нарастает при дальнейшем увеличе-

нии рН, и при рН 5—6 эта форма ртути становится в растворе преобладающей. Сорбция ртути каолинитом, монтмориллонитом, вермикулитом, гидроксидом железа подчиняется той же закономерности: при $\text{pH} > 2$ сорбция Hg быстро нарастает и, достигнув максимума при рН около 6,0, при дальнейшем увеличении щелочности почти не меняется. Это позволяет сделать вывод, что в кислой среде поглощение Hg происходит преимущественно путем ионного обмена, а при более высоких рН главную роль играет адсорбция нейтральных молекул $\text{Hg}(\text{OH})_2^0$.

Устойчивость комплексных соединений металлов с гумусовыми кислотами зависит от рН почвенного раствора. Например, если считать, что реакция с участием иона кадмия идет по уравнению:



а полная константа устойчивости может быть выражена как

$$K_{\text{Cd}(\text{ГК})_2} = \frac{[\text{Cd}(\text{ГК})_2]}{[\text{Cd}^{2+}] [\text{ГК}^-]^2},$$

то

$$\lg K_{\text{Cd}(\text{ГК})_2} \cong 6,25 + 0,63 (\text{pH} - 5).$$

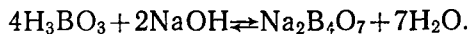
Отсюда следует, что логарифм константы устойчивости этого комплекса повышается на 0,63 единицы на каждую единицу рН.

Бор и другие элементы III группы

Из элементов III группы только Al является макроэлементом, участвуя в построении важнейших структурных фрагментов почвы. Бор — типичный и очень важный микроэлемент. Остальные элементы содержатся в микро- и ультрамикроколичествах; их роль и функции в почвах изучены очень мало.

В соединениях бора преобладают неметаллические свойства, и его оксид B_2O_3 имеет кислотный характер (оксиды Al, Ga, In амфотерны). Оксид бора взаимодействует с водой, образуя борную (ортоборную) кислоту: $\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_3\text{BO}_3$.

Ортоборная кислота и ее соли — главная форма соединений бора в почвах. Тетраборат натрия (бура) — соль четырехборной кислоты $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ — образуется при взаимодействии борной кислоты с гидроксидом натрия:



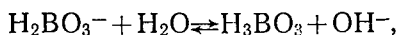
Четырехборная кислота довольно слабая; константы ее ионизации равны $K_1 = 1,8 \cdot 10^{-4}$ и $K_2 = 2,0 \cdot 10^{-8}$.

Ортоборная кислота очень слабая:
константы

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+] [\text{H}_2\text{BO}_3^-]}{[\text{H}_3\text{BO}_3]} = 7,1 \cdot 10^{-10},$$

$$K_2 = 1,8 \cdot 10^{-13} \text{ и } K_3 = 1,6 \cdot 10^{-14}.$$

Анион борной кислоты обладает отчетливо выраженными основными свойствами. Константа основности $\text{p}K_b$, характеризующая перенос протона от молекулы воды к аниону:



равна 4,9, и по степени основности среди встречающихся в почвах

анионов слабых кислот ион H_2BO_3^- занимает пятое место после S^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} и H_3SiO_4^- . Поэтому анион H_2BO_3^- может участвовать в формировании щелочности почв, а в почвах борного засоления именно бораты обуславливают иногда общий уровень щелочности водных вытяжек.

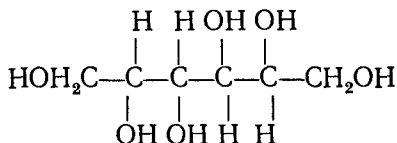
На земной поверхности бор концентрируется при испарении природных рассолов, образуя боратные месторождения, в которых присутствуют бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, гидроборацит $\text{MgCaB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ашарит MgHBO_3 . Бор, входящий в состав встречающихся в почвах алюмосиликатов (например, турмалины $\text{NaR}_3\text{Al}_6[\text{OH}, \text{F}]_4[(\text{BO}_3)_3\{\text{Si}_6\text{O}_{18}\}]$, где $\text{R} = \text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Li}, \text{Al}, \text{Mn}$), трудно доступен растениям.

Содержание В в земной коре составляет 0,001—0,003%, повышаясь в осадочных породах (глинах, сланцах) до $1 \cdot 10^{-2}\%$. Среднее содержание В в почвах, по А. П. Виноградову, составляет $1 \cdot 10^{-3}\%$, в золе растений — $4 \cdot 10^{-2}\%$.

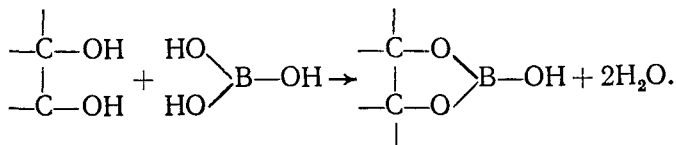
Колебания содержания В в почвах составляют от 2 до 130 мг/кг. Наиболее бедны бором дерново-подзолистые почвы, особенно песчаные и супесчаные. В черноземах количество бора колеблется от 0,3 до 1,8 мг/кг; больше всего его в бурых степных почвах, там, где встречаются солевые аккумуляции и борные солончаки.

Бор оказывает большое влияние на метаболизм и транспорт углеводов в растениях; при недостатке бора отток углеводов из листьев в корнеплоды и клубнеплоды задерживается. Дефицит бора снижает количество оплодотворенных цветков, понижает фиксацию атмосферного азота клубеньковыми растениями.

В растениях и почвах бор образует комплексные соединения с углеводами, многоатомными спиртами и другими веществами. Так, шестиатомный спирт маннит



образует с борной кислотой маннитборную кислоту по реакции:



Образование такого рода комплексов с углеводами повышает их подвижность и транспорт в растениях.

Избыточное содержание бора в почвах столь же нежелательно, как и недостаточное. При очень высоком содержании бора в травах и кормах наблюдаются заболевания животных; нарушается, в частности, нормальное пищеварение; у овец, верблюдов развивается пневмония. Избыток бора в продуктах может нанести ущерб и здоровью человека. Избыток бора наблюдается в некоторых биогеохимических провинциях, одна из них расположена в бассейне р. Урал.

Внесение борных удобрений при недостатке бора повышает урожайность сахарной свеклы, овощей, льна, клевера; бор способствует увеличению сахаристости свеклы и крахмалистости картофеля. Борные удобрения снижают также подверженность многих культур бактериальным заболеваниям.

Функции в почвах остальных элементов главной подгруппы III группы — галлия Ga, индия In и таллия Tl — изучены очень плохо. Содержание Ga в среднем составляет около 30 мг/кг, колеблясь от 0,2—0,4 до 300—350 мг/кг.

Таблица 89

Содержание макроэлементов, лантаноидов и некоторых других элементов в гавайской почве и конкрециях (по Глэсби),

оксиды, %; элементы, мг/кг

Оксид или элемент	Почва А	Конкрекция Б	Коэффициент обогащения конкреций, Б:А
SiO ₂	31,8	19,1	0,60
Al ₂ O ₃	31,5	26,4	0,84
Fe ₂ O ₃	15,9	9,2	0,58
CaO	0,12	0,23	1,92
K ₂ O	1,68	1,14	0,68
MnO	1,33	21,33	16,0
La	23	54	2,3
Ce	110	>200	>1,8
Pr	5,9	21	3,6
Nd	23	92	4,0
Sm	5,0	28	5,6
Eu	1,6	8,7	5,4
Gd	4,1	20	4,9
Tb	0,52	2,5	4,8
Dy	2,8	13	4,6
Ho	не опр.	2,0	—
Er	не опр.	6,0	—
Yb	1,9	4,6	2,4

Содержание In и Tl очень мало и в среднем близко к 0,1 мг/кг. В химическом отношении они проявляют себя аналогами Al. Галлий способен накапливаться в гумусных и иллювиальных горизонтах; иногда в повышенных концентрациях (>1 мг/кг) обнаруживается в растениях.

Таллий и его соединения очень токсичны, но в почвах он прочно фиксируется, поэтому его токсичность проявляется при высоких концентрациях (десятки мг на 1 кг почвы).

Скандий Sc, иттрий Y и лантан La содержатся в почвах в среднем на уровне 10—50 мг/кг при очень больших колебаниях; для La диапазон содержаний указывается даже в пределах от 1 до 5000 мг/кг. Отличительной чертой элементов подгруппы скандия является их тяготение к концентрированию в илистой фракции.

Концентрация в почвах лантаноидов колеблется от 0,1—0,5 до 50—120 мг/кг. Наимень-

шее содержание характерно для тербия Tb, наибольшее — для церия Ce. Геохимическое поведение элементов этой группы сходно. Содержание некоторых из них в оксисоли с Гавайских островов и концентрирование в марганцовистых конкрециях той же почвы показано в табл. 89.

Свинец

В IV группе периодической системы элементов особое значение имеет свинец, вследствие его высокой токсичности. Свинец ингибирует ферментативные реакции, вступая в химическое взаимодействие с белками и осаждает их. Присутствие повышенных концентраций свинца в воздухе и в продуктах питания представляет угрозу для здоровья человека; действие свинца проявляется в заболеваниях нервной системы, печени, почек и других органов.

Свинец широко используется в промышленности и на транспорте и вместе с отходами производства попадает в почву. Свинец расходуется в производстве аккумуляторных батарей, на изготовление красок, различных сплавов; значительная его часть используется для производства алкилсвинцовых присадок к топливу для двигателей внутреннего сгорания. Широко распространен тетраэтилсвинец (C₂H₅)₄Pb; его добавляют как антидетонатор к бензину для карбюраторных двигателей внутреннего сгорания. Тетраэтилсвинец сам по себе весьма

токсичен, поражая главным образом центральную нервную систему. Выбросы тетраэтилсвинца и продуктов его сгорания очень существенно загрязняют свинцом почвы, прилегающие к автострадам. На производство алкилсвинцовых соединений в 70-е гг. во всем мире использовалось около 380 000 т свинца, и почти весь этот свинец поступил затем в окружающую среду. В США только за счет выхлопных газов автотранспорта в атмосферу попадает до 100 000 т свинца ежегодно.

Анализы показали резкое увеличение концентрации Pb в почвах вблизи автомобильных дорог. Очень показательны следующие данные: если при плотности движения на автострате в 11 000 автомашин в час содержание Pb в почве было около 6,4 мг/кг, то при плотности движения 32 000 машин в час оно возросло до 36—37 мг/кг. Наибольшему загрязнению подвержена прилегающая к автострате полоса шириной 10—15 м (по обе стороны дороги). При интенсивном движении загрязнение свинцом прослеживается до 100—150 м. Как показал А. И. Обухов, особенно быстро нарастает в почве содержание подвижных форм соединений свинца и, как следствие, содержание Pb в растениях.

Для Pb характерны соединения со степенями окисления +2 и +4, например оксид PbO и диоксид свинца PbO₂.

Более устойчивы и распространены в природе соединения Pb(II). Сравнительно легко растворимы только небольшое число соединений свинца: ацетат свинца Pb(CH₃COO)₂, хлорид PbCl₂, бромид PbBr₂, нитрат Pb(NO₃)₂.

Большая часть соединений свинца отличается невысокой или очень низкой растворимостью. Произведение растворимости важнейших малорастворимых свинцовых солей приведены в табл. 90.

Наибольшее влияние на состояние свинца в почвах могут оказывать анионы, присутствующие в почвах в сравнительно высоких концентрациях; к ним следует отнести CO₃²⁻, OH⁻, S²⁻, PO₄³⁻ и SO₄²⁻. Попадающий при загрязнении в почву Pb сравнительно легко образует гидроксид при нейтральной или щелочной реакции. Если почва содержит растворимые фосфаты, тогда Pb(OH)₂ переходит постепенно в Pb₃(PO₄)₂ или другие труднорастворимые фосфаты (как плумбогуммит PbAl₃N(OH)₆(PO₄)₂). Эти соединения определяют преимущественно уровень концентрации Pb в почвенных растворах, который в нейтральной среде близок к 10⁻⁸ М/л.

Некоторые элементы V группы

В главной подгруппе V группы микроэлементами являются мышьяк As, сурьма Sb и висмут Bi. Из побочной подгруппы сравнительно неплохо изучена только педохимия ванадия V.

Мышьяк, в отличие от N и P, обладает некоторыми металлическими свойствами; эти свойства усиливаются при переходе к Sb и Bi.

Таблица 90

Произведения растворимости (ПР)
некоторых соединений свинца

Формула	ПР	pПР = -lg ПР
PbBr ₂	9,1·10 ⁻⁶	5,04
PbCO ₃	7,5·10 ⁻¹⁴	13,13
PbC ₂ O ₄	4,8·10 ⁻¹⁰	9,32
PbCl ₂	1,6·10 ⁻⁵	4,79
PbCrO ₄	1,8·10 ⁻¹⁴	13,75
PbF ₂	2,7·10 ⁻⁸	7,57
PbMoO ₄	4,0·10 ⁻⁶	5,4
Pb(OH) ₂	5,0·10 ⁻¹⁶	15,3
Pb ₃ (PO ₄) ₂	7,9·10 ⁻⁴³	42,10
PbS	2,5·10 ⁻²⁷	26,60
PbSO ₄	1,6·10 ⁻⁸	7,80

Последний проявляет главным образом металлические свойства, хотя и известны висмутаты — соли висмутовой кислоты HBiO_3 , которая в свободном состоянии не была выделена.

Среднее содержание As в почве около 5—6 мг/кг, при колебаниях от 0,1—0,2 до 30—40 мг/кг. Концентрация Sb находится в диапазоне 2—10 мг/кг, содержание висмута в различных породах находится на уровне 10^{-6} — $10^{-7}\%$ (по А. П. Виноградову). Среднее содержание ванадия близко к 100 мг/кг при колебаниях от 20 до 500 мг/кг.

Мышьяк и все его соединения очень токсичны. В литературе упоминаются некоторые почвы Аргентины и Новой Зеландии со столь высоким содержанием As, что их продукция токсична для млекопитающих. Среди соединений мышьяка важны мышьяковистая H_3AsO_3 и особенно мышьяковая кислоты H_3AsO_4 и их соли — арсениты и арсенаты соответственно. Арсенаты аналогичны фосфатам по общим свойствам и по химическому поведению в почвах. В нейтральной и слабощелочной среде арсенаты соосаждаются с гидроксидами Fe и Al или адсорбируются на их поверхности. Наиболее прочно полуторные окислы удерживают арсенат-ионы при низких значениях pH.

Ванадий образует четыре оксида: VO , V_2O_3 , VO_2 и V_2O_5 , но в гипергенных условиях наибольшее значение практически имеют производные пентавалентного ванадия. Известно большое число ванадийсодержащих минералов различных классов в том числе окислы (корвусит $\text{V}_2^{4+} \cdot \text{V}_{12}^{5+} \text{O}_{34} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, алаит $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, монтрозеит $(\text{V}, \text{Fe})\text{OOH}$), сульфиды (сульванит Cu_3VS_4), ванадаты (карнотит $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), различные силикаты.

В почвах ванадий может находиться как в составе первичных минералов, так и в различных вторичных адсорбционных соединениях. Ванадат-ион адсорбируется гидроксидами Fe и Al, связывается органическими веществами (особенно в щелочных почвах), а также образует нерастворимые соединения с тяжелыми металлами.

Значение ванадия обусловлено его участием в азотфиксации клубеньковыми бактериями, в синтезе хлорофилла и некоторых белков. Высокие концентрации ванадия токсичны для растений и животных.

Селен и молибден

Из элементов VI группы периодической системы, кроме кислорода и серы, важную роль в почвообразовании и биосфере играют селен и молибден.

Селен является важнейшим аналогом серы. Он образует селеноводород H_2Se — газ, который растворяясь в воде дает селеноводородную кислоту; последняя в 0,01 М растворе диссоциирована на 4%. Селеноводородная кислота реагирует с металлами, образуя селениды, аналоги сульфидов. Но селениды окисляются легче сульфидов.

Оксиды селена растворяются в воде, при этом образуются селенистая H_2SeO_3 и селеновая H_2SeO_4 кислоты. Селенистая кислота слабая, ее ионизация определяется константами $K_1 = 2 \cdot 10^{-3}$ и $K_2 = 5 \cdot 10^{-9}$. Селеновая кислота сильная, степень ее диссоциации близка к диссоциации серной кислоты. Соответствующие соли — селениты и селенаты — близки по свойствам к сульфитам и сульфатам. Селен образует и многочисленные органические производные.

В природе соединения селена встречаются главным образом в виде примесей к аналогичным соединениям серы, преимущественно сульфидам. Чистые селеновые минералы очень редки.

Содержание Se в земной коре составляет около $6 \cdot 10^{-5}\%$, и в почвах его концентрация колеблется около этого среднего уровня. В обедненных селеном почвах его концентрация понижается до $1-2 \cdot 10^{-6}\%$, а в обогащенных почвах повышается до $1-2 \cdot 10^{-4}\%$. В почвах соединения селена представлены селенитами, селенатами, органическими соединениями. Считается вероятным и присутствие в почвах элементарного селена.

По С. В. Летуновой, угнетающее действие селена, в частности на микроорганизмы, объясняется антагонизмом S и Se вследствие конкурирующих реакций с участием серы и селена на поверхности ферментов. Токсическое действие Se снималось в опытах при внесении сульфатов или серосодержащих аминокислот. По В. В. Ермаку и В. В. Ковальскому, селен может блокировать сульфидные и сульфогидрильные группы белков и влиять на синтез метионина; в результате нарушаются пептидные связи и происходит деструкция клеточных мембран.

Если для селена характерен преимущественно металлоидный характер соединений, то Mo, как и все элементы подгруппы хрома, отчетливо проявляет металлические свойства. Структура внешних слоев атома молибдена может быть записана так: $4p^6 4d^5 5s^1$.

Иными словами, у него остается незаполненной орбита $4f$, и хотя во внешнем слое у молибдена всего один электрон $5s^1$, но в реакциях могут участвовать и $4d^5$ электроны. Таким образом, максимальная положительная валентность молибдена равна +6 (MoO_3).

Среднее содержание Mo в литосфере выше, чем селена, и близко к $1 \cdot 10^{-4}\%$. В литосфере и в почвах Mo обычно находится в виде соединений с валентностями +4 и +6. Он образует различные галогениды (MoF_3 , MoF_6 и менее устойчивые хлориды), сульфиды (Mo_2S_3 , MoS_2 , Mo_2S_5 , MoS_3), окисульфиды. Дисульфид молибдена MoS_2 встречается в природе в виде минерала молибденита.

Кислородсодержащие соединения молибдена, видимо, главная форма, в которой он присутствует в почвах. Трехокись молибдена MoO_3 образует молибденовую кислоту H_2MoO_4 , ряд кислот с общей формулой H_2MoO_x (где x от 5 до 8) и комплексные гетерополиокислоты с участием P, Si, As, B и др.

В разбавленных растворах молибденовой кислоты при любых значениях pH существует анион MoO_4^{2-} . Молибдат-анион образуется и при высокой концентрации молибденовой кислоты в щелочных растворах.

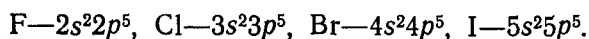
В почвах Mo присутствует главным образом в виде MoO_4^{2-} , закрепляясь осадками полутороокисей, кроме того, входит в состав первичных минералов. Водорастворимые формы соединений молибдена редки, но его растворимость в почвах увеличивается при накоплении в почвах гуматов кальция. Снижение подвижности молибдена происходит при увеличении кислотности почв, обогащении их гидроксидами алюминия и железа, обменным алюминием и марганцем.

Молибденовые микроудобрения и подкормки дают значительный положительный эффект, особенно на бобовых культурах. Это обусловлено участием молибдена в биологической фиксации азота и восстановлении нитратов.

Галогены

Из числа галогенов почвы содержат в макроколичествах только хлор; фтор и иод — важнейшие микроэлементы. Все галогены имеют

аналогичное строение внешнего электронного слоя, описываемое формулами:



Фтор всегда представлен только в степени окисления -1 , другие элементы имеют переменную валентность. Хлор дает окислы и кислородные кислоты с валентностями $+1$, $+3$, $+5$ и $+7$ (хлорноватистая, хлористая, хлорноватая и хлорная кислоты соответственно), но они обладают высокой окислительной активностью и в почвах практически не встречаются. Хлористоводородная кислота HCl очень сильная и в почвах накапливается только ее соли — хлориды. Иод также проявляет валентности -1 , $+1$, $+3$, $+5$ и $+7$, но более характерны для него три главные валентности, это -1 (соли — иодиды), $+5$ (иодаты) и $+7$ (периодаты). Реакционная способность иода ниже, чем хлора.

Химия соединений хлора в почвах сравнительно проста. Практически все встречающиеся в почвах хлориды легко растворимы, это $NaCl$, KCl , $CaCl_2$, $MgCl_2$; растворимы и хлориды большинства микроэлементов, исключение составляют только немногие элементы, как хлорид серебра, некоторые соединения ртути. Закономерности накопления и распределения в почвах хлоридов щелочных и щелочно-земельных катионов были рассмотрены в гл. 3 и 4. Хлорид-ион может удерживаться в почве также в виде обменного аниона, что особенно характерно для органогенных почв с повышенной плотностью положительных зарядов в ППК. Уровни содержания хлоридов колеблются в широких пределах — от $1-10$ мг/кг в почвах гумидных областей до целых процентов в засоленных почвах.

Среднее содержание иода в почвах около 5 мг/кг, в породах несколько меньше. При обычных условиях иод может существовать в форме I_2 в виде иодидов, иодатов, иодоорганических соединений. Накоплению иода в почвах способствуют обогащение коллоидными частицами, органическим веществом. Активная роль гумусовых веществ в связывании иода была установлена Ф. А. Тихомировым. Специальные опыты показали, что внесенный в почву иод быстро и полностью включается во фракции гумусовых веществ с молекулярными массами ниже $6-10$ тыс. Подвижность иода нарастает в кислых почвах, и это способствует его потерям, особенно при легком механическом составе. Наименьшие уровни содержания иода характерны для подзолистых и дерново-подзолистых почв; в них концентрация иода около $0,5-1,5$ мг/кг. В черноземах и каштановых почвах иода $5-6$ мг/кг и более.

Иод входит в состав тироксина — гормона щитовидной железы, и его недостаток ослабляет деятельность щитовидной железы, приводя к заболеванию животных и человека, известному под названием зоба. Очаги эндемического зоба известны в биогеохимических провинциях в центральных и северо-западных областях РСФСР, в Белоруссии и северо-западной Украине, в некоторых областях Сибири и Дальнего Востока. В связи с широкой программой развития ядерной энергетики, как указывает Ф. А. Тихомиров, приобретает актуальность проблема выбросов и обогащения биосферы долгоживущим радионуклидом ^{129}I , но при условии использования современных средств очистки от иода радиоактивных газов, сбрасываемых в атмосферу предприятиями по переработке ядерного топлива, выбросы этого радионуклида не представляют сколь-нибудь серьезной радиационной проблемы.

Очень мало известно о роли и педохимии брома. Среднее содержание брома в почвах, по различным авторам, колеблется от 1 до 10 мг/кг. Приводятся в литературе данные, что в торфах и почвах,

очень богатых органическим веществом (до 70% к массе почвы), содержание брома резко возрастает и может достигать 120—170 мг/кг. В тех же почвах доля неорганических бромидов не превышает 6—8% от общего количества брома и может даже опускаться до десятых долей процента. Одна из причин накопления брома — применение фумигантов, т. е. пестицидов, применяемых в газо- и парообразном состоянии. К обычно применяемым бромсодержащим фумигантам относятся метилбромид CH_3Br и этиленбромид $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}$. Присутствие брома в почвах считается нетоксичным для растений.

Значительное внимание в последние годы уделяется фтору. Избыток фтора в почвах оказывает токсичное влияние на травоядных животных; недостаток фтора считается одной из причин развития кариеса и разрушения зубов. Глубокие изменения свойств почв возможны в районах некоторых промышленных комплексов, выбросы которых обогащены фтором. Источниками загрязнения почв фтором являются многие предприятия, особенно по производству алюминия, фосфорных удобрений, тепловые электростанции. Фтор поступает в почву также с пестицидами и при внесении фосфорных удобрений. С фосфорными удобрениями в почву вносится до $15\text{--}20 \text{ кг} \cdot \text{га}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$ фтора. В наиболее загрязненных районах концентрация фтора может достигать 1000—2000 мг/кг почвы. Среднее содержание фтора в незагрязненных почвах также велико и может быть близким к 200 мг/кг, при колебаниях, по различным авторам, от 30 до 300 мг/кг.

В природной обстановке фтор всегда представлен соединениями с валентностью —1. Источниками его являются такие минералы, как фторапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, слюды, криолит $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, флюорит CaF_2 .

По свойствам образуемых им соединений фтор существенно отличается от других галогенов. Фтористоводородная (плавиковая) кислота сравнительно слабая, ее константа ионизации $K = \frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]} = 6,2 \cdot 10^{-4}$,

хлористоводородная (соляная) и иодистоводородная кислоты — сильные. Фтор образует кремнефтористоводородную кислоту; ее соли — фторосиликаты — содержат комплексный ион $[\text{SiF}_6]^{2-}$. Фторосиликаты разлагаются при нагревании, выделяя SiF_4 .

Фториды щелочных металлов растворимы в воде, но растворимость быстро уменьшается в ряду $\text{KF} > \text{NaF} > \text{LiF}$. Трудно растворимы фториды щелочных металлов; их произведения растворимости характеризуются следующими величинами:

MgF_2	$6,5 \cdot 10^{-9}$,
CaF_2	$4,0 \cdot 10^{-11}$,
SrF_2	$2,5 \cdot 10^{-9}$,
BaF_2	$1,1 \cdot 10^{-6}$.

Труднорастворимы и комплексные соли типа Na_3AlF_6 ($\text{ПР} = 4,1 \cdot 10^{-10}$) и K_3AlF_6 ($\text{ПР} = 1,6 \cdot 10^{-9}$). Эти свойства фторидов широко используются в химическом анализе почв, например при разложении почв плавиковой кислотой, для маскирования мешающих определению других элементов алюминия, железа и т. п.

Попадающие в почву за счет выбросов различных предприятий фториды достаточно энергично поглощаются твердыми фазами. Процесс поглощения, по Т. Н. Моршиной, описывается уравнением Фрейндлиха. Механизмы поглощения зависят от химических свойств почвы. В карбонатных почвах ведущий механизм заключается в образовании труднорастворимого CaF_2 ; та же реакция возможна в почвах, обогащенных растворимыми кальциевыми или магниевыми солями. В кис-

лых бескарбонатных почвах происходят анионный обмен и комплексообразование с хемосорбцией фторидов на поверхностях оксидов и гидроксидов алюминия и железа.

Высокие концентрации фторидов вызывают существенные изменения химических свойств почвы. По данным Т. Н. Моршиной и Э. И. Гапонюк, под влиянием фторидов в почвах снижается кислотность или нарастает щелочность, увеличивается содержание водорастворимых органических веществ, снижаются окислительные потенциалы, происходит мобилизация соединений железа и марганца. Все это неблагоприятно отражается на показателях биологической (ферментативной) активности почв.

Загрязнение почв фтором, так же как тяжелыми металлами и некоторыми кислотами, представляет значительную опасность для почвенного покрова, снижает плодородие почв, вызывает их деградацию. Это часть общей проблемы взаимодействия общества с окружающей средой, требующая неотложных мер по охране биосферы и рационального использования природных ресурсов. С этой целью в СССР создана Общегосударственная система наблюдений и контроля за состоянием и уровнем загрязнения природной среды (ОГНСК СССР). Осуществляют деятельность этой системы Государственный комитет СССР по гидрометеорологии и контролю природной среды совместно с Минсельхозом и Минводхозом СССР. Частью общей системы контроля является почвенный мониторинг, обеспечивающий комплексный контроль за состоянием почв и почвенного покрова с помощью наземных наблюдений и аэрокосмических методов.

К главе 1.

- История плодородия почв. Ч. 1. Учения о перегное почв в XIX в. М.—Л., 1940.
 Качинский Н. А. Агрономия и почвоведение в Московском университете за 200 лет. М., 1970.
 Крупеников И. А. История почвоведения. М., 1981.
 Манолов К. Великие химики. Т. 1, 2. М., 1977.
 Ремезов Н. П. Константин Казтанович Гедройц. М., 1952.

К главам 2—4.

- Агрохимические методы исследования почв. М., 1975.
 Болотина Н. И. Запасы гумуса и азота в основных типах почв СССР. — В кн.: Агрохимическая характеристика почв СССР. М., 1976.
 Ковда В. А. Основы учения о почве. Кн. 1, 2. М., 1973.
 Краткий справочник по геохимии. М., 1977.
 Кудрин С. А. Средний химический состав основных типов почв европейской части СССР по валовым анализам. — Почвоведение, 1963, № 5.
 Моделирование процессов засоления и осолонцевания почв. М., 1980.
 Перельман А. И. Геохимия эпигенетических процессов (зона гипергенеза). М., 1968.
 Теоретические основы процессов засоления — рассоления почв. Алма-Ата, 1981.

К главе 5.

- Горбунов Н. И. Поглотительная способность почв и ее природа. М., 1948.
 Маттсон С. Почвенные коллоиды. М., 1938.
 Минкин М. В., Горбунов Н. И., Садименко П. А. Актуальные вопросы физической и коллоидной химии почв. Ростов-на-Дону, 1982.
 Ремезов Н. П. Почвенные коллоиды и поглотительная способность почв. М., 1957.

К главе 6.

- Палавеев Т., Тотев Т. Кислотность почв и методы ее устранения. М., 1983.
 Чернов В. А. О природе почвенной кислотности. М., 1947.

К главе 7.

- Горбунов Н. И. Минералогия и коллоидная химия почв. М., 1974.
 Горбунов Н. И. Минералогия и физическая химия почв. М., 1978.

К главам 8—13.

- Александрова Л. Н. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. Л., 1980.
 Кононова М. М. Органическое вещество почвы. М., 1963.
 Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв. М., 1974.
 Орлов Д. С., Гришина Л. А. Практикум по химии гумуса. М., 1981.
 Паников Н. С., Садовникова Л. К., Фридланд Е. В. Неспецифические соединения почвенного гумуса. М., 1984.
 Пономарева В. В., Плотникова Т. А. Гумус и почвообразование. Л., 1980.
 Тюрин И. В. Органическое вещество почв. М., 1937.
 Хан Д. В. Органоминеральные соединения и структура почвы. М., 1969.

К главе 14.

Адерихин П. Г., Щербаков А. П. Азот в почвах Центрально-черноземной полосы. Воронеж, 1974.

Гинзбург К. Е. Фосфор основных типов почв СССР. М., 1980.

К главам 15—16.

Зонн С. В. Железо в почвах. М., 1982.

Кауричев И. С., Орлов Д. С. Окислительно-восстановительные процессы и их роль в генезисе и плодородии почв. М., 1982.

Химия почв рисовых полей. М., 1976.

К главе 17.

Актуальные проблемы изменения природной среды за рубежом. М., 1976.

1983. Геохимия тяжелых металлов в природных и техногенных ландшафтах. М., 1983.

Ковальский В. В., Андрианова Г. А. Микроэлементы в почвах СССР. М., 1970.

Техногенные потоки вещества в ландшафтах и состояние экосистем. М., 1981.

Тихомиров Ф. А. Радиоэкология нода. М., 1983.

Тяжелые металлы в окружающей среде. М., 1980.

Ко всем главам.

Биогеохимические циклы в биосфере.— Материалы VII Пленума СКОПЕ. М., 1976.

Вернадский В. И. Живое вещество. М., 1978.

Вернадский В. И. Проблемы биогеохимии. — Тр. биогеохимической лаборатории, т. XVI. М., 1980.

Вигнер Г. Избр. работы. М., 1941.

Возбуждая А. Е. Химия почвы. М., 1968.

Воробьева Л. А. Лекции по химическому анализу почв. М., 1978.

Гедройц К. К. Избр. соч., т. 1—3. М., 1955.

Глинка К. Д. Минералогия, генезис и география почв. М., 1978.

1981. Ковда В. А. Почвенный покров, его улучшение, использование и охрана. М., 1981.

Кравков С. П. Биохимия и агрохимия почвенных процессов. Л., 1978.

Кулаковская Т. Н. Почвенно-агрохимические основы получения высоких урожаев. Минск, 1978.

Пейве Я. В. Биохимия почв. М., 1961.

- Авакян Н. О. 81
 Авдонин Н. С. 16
 Адерихин П. Г. 358
 Айдинян Р. Х. 304
 Александрова Л. Н. 21, 22, 89, 92, 121, 123, 178, 179, 185, 199, 237, 239, 240, 241, 255, 256, 257, 262, 318, 357
 Алёшин С. Н. 14, 128
 Алиев С. А. 207, 208
 Андрианова Г. А. 358
 Антипов-Каратаев И. Н. 17, 18, 22
 Аринушкина Е. В. 30
 Аристотель 5
 Аррениус С. 86
 Аскинази Д. Л. 14, 128, 131
 Афонин М. И. 10
 Ахард Ф. 6, 7, 198

 Баршад И. 63
 Бейтельшпахер Г. 21, 199
 Бекетт П. 27, 80, 302
 Бельчикова Н. П. 218
 Белюстин А. А. 341
 Беммелен Ван 9, 100, 199
 Бертолле К. 167
 Берцеллиус И. Я. 7, 9, 10, 199, 241
 Бирюкова О. Н. 42, 193, 244
 Бишоф К. 167
 Болдырев А. И. 106
 Болотина Н. И. 357
 Болотов А. Т. 10
 Бетехтин А. Г. 306
 Бремнер Дж. 199, 284
 Бренстед И. Н. 86
 Брюммер Г. 19, 325
 Булле П. 7
 Буссенго Ж. Б. 7
 Бэкон Ф. 6

 Ваксман С. 199
 Валлериус И. 7
 Вейтч Т. П. 13, 128
 Вельте Е. 199
 Венслоу А. 96
 Вергилий П. 5
 Вернадский В. И. 5, 23, 24, 358
 Вигнер Г. 16, 17, 126, 358
 Вильямс В. Р. 241, 242
 Вильямс С. 280
 Виноградов А. П. 23, 110, 343, 344, 349, 352
 Виноградов В. И. 16
 Винокуров М. А. 88
 Власюк П. А. 345

 Возбуцкая А. Е. 23, 66, 358
 Вокелен Л. 7
 Воробьева Л. А. 30, 169, 170, 299, 315, 316, 317, 358
 Вудруфф С. А. 78

 Ганс Р. 95
 Гапон Е. Н. 17, 97, 256
 Гапонюк Э. И. 356
 Гарднер Г. 132
 Гарнер Г. 132
 Гаррелс Р. И. 328, 329
 Гедройц К. К. 14, 15, 18, 23, 29, 84, 85, 86, 92, 107, 109, 110, 126, 127, 128, 131, 167, 296, 358
 Геммерлинг В. В. 14, 19, 199, 223
 Герман Р. 7, 10, 11, 19, 22, 199
 Гильгард Е. 167
 Гинзбург К. Е. 27, 293, 295, 299, 358
 Глазовская М. А. 24, 343, 344
 Глебко Л. И. 253
 Глянка К. Д. 358
 Глэзби Т. П. 350
 Гольдшмидт В. М. 36, 37
 Гопкинс С. 128
 Горбунов Н. И. 16, 28, 56, 57, 63, 74, 89, 153, 357
 Гринланд Д. 264
 Гришина Л. А. 276, 357
 Губарева Д. Н. 73
 Густавсон Г. 256

 Дайкухара Г. 13, 128
 Деберейнер И. 7
 Деви Г. 9
 Дерепаскина С. И. 345
 Джиндил А. Р. 334
 Ди-Глерия Дж. 128
 Дмитриев Е. А. 342
 Добровольский Г. В. 24, 162
 Докучаев В. В. 11, 12, 13, 85
 Дорфман Э. М. 257
 Дояренко А. Г. 199
 Драгунов С. С. 21, 199, 234, 235
 Драман К. 326
 Драчев С. М. 302

 Ермак В. В. 353

 Жолчинский И. Л. 219

 Запрометов М. Н. 189
 Зигмонд А. 167

Зимовец Б. А. 71
Зонн С. В. 19, 27, 51, 114, 115, 312, 313,
314, 358
Зырин Н. Г. 24, 71, 72

Ишереков И. 66

Кавокин А. А. 94
Каппен Г. 14, 128, 131
Кар Т. Л. 6
Карл Лысый 6
Карпинский Н. П. 29, 79, 128, 131
Касаточкин В. И. 21, 199, 200, 234
Кауричев И. С. 18, 19, 333, 339, 358
Качинский Н. А. 357
Келли У. 167
Керр Х. 95, 96
Кирсанов А. Т. 23
Киума К. 199
Кларк У. М. 126, 329
Кларк Ф. 110
Ковальский В. В. 24, 343, 353, 358
Ковда В. А. 60, 64, 65, 143, 167, 357, 358
Кодама Х. 236
Кодина Л. А. 186
Комиссаров И. Д. 235
Комов И. И. 10
Кононова М. М. 21, 22, 179, 199, 218, 237,
241, 245, 268, 357
Корнилов М. Ф. 71
Кортец Х. 198
Коссович П. С. 14
Костычев П. А. 176, 199
Коэн Б. 329
Кравков С. П. 358
Крайст Ч. Л. 328, 329
Кревелен Д. ван 203
Крупеников И. А. 5, 357
Кудрин С. А. 357
Кулаковская Т. Н. 358
Кумада К. 21, 191, 199
Кухаренко Т. А. 21, 250, 251

Лебедева Л. А. 105, 132
Лебедева Л. С. 299
Летунова С. В. 353
Либих Ю. 7, 9, 10
Линдсей У. 19, 302
Логинов В. 233
Ломоносов М. В. 10
Лурье Ю. Ю. 324
Льюис Г. 69
Ляковский Н. Е. 11
Лях С. П. 242

Майард Л. 19
Макграф Д. 190
Маклеод Д. 19
Максимов О. Б. 253
Малагути 7
Манолов К. 357
Манская С. М. 186
Манучаров А. С. 59
Маркс К. 6
Маршалл К. 14, 17
Маттсон С. Э. 16, 17, 122, 357
Менделеев Д. И. 11, 33
Минеев В. Г. 139

Мипкин М. Б. 75, 76, 93, 357
Мирчинк Т. Г. 242
Мистерски В. 233
Мондезир П. 220
Морено Е. 302
Моршина Т. Н. 355, 356
Мульдер Г. 7, 10, 11

Наган Т. 21, 199
Никольский Б. П. 17, 97, 320, 321

Обухов А. И. 351
Обуховская Т. Д. 347
Овчинникова М. Ф. 213
Оглезнев А. К. 310
Оден С. 19, 199
Орлов Д. С. 19, 71, 72, 180, 235, 243, 276,
334, 357, 358

Павлов М. Г. 10
Палавеев Т. 357
Палисси Б. 6
Паников Н. С. 357
Панников В. Д. 139
Патрик У. 19
Пейве Я. В. 24, 319, 345, 358
Перельман А. И. 37, 64, 65, 332, 333, 343,
357
Пирсон Р. У. 66
Плиний старший 6
Плотникова Т. А. 269, 357
Поннамперума Ф. 19, 337
Пономарева В. В. 21, 22, 28, 174, 199, 268,
269, 357
Прянишников Д. Н. 131

Радищев А. Н. 10
Раманн Э. 15
Ремезов Н. П. 14, 18, 90, 103, 128, 131,
357
Ринькис Г. Я. 319
Ричардс Л. А. 107
Роде А. А. 51
Розанов Б. Г. 277
Рудакова Т. А. 316
Руффин Э. 9

Сабанин А. Н. 14, 20
Садименко П. А. 357
Садовникова Л. К. 195, 357
Сердобольский И. П. 19, 325, 339
Скотт Н. 280
Скофилд Р. 27, 126, 172, 300
Скрынникова И. Н. 123, 124
Соколов А. В. 14, 29
Соколовский А. Н. 23
Стадников Г. Л. 249
Стевенсон Ф. 199, 261

Такенага Х. 261
Тан К. 145
Татищев В. Н. 10
Тейлор А. 172
Тихомиров Ф. А. 24, 354, 358
Томас Г. 9
Томпсон Г. С. 8, 84
Томсон Т. 7
Тотев Т. 357
Тронцкий Е. П. 20, 23, 36, 212

Трусов А. Г. 19, 237
Тээр А. 7, 199
Тюлин А. Ф. 23
Тюрин И. В. 20, 21, 22, 23, 29, 178, 184,
199, 207, 268, 269, 271, 357

Уайт Р. 302
Уэй Дж. 8, 9, 84

Фельбек Г. 21
Феофраст 5
Ферсман А. Е. 110, 167
Фишер Ф. 20
Фляйг В. 21, 199, 210, 237, 238
Фокин А. Д. 261
Форсит У. 21, 184, 196, 270
Фрейденберг К. 186
Фридланд Е. В. 357
Фукс В. 233, 234

Хан Д. В. 357
Хаяси Т. 21, 199
Харст М. 190
Хиссинк Д. 102
Хтрян Н. К. 335

Чаусова Л. А. 72
Чернов В. А. 14, 128, 129, 131, 357
Чешир М. 196, 233
Чиркин Ю. Н. 74

Шахтшабель П. 91, 178
Шеффер Ф. 178
Шлезинг Т. 66
Шмук А. А. 19, 20, 21, 199
Шнитцер М. 21, 198, 199, 226, 236, 248,
249, 260
Шоба С. А. 53, 162
Шори Е. 19, 199
Шпренгель К. 7, 199
Шпрингер У. 199, 218
Шрадер Г. 20
Шрейнер О. 19, 199
Шульц М. М. 341

Щербаков А. П. 358
Щербина В. В. 305

Ярилова Е. А. 325

- Авгит 312
- Аденин 197, 198
- Адсорбционные комплексы 122, 123, 261, 263
- Адсорбционные соединения 9
- Адсорбционные центры 92
 - —, неравноценность 98
- Адсорбция 9, 99, 347
 - гумусовых веществ 265—267
 - кремнекислоты 144
 - неспецифическая 80
 - специфическая 80
 - фосфат-ионов 122, 296 сл.
- Адуляр 57
- Акаганеит 311
- Активности ионов 68—73, 77
 - —, методы определения 80 сл.
- Актинолит 312
- Алаит 352
- Аланин 210, 211
- Аллитные коры 51
- Аллофаны 88, 113, 145, 155, 158, 297
- Алунит 113, 307
- Альбит 57, 58, 114
- Альмандин 312
- Алюминаты 115, 116
- Алюминий обменный 128
 - свободный 114, 115
 - силикатный 114, 115
- Алюминия гидроксид 87, 112, 114—119, 123, 131, 265, 295
 - —, произведение растворимости 116, 117
 - —, растворимость 116, 117
 - группы соединений 114
 - оксиды 112, 114, 265
 - соли комплексные 121, 122
- Алюмосиликаты 130, 142, 146 сл.
- Амидогруппа 282
- Амиды 282
 - , определение 284
- Аминокислотный состав ГК 210, 211
- Аминокислоты 196, 238, 263, 282, 284, 285
- Аминомасляная кислота 210, 211
- Аминосахара 283
- Аммиак 12, 281, 289
- Аммониевые соединения 281
- Аммоний фиксированный 282, 288, 289
 - —, определение 289
- Аммонийный азот 283, 284
- Аммонификация 286
- Амфиболы 60, 61, 142, 146, 312
- Аналитическая химия почв 26, 29
- Анальцим 58, 158
- Ангидрит 61, 158, 306, 307
- Англезит 307

Анкерит 61
Анортит 58, 61, 114
Анортоклаз 57
Антрацен 163
Апатит 61, 161, 299
Арабиноза 212
Арагонит 52, 54, 74, 158, 161, 165
Арахидоновая кислота 194
Аргинин 210, 211
Арканит 74, 307
Арсенаты 352
Арсениты 352
Аргинит 74
Аспарагиновая кислота 210, 211
Ассоциаты гумусовых кислот 224
— ионов 67, 75
Астраханит 158, 307
Атомные отношения по Кревелену 203—205
Ацетилглюкозамин 283
Ацетилирование гумусовых кислот 251
Ашарит 349

Баланс гумуса 164
— — бездефицитный 176, 177
— структурных фрагментов ГВ 216
Барит 53, 61, 307
Бегеновая кислота 194
Бейделит 148, 154, 158
Белки 177, 184, 185, 242
Бёмит 112, 119, 158
Бензолполикарбонные кислоты 212, 213, 232
Бензохинон 215
Беркеит 307
Бернесит 311, 319
Биогеохимические провинции 24, 343, 354
Биологического поглощения коэффициент 37
Биотит 53, 58, 61, 158, 161
Боксит 112, 119
Борацит 61
Браунит 158, 319
Брусит 61, 74, 150, 158
Бура 58, 348, 349
Буферная емкость 137
Буферность почвы 136—139, 327
— — по отношению к элементам питания 78

Валин 210, 211
Ванилин 187
Ванилиновая кислота 187, 215
Вантгоффит 307
Варисцит 122, 293, 296, 299, 302
Ватерит 74
Вевеллит 293, 299
Вермикулит 61, 88, 149, 150, 154, 158, 161, 288, 312
Вивинит 161, 293, 294, 299, 311, 312, 339
Вигнера эффект 16, 81, 126
Винная кислота 125
Витлокит — см. Уитлокит
Водородная связь 148, 149, 255, 264, 265, 289
Волластонит 61
Воска 177, 194
Воскосмолы 194

Галактоза 196, 211
Галактозамин 198
Галит 58, 158
Галловая кислота 187, 189, 215
Галлуазит 52, 88, 147, 153, 158
Гаусманит 318

Гексагидрит 307
 Гекторит 148
 Гель-фильтрация гумусовых веществ 228 сл.
 Гель-хроматография — см. Гель-фильтрация
 Гематит 158, 298, 311, 329
 Гемимеллитовая кислота 213
 Гемиллюлозы 185
 Геохимические аномалии 343
 — классификации элементов 36, 37
 Гетерополярные соли 255, 256, 262
 Гётит 53, 155, 158, 297, 298, 311, 347
 Гиббсит 112, 119, 145, 155, 158, 297
 Гидрагиллит 112
 Гидроборацит 61, 349
 Гидроксида железа растворимость 315
 Гидроксилапатит 293, 296, 298, 301
 Гидроксилация 144
 Гидроксильные группы гумусовых веществ 251 сл.
 Гидроксоалюминаты 115, 116
 Гидролиз гумусовых веществ 209 сл.
 — полевых шпатов 145
 Гидромагнетит 74
 Гидромусковит 58
 Гидрослюды 58, 61, 149, 153
 Гидросульфиты 304
 Гизингерит 311
 Гиматомелановые кислоты 180, 182, 183
 Гипс 53, 61, 63, 64, 74, 94, 135, 155, 158, 161, 306, 307
 Гипсование солонцов 85, 94, 108, 109
 Гистидин 210, 211
 Гиттия 178
 Глазерит 307
 Глауберит 58, 61, 158, 307
 Глауконит 161
 Глинисто-гумусные комплексы 261, 263
 Глинистые минералы 26, 30, 114, 142, 146
 Глиногипс 109
 Глицин 210, 211
 Глутатион 306
 Глюкоза 196, 210, 211
 Глюкозамин 198, 283
 Глютаминная кислота 210, 211
 Голландит 319
 Гопент 54
 Гранаты 60, 61, 312
 Графико-статистический анализ 204
 Графит 113, 163
 Гроссуляр 61
 Группа веществ 268
 — соединений 114
 Групповой состав гумуса 20, 28, 268 сл.
 — — —, определение 26, 30, 269—271
 — — — главных типов почв 271—275
 — — — соединений азота 282 сл.
 — — — железа 312—313
 — — — фосфора 298, 299
 Гуанин 197, 198
 Гуматы 178, 183, 256, 262
 — кальция 256
 Гумин 180, 182, 183
 Гуминовые кислоты 7, 8, 14, 19, 178, 180, 183, 199 сл.
 — — бурые 180, 183
 — — черные 180, 183
 Гуминовых кислот формулы 233—236
 Гумификации глубина 242—246
 — гипотеза окислительного кислотообразования 239—241
 — — конденсационная 237, 238
 — механизмы по Александровой 22, 239, 240
 — — — Кононовой 237, 238

- процесс 12, 13, 231, 237
- степень 276, 278
- Гумификация 179, 231
- Гумус 6, 7, 10—12, 19—21, 26, 179, 180—184
 - , запасы 175, 275, 276
 - , роды 178
 - , составные части 178
 - , формы 178
- Гумусного состояния показатели 275 сл.
- Гумусное состояние почв 29, 268
- Гумусовые вещества 19, 30, 179—181
 - — специфические 181, 183
 - кислоты 7, 8, 21, 180—183, 198 сл., 231
 - —, строение 233
- Гумусообразование 12

- Дегидродиванилин 187
- Деметилирование 186, 187, 205, 206, 214
- Денитрификация 286, 287, 290, 339
 - , влияние ОВП 339
 - , ингибиторы 290, 340
- Десиликация 145
- Дефекат 134
- Диагностика минералов 152—162
- Диагностические признаки гумусовых кислот 231, 232
- Диаграмма стабильности соединений железа 337
 - — — марганца 337
- Диаспор 112, 119, 158
- Дибораи 249, 250
- Дикальцийфосфат 293
- Диккит 147
- Диоксипериленихинон 191
- Диоксистеариновая кислота 194
- Диопсид 61
- Дистен 113
- Дитионистая кислота 304
- Дифрактометрия 150 сл.
- Диффузия в почвах 62, 77, 93, 94
- Доломит 61, 74, 134, 155, 158, 161
- Дубильные вещества 188—190

- Е-величины гумусовых веществ 217, 218, 279
 - — —, влияние pH 219
- Емкость катионного обмена 86—90
 - — — дифференциальная 87
 - — — минералов 88, 148, 149
 - — — pH-зависимая 87
- Емкость катионного обмена почв 89, 90
 - — — реальная 87
 - — — стандартная 87
 - — — эффективная 87
- Железа гидроксиды 42, 87, 265, 312—315, 336, 339
 - —, произведения растворимости 314—315
 - комплексные соединения 317, 318
 - оксиды 42, 265, 297, 312, 313, 336
 - сульфиды 336

- Закон Брега-Вульфа 151
 - Бугера-Бера 217
 - Фика 62
- Запасы элементов питания 26, 28, 32
 - — —, вычисление 49
- «Зеленая» гуминовая кислота 191, 192

- Идентификация гумусовых кислот 231, 232
- Известкование 6, 14, 28, 85, 94, 132, 133
- Изогидрическое значение pH 79
- Изотерм адсорбции типы 267
- Изотерма БЭТ 99

- Изотермы адсорбции ГК 266, 267
 - катионного обмена 17, 94—98
- Изоэлектрическая точка 197
- Иллит 57, 58, 88, 149, 161, 288
- Иммобилизация серы 307
 - фосфора 295, 296
- Инозит 294
- Инозитолфосфаты 200, 291, 294
- Инсектициды 291
- Интеркаляция 265
- Интерламеллярное поглощение 265
- Интермицеллярное поглощение — см. Интерламеллярное поглощение
- Инфракрасная спектрофотометрия 150, 157—161
 - — гумусовых веществ 220—222
 - — минералов 150, 157—161
- Иональность раствора 69
- Ионная сила 68, 82
- Ионнообменная способность 5, 6
- Ионные пары 67, 75, 76
- Ионные радиусы 58
- Ионный обмен 16, 17, 84
- Ионселективные электроды 17, 71, 78, 81
- Каинит 307, 309
- Калий обменный 59, 60
- Калийный потенциал 77—80
 - —, определение 78, 79
- Калимаг 309
- Кальцит 52—54, 61, 63, 64, 74, 114, 134, 155, 158, 160, 161, 165, 298
- Каолинит 51, 88, 114, 129, 145, 147, 150, 151, 153, 156—161, 298
- Карбоксильные группы 20, 248—251, 257, 258
- Карбонатно-кальцевая система 170, 171
- Карбонатно-кальцевое равновесие 170—172
- Карбонаты 42, 159, 164, 168
 - , производство растворимости 166
 - , растворимость 165
- Карбонильные группы гумусовых веществ 252, 253
- Карналит 58, 61
- Карнотит 352
- Каротин 192
- Каротиноиды 192
- Катехол 187, 188
- Катионообменная способность почв 8, 84 сл.
- Кварц 51, 52, 142, 155, 158—161
- Квасцы 113
- Кианит 113
- Кизерит 307
- Кинетика обмена катионов 92—94
- Кинетическая теория гумификации 242 сл.
- Кислотность гумусовых кислот общая 249
- Кислотность почвенная 9, 13, 14, 27, 110, 123
 - — актуальная 123—126
 - —, виды 26, 123
 - —, влияние на растения 133, 134
 - — гидролитическая 102, 127, 130—132, 135, 136
 - — обменная 127—128
 - —, определение 128
 - — потенциальная 15, 111, 126—132
 - —, способы регулирования 134 сл.
- Кислые почвы 132 сл.
- Классификация органических веществ почвы 177
 - форм гумуса 178
- Комплексно-гетерополярные соли 255 сл., 262
- Конифериловый альдегид 187
 - спирт 186
- Константа Генри 171
 - кислотности 170
 - обмена ионов 95—98, 105
 - основности 169—170

Константы диссоциации ионных пар 67, 75
— ионизации кислот 124, 125, 165, 171, 291—293, 304, 305, 318, 348, 355
— устойчивости гидроксидов подгруппы цинка 346
— — гуматов 259—261, 348
— — полные соединений железа 316
— — фульватов 260

Корвусит 352

Коричная кислота 125

Коронен 163

Корунд 112

Коэффициент активности 69, 70, 82—84

— диффузии 62, 93

— отражения света интегральный 39, 40, 43

— — —, средние величины для почв 43

— — — спектральный 40

— — —, влияние гумуса 42

— — — — — железа 42

— — — — — карбонатов 42

— распределения 105

— селективности 91, 97, 99

— цветности 218

— экстинкции гумусовых веществ 217, 277

— элювиально-аккумулятивный 51

— яркости спектральный 39

Крахмал 195

Кремень 142

Кремневодороды 140

Кремнегумусовые комплексы 262

Кремнезем 142, 143

—, растворимость 143

Кремнефтористоводородная кислота 140, 355

Кремниевая кислота 142, 297

Кремния оксиды 142, 143

Криолит 113, 355

Ксантофилл 192

Ксилоза 212

Кумаровая кислота 214, 215

Кумаровый альдегид 187

Кумаровый спирт 186

Левеит 307

Лейцин 211

Лейцит 58

Леонит 307

Лепидокрокит 297, 311

Лиганды монодентантные 254

— полидентантные 254

Лигнин 177, 185, 200, 214, 215, 238, 242

Лигнина распад 187, 214, 215

Лигноцериновая кислота 194

Лизин 210, 211, 238

Липиды почвенные 177, 183, 185, 194, 200

Липоевая кислота 306

Литиофорит 319

Люблинит 54, 165

Маггемит 311

Магнезит 61, 74

Магнетит 311, 329

Макроэлементы 15, 25, 35, 36, 56

Манганит 318

Маннит 349

Маннитборная кислота 349

Манноза 196, 211

Марганца оксиды 53, 311, 318, 337, 338

Марганцовая кислота 318

Марганцовистая кислота 318

Масляная кислота 125, 194

Межмолекулярные взаимодействия 255

Межпакетные промежутки 147, 148
 Межплоскостные расстояния 147—149, 151—155, 265
 Меланины 190
 Мелантерит 307
 Меллит 113
 Меллитовая кислота 113, 163, 213
 Меллофановая кислота 213
 Мергели 6, 134
 Метаалюминаты 116
 Метан 173, 174
 Метафосфорные кислоты 292
 Метилбромид 355
 Метилирование 250, 251
 Метилмеркаптан 306
 Метилсилоксан 140
 Метионин 199, 211
 Метоксибензохинон 215
 Метоксильные группы 186, 248, 249
 Микроклин 57, 114, 161
 Микроэлементы 15, 23—25, 27, 35, 40, 56, 84, 110, 343, 350
 Минерализация соединений фосфора 295
 Минералоорганические вещества 247
 — — соединения 261, 264
 Мирабилит 58, 161, 307
 Мобилизация азота 282
 — железа 313
 — фосфора 295
 — элементов 32
 Модер 178
 Молекула гумусовой кислоты 224, 230
 Молекулярно-массовое распределение 224
 Молекулярные массы гумусовых кислот 30, 222 сл.
 — — минимальные 224, 226, 227
 — —, определение 225 сл.
 — — средневесовые 225
 — — средневязкостные 225
 — — среднечисловые 224
 — — средние 225
 Молибденит 353
 Молибденовая кислота 353
 Молочная кислота 125
 Моль 44
 Мольные доли 45
 — отношения элементов 50
 Монетит 74
 Моногидрокальцит 74
 Моносахариды 195
 Монтмориллонит 51, 61, 87, 88, 114, 148, 154, 158, 161, 265—267, 312
 —, набухание 149
 Монтрозент 352
 Муллит 157
 Муль 178
 Муравьиная кислота 125
 Мусковит 51, 58, 59, 88, 114, 153, 161
 Мышьяковая кислота 352
 Мышьяковистая кислота 352

Накрит 147
 Насыщенные основаниями почвы 102
 Натриевое адсорбционное отношение 106
 Нафталин 163
 Нахколит 165
 Негидролизуемый остаток 180
 Ненасыщенность почв основаниями 15, 128
 Не насыщенные основаниями почвы 15, 102
 Несквегонит 74, 165
 Неспецифические соединения 27, 181, 183
 — органические вещества 184 сл.
 Нефелин 58, 61

- Нитрификация 286, 289, 290, 339
- Номенклатура гумусовых веществ 179, 180, 183
 - органических веществ почвы 177
- Нонтронит 148, 158, 161, 312
- Нуклеиновые кислоты 177, 197, 198
- Обмена катионов стадии 93
- Обменного алюминия гипотеза 14, 128—130
 - водорода гипотеза 14, 128—130
- Обменного натрия процент 85, 104
- Обменные катионы 26, 56, 84, 85, 86, 149
 - — в почвах СССР 102 сл.
 - —, влияние с. х. использования 105 сл.
- Обменный алюминий 112
- Обменных катионов диссоциация 72, 104
 - — сумма 86
- Окисление гумусовых веществ 212, 213
- Окислительно-восстановительная емкость 326
- Окислительно-восстановительные потенциалы нормальные 322
 - — — почв 29, 320 сл.
 - — — стандартные 324, 325
 - — — формальные 324, 325
 - — процессы 18, 19, 319 сл.
 - — реакции в почвах 319 сл.
 - — режимы 18, 26, 28, 332 сл.
 - — —, регулирование 340
 - — —, типы 332, 333 сл.
 - — системы 327 сл.
- Окислительное состояние почв 330 сл.
- Окислительный потенциал 320 сл.
 - —, влияние pH 329
 - —, градации 334, 335
 - — нормальный 323, 324
 - —, определение 26, 340 сл.
 - — серосодержащих соединений 305
- Окраска почв 38 сл.
- Оксиантрахиноны 190, 191
- Оксибензальдегид 187
- Оксибензойная кислота 187, 215
- Октаэдр алюмогидроксильный 112, 130, 146
- Октокальцийфосфат 293, 298, 302
- Олеиновая кислота 194
- Оливины 60, 61, 142, 146
- Олигосахариды 195
- Ониевые соединения 281
- Опал 142, 158, 161
- Опасность осолонцевания 106—108
- Оптимальное содержание гумуса 175
- Органическая часть почвы 177, 179, 180
- Органические остатки 179
- Органическое вещество почвы 19, 20, 174, 179, 180, 183
 - — —, значение в плодородии 174 сл.
 - — —, схема фракционирования 270, 271
- Органоминеральные вещества 26, 27
 - — взаимодействия 22, 247
 - — соединения 180, 247
 - — —, виды связей 253
- Ортоборная кислота 348
- Ортоклаз 57, 58, 114, 145
- Ортокремниевая кислота 142—144
- Ортофосфаты 293
- Ортофосфорная кислота 292, 293
- Отношение активностей ионов 79
- Отношение $C_{гк} : C_{фк}$ 243, 245, 246, 271—274
- Отношения элементов мольные 50
- Отражательная способность почв 39 сл.
 - — —, определение 39, 40

Пакет 59, 147

Пальмитиновая кислота 194

Пегматиты 345
 Пектиновые вещества 185
 Перегонной 10, 180, 181
 Периллен 163
 Период биологической активности ПБА 243—245
 Персульфаты 304
 Пигменты почвенные 38, 177, 183, 190—193, 241, 242, 275, 277
 Пирен 163
 Пиридин 283
 Пиримидин 197, 283
 Пирит 43, 173, 305, 308, 312, 336
 Пирогаллол 187
 Пирокатехин 187, 188, 238, 317
 Пироксены 60, 61, 142, 312
 Пиrolюзит 38, 311, 318, 319
 Пиromеллитовая кислота 213
 Пиrop 61
 Пиррофиллит 158
 Пиррофосфат натрия 292
 Пиррофосфорная кислота 292
 Пиррол 283
 Плаггиоклаз 57, 58, 114
 Плотность ГК 208
 Плюмбогуммит 294, 351
 Поглощительная способность почв 5, 6, 8, 9, 13—15, 26, 28, 84
 — — —, виды 84
 Поглощенные катионы 29, 86
 Подвижность химических элементов 26, 299, 313 сл.
 Показатель адсорбируемости натрия 106
 Полевые шпаты 52, 56—58, 60—61, 142
 — — —, гидролиз 145
 Полигалит 58, 61, 307
 Полидисперсность гумусовых кислот 223, 225, 241
 Поликремниевые кислоты 142, 143
 Полисахариды 195, 242
 Полифосфаты 292
 Полугидрат 64, 306, 307
 Портландит 74
 Порфин 192
 Порфирин 192
 Потенциалы элементов питания 77 сл.
 Потенциальная буферная способность почв 27, 77 сл.
 — — — по отношению к калию 27, 78—80
 — — — — — — —, определение 78
 — — — по отношению к фосфатам 27, 299, 302, 303
 — — — — — — —, определение 302
 Почвенно-химические процессы 51, 52
 Почвенный поглощающий комплекс 15, 77, 85—86, 92
 — раствор 13, 15, 62, 66 сл.
 — — —, методы выделения 66
 Пренитовая кислота 213
 Прогуминовые вещества 180, 183
 Производство растворимости 74
 — — — концентрационное 315
 Производство растворимости термодинамическое 314
 — — — эффективное 315
 Произведения растворимости варисцита 122
 — — — гидроксида алюминия 117, 119
 — — — — железа 314—316
 — — — карбонатов 166—171
 — — — неорганических веществ 62, 63, 74, 122
 — — — ортофосфатов 62, 293, 300
 — — — соединений подгруппы цинка 347
 — — — — свинца 351
 — — — сульфидов 305, 338, 347
 — — — фторидов 355
 Пролин 210, 211
 Протокатеховая кислота 215, 261
 Процессы почвенно-химические 51

Псиломелан 318
Пурин 197, 198, 283

Рамноза 212
Растворимости диаграммы 118, 302
Растровая микроскопия 160—162
Резервы элементов питания 26, 29, 32, 56, 57, 282, 285
Решетка кристаллическая двухслойная 147
Рибоза 212
Рибонуклеиновая кислота 197
Роговая обманка 312
Родонит 61, 319

Санидин 57
Сапонит 148
Сапропель 178
Светорассеивания метод 227, 228
Селективность обмена 91
Селенаты 352, 353
Селениды 352
Селенистая кислота 352
Селениты 352, 353
Селеновая кислота 352
Селеноводород 352
Селеноводородная кислота 352
Серни 210, 211
Серная кислота 110, 304, 308
Сернистая кислота 304
Сероводород 305, 338
Сероводородная кислота 304, 305
Серусодержащие удобрения 309
Серы оксиды 304
Сефадексы 228, 229
Сиалитные коры 51
— почвы 313, 314
Сидерит 161
Силаны 140
Силикаты 7, 8
— слоистые 146
Силилирование ГК 251
Силлиманит 113
Силоксаны 140
Сильвин 158
Синаповая кислота 214, 215
Синаповый спирт 186
Сингенит 307
Сиреневая кислота 187, 215
Скирин 191
Слюды 52, 56—61, 146, 149, 312, 355
Смектиты 87, 88, 148
Смешано-слойные минералы 150, 155
Смитсонит 54, 74
Сода 165, 166
—, гипотезы происхождения 166—168, 308
Соконит 148
Сорбционные комплексы 255, 262
Спектр отражения 40
Спектр поглощения 216
Спектральная отражательная способность 39 сл.
Спектры поглощения гумусовых веществ 216 сл.
— — — — инфракрасные 220
— — — — электронные 217
Спектры поглощения минералов 157—161
Специфические гумусовые вещества 181
Спиртовые гидроксильные группы 247, 248, 252
Стационарные состояния 55
Стеариновая кислота 194
Степень биофильности элементов 37
— гидролиза гумусовых веществ 209

- гумификации 276, 278
- диссоциации ППК 72
- кислотности 71, 123, 125, 127
- —, метод определения 126
- насыщенности основаниями 102, 132, 246
- окисленности 205—207
- полидисперсности 225

Структурная ячейка ГК 224, 235

Структурные фрагменты гумусовых кислот 208 сл.

Сульванит 352

Сульфатредукция 167, 308, 309

Сульфаты 307, 308, 338

Сульфиды 305, 338

Сульфиты 304, 308, 338

Сумма обменных катионов 86

Суперфосфат 309

Суспензионный эффект — см. Вигнера эффект

Сфалерит 305

Тальк 60, 61

Танин 189, 238

Тарнакит 293

Тенардит 58, 74, 158, 161, 307

Теплоты сгорания гумусовых веществ 207, 208

Терефталевая кислота 212

Термический анализ 150, 156

Тетраборат натрия 348

Тетраборная кислота 348

Тетратионат 308, 338

Тетраэдр кремнекислородный 58, 140, 141, 146

Тетраэдров гексагональная сетка 146, 147

Тетраэтилсвинец 350, 351

Тиамин 306

Тимин 197

Тиосульфат 308, 338

Типы гумуса 243, 271, 276, 278

Тирозин 210, 211

Тодорокит 319

Тремолит 61

Треонин 210, 211

Трикальцийфосфат — см. Уитлокит

Тримезиновая кислота 213, 214

Тримеллитовая кислота 213

Трона 165

Турмалин 51, 349

Углеводороды 177, 204, 205

Углеводы 177, 185, 195, 196, 200

Углерода диоксид 164

Угольная кислота 12, 124, 143, 164 сл.

- —, влияние на pH почвы 124
- —, константы ионизации 124, 165

Уитлокит 74, 293

Уксусная кислота 125

Ульмин 7

Ультрамикроэлементы 35, 56, 110, 343

Уравнение Брунауэра—Эммета—Теллера 99

- Венслоу 96
- Ганса 95
- Гапона 17, 97
- Гендерсона—Хассельбаха 136, 137, 144
- глубины гумификации 243, 244, 246
- Дебая—Хюккеля 82, 83
- изотермы катионного обмена 95
- Керра 95, 101
- Ленгмюра 99, 100, 101, 296, 297
- — двучленное 297
- материального баланса 75
- Нернста 81, 322, 323, 337

Уравнение Никольского 97, 104, 107
— Фрейндлиха 99, 100, 101, 144, 266, 267, 296, 355
Урацил 197
Фаза 52 сл.
Фазовые превращения 156
— равновесия 54, 55
Фазовый состав почвы 26, 27, 30, 51
Фельдшпатыды 58, 61
Феназин 188
Фенантрен 163
Фенилаланин 210, 211
Фенилпропановое звено 185
Фенольные группы гумусовых кислот 20, 248, 252
Феофитин 192, 193
Феофорбид 193
Фероксигит 311
Ферраллитные коры 51
— почвы 132, 246, 313, 314
Ферригидрит 311
Ферритные коры 51
Ферроферригидроксид 336
Феррсиаллитные коры 51
— почвы 313, 314
Феруловая кислота 187, 214, 215
Фиксация азота 17, 286
— аммония 286
— катионов 286 сл.
— фосфатов 296
Фитолиты 142
Флаван 188
Флавоноиды 177, 188, 214
Флогопит 58
Флюорит 61, 355
Форстерит 61
Фосфатный потенциал 77, 299, 300, 301, 303
Фосфогипс 109
Фосфолипиды 200, 291, 294
Фосфопротеины 294
Фосфористая кислота 292
Фосфорноватая кислота 292
Фосфорноватистая кислота 291
Фосфорные кислоты конденсированные 292
Фотохимическая деструкция ГК 28, 219, 220, 236
Фракции гумусовых кислот 268, 271
Фракционный состав гумуса 20, 26, 268—275, 278
— — —, определение 269—271
— — фосфатов 299
Фракция гумусовых веществ 269, 271
Фталевые кислоты 212, 213, 261
Фторapatит 293, 302, 355
Фтористоводородная кислота 355
Фторсиликаты 355
Фукоза 212
Фульваты 183, 262
Фульвокислоты 178, 180, 182, 183, 199 сл., 236
—, выделение по Форситу 270
—, строение 236, 237
Функциональные группы гумусовых веществ 247 сл.
— — — —, методы определения 249 сл.
Хальканит 307
Халькопирит 312
Хелаты 254, 255
Хемосорбция 17, 99, 123, 289, 296, 298
Химическая мелиорация почв 15, 17, 23, 94, 85, 108
Химические загрязняющие вещества 24, 343, 344
Химический потенциал 27, 54 сл., 69, 300
Химическое загрязнение почв 24, 177, 309, 343
— —, устойчивость почв 343, 344

Хиноидный группы 248, 249, 253
Хитин 195, 198, 210, 283
Хлорапатит 293
Хлориты 60, 61, 88, 114, 150, 155, 161, 312
Хлорофилл 177, 190, 192, 193, 275, 277, 312, 352
—, определение 193
Хлорофос 291
Хриазин 191
Хризоталунин 191
Хризотил 61
Хризофанол 191
Хроман 188
Цвиттер-ионы 196
Целестин 61, 307
Целлюлоза 185, 195, 196, 210, 238
Цельзиан 61
Церотиновая кислота 194
Цетиловый спирт 194
Цинкозит 74
Цинхомероновая кислота 213
Циркон 51
Цистеин 306
Цистин 200, 211
Цитозин 197
Шенит 307
Шпинели 113
Штрэнгит 293, 296, 299, 302
Щелочность почвы 26, 168
— —, вспышки 168
— —, общая 168
— —, определение 168
— —, природа 168 сл.
— —, устранение 172, 173
— —, частная 168
Эдафон 178, 180
Экзотермический эффект 156, 158
Электроды для измерения активностей ионов 17, 81
— — — окислительного потенциала 341, 342
Электронная микроскопия гумусовых веществ 230
— — минералов 53, 150, 160, 162
Электрохимический потенциал 55, 321
Элементный состав гумусовых кислот 199 сл.
— — — —, способы вычисления 201, 202
— — — —, почв 25, 26, 30 сл.
— — — —, способы выражения 43 сл.
— — — —, средний 34, 35
Элементов подвижность 37, 299
— степень биофильности 37
Элементы атмофильные 36, 37
— *d*-семейства 36
— литофильные 36, 37
— мигранты водные 37
— — воздушные 37
— органогены 33
— педоморфные 38
— сидерофильные 36, 37
Элементы халькофильные 36, 37
Эллаговая кислота 189
Эндотермический эффект 156, 158
Энстатит 61, 312
Эпидот 114, 146
Эпсомит 61, 307
Этан 174
Этилен 174
Этиленбромид 355
Яблочная кислота 261
Якобсит 319
Ярозит 307, 312

ОГЛАВЛЕНИЕ

От автора	3
Глава 1. Краткий очерк истории и задачи химии почв	5
Развитие химии почв в XVIII—XIX вв.	6
Работы по химии почв в России в XVIII—XIX вв.	10
Экспериментальные исследования первой половины XX в.	13
Современная химия почв, ее содержание и задачи	25
Глава 2. Элементный и фазовый состав почв	30
Особенности элементного состава почв	33
Химический состав и окраска почв	38
Способы выражения элементного состава почвы	43
Мольные отношения элементов	50
Фазовый состав почвы	51
Глава 3. Соединения щелочных и щелочноземельных элементов в почвах	56
Глава 4. Почвенные растворы	66
Концентрация и активности ионов и солей в почвенных растворах	68
Потенциалы элементов питания и потенциальная буферная способность почв	77
Методы определения активности	80
Глава 5. Катионообменная способность почв	84
Селективность катионного обмена	91
Кинетика обмена катионов	92
Изотермы катионного обмена	94
Катионный обмен и адсорбция	99
Обменные катионы в почвах СССР	102
Глава 6. Соединения алюминия и проблема почвенной кислотности	110
Формы соединений алюминия в почвах	112
Виды почвенной кислотности	123
Распространение кислых почв и влияние кислотности на их продуктивность	132
Способы регулирования кислотности	134
Глава 7. Соединения кремния в почвах	139
Оксиды кремния и кремниевая кислота	142
Алюмосиликаты	146
Методы определения минералогического состава тонкодисперсных фракций почв	150
Глава 8. Минеральные и органические соединения углерода в почвообразовании и плодородии почв	162
Диоксид углерода, угольная кислота и карбонаты	164
Гипотезы происхождения соды	166
Карбонаты и природа щелочности почв	168
Метан и некоторые другие углеводороды	173
Органические вещества и их значение в плодородии	174
Классификация и номенклатура органических веществ почвы	177
Глава 9. Неспецифические органические вещества в почвах	184

Глава 10. Гумусовые кислоты. Состав и свойства	198
Элементный состав гумусовых кислот	199
Структурные фрагменты гумусовых кислот	208
Оптические свойства гумусовых веществ	216
Молекулярные массы гумусовых кислот	223
Глава 11. Гипотезы гумификации и строение гумусовых кислот	231
Идентификация гумусовых кислот	231
Строение гумусовых кислот	233
Гипотезы образования гумусовых кислот	237
Кинетическая теория гумификации	242
Глава 12. Органоминеральные взаимодействия и соединения в почвах	247
Функциональные группы гумусовых веществ	247
Природа связи гумусовых веществ с минеральными компонентами	253
Простые (гетерополярные) соли гумусовых кислот	255
Комплексно-гетерополярные соли	256
Адсорбционные комплексы	261
Глава 13. Гумусное состояние почв	268
Групповой и фракционный состав гумуса	268
Показатели гумусного состояния почв	275
Глава 14. Азот, фосфор и сера в почвенных процессах	279
Соединения азота	281
Соединения фосфора	291
Адсорбция фосфатов почвами	296
Фосфатный потенциал и потенциальная буферная способность почв по отношению к фосфатам	299
Соединения серы	303
Глава 15. Марганец и железо в почвах	309
Групповой состав соединений железа	312
Трансформация и подвижность соединений железа	313
Соединения марганца	318
Глава 16. Окислительно-восстановительные реакции и процессы в почвах	319
Окислительно-восстановительный потенциал почвы	320
Потенциалопределяющие системы в почвах	327
Окислительное состояние главнейших типов почв	330
Типы окислительно-восстановительных режимов	332
Влияние окислительно-восстановительных процессов на химическое состояние почв	335
Методы определения окислительных потенциалов и изучения ОВ-режимов	340
Глава 17. Микроэлементы и химическое загрязнение почв	343
Редкие щелочные элементы	344
Подгруппа цинка	345
Бор и другие элементы III группы	348
Свинец	350
Некоторые элементы V группы	351
Селен и молибден	352
Галогены	353
Литература	357
Указатель имен	359
Предметный указатель	362