

Трофимов С.Я., Караванова Е.И.

## **ЖИДКАЯ ФАЗА ПОЧВ**

Москва  
«Университетская книга»  
2009

УДК 631.416.8

ББК 40.3

Т 761

*Рецензенты:*

*Доктор биологических наук профессор Соколова Т.А.*

*Доктор биологических наук профессор Чуков С.Н.*

Рекомендовано учебно-методической комиссией факультета почвоведения МГУ им. М.В. Ломоносова в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по специальности 020701 и направлению 020700 – «Почвоведение»

Трофимов С.Я., Караванова Е.И.

Т 761 Жидкая фаза почв: учебное пособие по некоторым главам курса химии почв. – Москва.: «Университетская книга», 2009. - 111 стр.

ISBN 978-5-91304-089-3

В учебном пособии рассматривается понятие о почвенном растворе, его значение для формирования и функционирования почвы, способы получения почвенных растворов. Дано представление о свойствах воды как растворителя, ее роли в формировании почвенного раствора. Рассмотрено состояние веществ в почвенных растворах, понятие об электролитической диссоциации, активностях ионов и ионной силе, основных типах ионных реакций, протекающих в почвенных растворах: диссоциации кислот и оснований, гидролизе, комплексообразовании, окислительно-восстановительных реакциях. Показан состав почвенных растворов разных типов почв. Указана основная необходимая литература.

УДК 631.416.8

ББК 40.3.

ISBN 978-5-91304-089-3

© Караванова Е.И.,

Трофимов С.Я., 2009

© «Университетская книга», 2009

## СОДЕРЖАНИЕ

<i>Глава 1. Понятие о почвенном растворе, его значение для формирования и функционирования почвы. Способы получения почвенных растворов.</i>	<i>4</i>
1.1. Роль почвенных растворов в почве и природе	4
1.2. Почвенный раствор как компонент гетерогенной системы.	8
1.2.1. Взаимодействие жидкой и газообразной фазы почв.	9
1.2.2. Взаимодействие твердой и жидкой фазы почвы	11
1.3. Что такое почвенный раствор	14
1.4. Получение почвенных растворов	21
<i>Глава 2. Свойства воды. Ее роль в формировании почвенного раствора.</i>	<i>24</i>
2.1. Строение и свойства воды. Вода как растворитель	25
2.2. Образование раствора. Гидратация.	28
<i>Глава 3. Состояние веществ в почвенных растворах</i>	<i>33</i>
3.1. Выражение концентрации вещества в растворе	33
3.2. Электролитическая диссоциация. Понятие об активности, коэффициентах активности и ионной силе.	34
<i>Глава 4. Ионные реакции, протекающие в почвенных растворах.</i>	<i>43</i>
4.1. Диссоциация кислот и оснований.	43
4.2. Гидролиз	53
4.3. Комплексообразование	59
4.4. Окислительно-восстановительные реакции	73
<i>Глава 5. Состав почвенных растворов разных типов почв.</i>	<i>76</i>
5.1. Состав почвенных растворов разных типов почв	76
5.2. Состояние химических элементов в почвенных растворах.	94
5.2.1. Расчетный метод оценки форм соединений элементов в растворах	94
5.2.2. Состояние элементов в растворах кислых и щелочных почв	98
5.3. Влияние почвенных растворов на состав поверхностных и грунтовых вод	103
<i>Использованная литература</i>	<i>106</i>

# **Глава 1. Понятие о почвенном растворе, его значение для формирования и функционирования почвы. Способы получения почвенных растворов.**

## **1.1. Роль почвенных растворов в почве и природе**

«Почвенные растворы, поддерживая жизнь и давая возможность существования зеленой наземной растительности, являются, очевидно, основным элементом механизма биосферы, ее суши».

В.И.Вернадский

Роль почвенных растворов в формировании и функционировании почв трудно переоценить. Многие известные исследователи уделяли внимание этому вопросу, выделяя различные аспекты значения растворов в жизни почвы.

Почвенные растворы играют исключительно важную роль в процессе почвообразования, так как все процессы химического и биологического превращения органических и минеральных соединений совершаются при непосредственном участии жидкой фазы почвы. Эту функцию почвенных растворов можно обобщенно назвать *трансформационной*.

Вода является основным фактором, обеспечивающим процесс химического *выветривания* минералов (Кауричев, 1989, Орлов, 1992, Essington, 2004).

Одним из ведущих механизмов выветривания является сильно выраженная тенденция ионов в составе твердых фаз переходить в раствор. Движущей силой образования растворов является стремление

системы понизить свободную энергию  $\Delta G_{p,T}$  (индекс означает условие постоянства температуры и давления):

$$\Delta G = \sum \Delta G_{p,T} \text{ прод.} - \sum \Delta G_{p,T} \text{ исх.} < 0$$

Все вещества характеризуются запасом внутренней энергии (энтальпией  $H_{p,T}$ ) и степенью беспорядка – энтропией  $S$ . Изменение энергии Гиббса при образовании раствора связано с изменением энтальпии и энтропии уравнением  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ . В процессе растворения разрушается кристаллическая структура растворяемого вещества, и теплоту растворения можно рассматривать как сумму теплоты соответствующего фазового перехода  $\Delta H_{ф.п.}$  и теплоты сольватации (гидратации)  $\Delta H_{сол.}$ :

$$\Delta H_{\text{растворения}} = \Delta H_{ф.п.} + \Delta H_{сол.}$$

Для растворения кристаллических веществ в жидкостях  $\Delta H_{ф.п.} > 0$  (процесс идет с затратами энергии), в то время как сама сольватация протекает с выделением энергии ( $\Delta H_{сол.} < 0$ ), поэтому теплота растворения может быть как положительной, так и отрицательной величиной. Независимо от знака энтальпии при растворении всегда  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ , т. к. переход вещества в раствор сопровождается значительным возрастанием энтропии вследствие стремления системы к разупорядочиванию. Таким образом, растворение вещества - термодинамически выгодный процесс.

В процессе растворения веществ те ионы, которые образуют слабые связи с другими ионами (небольшое отрицательное значение энтальпии), преимущественно остаются в растворе, ионы, образующие прочные связи (большие отрицательные значения энтальпии образования), формируют новые твердые фазы, т.е. переосаждаются. Примером может служить процесс растворения ортоклаза, в результате

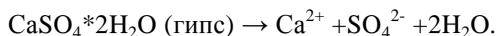
которого калий остается в растворе, а алюминий образует новую фазу – каолинит:



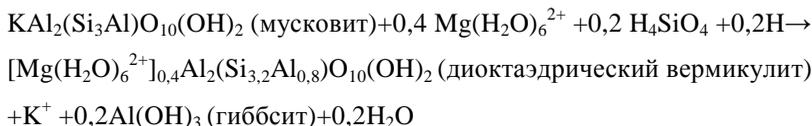
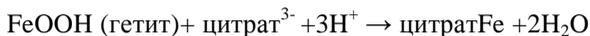
Растворение минералов в природе широко распространено, типична реакция растворения кальцита водой, содержащей углекислый газ:



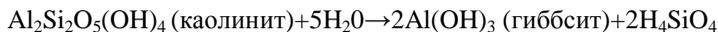
Растворимость некоторых веществ (солей) увеличивается и за счет образования кристаллогидратов при их взаимодействии с водой:



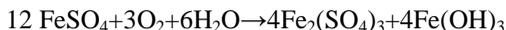
Почвенный раствор, содержащий катионы и анионы различных веществ, растворяет и трансформирует алюмосиликаты и гидроксиды за счет протекания реакций комплексообразования, гидролиза, ионного обмена и других:



В жидкой среде происходит преобразование одних веществ в другие:



Окисление и гидратация являются важнейшими механизмами превращения минералов, содержащих закисное железо:



Таким образом, жидкая фаза является основной средой, в которой в почве протекают частные физико-химические реакции,

складывающие элементарные почвообразовательные процессы. Поэтому своим составом и свойствами она неизбежно отражает наиболее существенные черты современного почвообразования.

Почвенные растворы влияют на состав миграционных потоков вещества в почве и ландшафте, то есть исполняют *транспортную* роль. При помощи растворов происходит перемещение продуктов растворения, выщелачивания, обмена и гидролиза, возникающих вследствие взаимодействия твердой и жидкой фаз почвы. Они являются основой, формирующей состав гравитационного стока влаги из почв водосборного бассейна в ручьи и реки.

Из трансформационной и транспортной функций, выполняемых почвенными растворами, вытекает их *информационная* роль. Почвенные растворы являются отражением процессов, протекающих в почве в условиях конкретных биогеоценозов. Изменения, происходящие в почве под влиянием процессов биологического, химического и физико-химического характера, отражаются на составе ее жидкой фазы. Колебания состава и концентрации почвенных растворов значительны, но, несмотря на присущую почвенному покрову неоднородность, лежат в пределах, характерных для почв данного типа.

Наконец, жизнедеятельность растений и микроорганизмов также невозможна без почвенного раствора, который выполняет для них как *защитно-регуляторную* функцию (депо влаги), так и является *источником питания*.

Несмотря на важнейшую роль почвенных растворов в жизни почв, их изучение связано с многочисленными трудностями, что обусловлено нерешенностью ряда теоретических и методических проблем. Среди исследователей даже нет единой точки зрения на то, что, собственно, следует понимать под термином «почвенный раствор»; не существует единой стандартизированной методики его получения.

## 1.2. Почвенный раствор как компонент гетерогенной системы.

Почвенный раствор не является изолированной средой, а находится в постоянном контакте с твердой и газовой фазой. Поэтому его состав отражает различные виды взаимодействий, протекающих в гетерогенной системе, и регулируется процессами осаждения-растворения, сорбции-десорбции, ионного обмена и др (рис.1).



Рис. 1. Почвенный раствор как компонент открытой многофазной системы

В открытых системах, к которым относится и почва, реализуется особый тип равновесий, называемый стационарным состоянием (динамическим равновесием), которое поддерживается непрерывным притоком вещества и энергии извне и их оттоком за пределы системы. Термодинамическим критерием стационарности является минимум производства энтропии (беспорядка в системе), что возможно благодаря

внешнему постоянно действующему источнику энергии. Для сложных нелинейных систем – к которым относится большая часть природных биологических структур - характерно наличие нескольких стационарных состояний и возможностей перехода между ними. Описание функционирования таких систем базируется на синергетическом подходе, использующем нелинейные кинетические математические модели. В почвоведении подобные подходы находятся только в стадии разработки, и в основном господствует квазиравновесное описание процессов. В рамках этого подхода отдельные состояния и процессы взаимодействия фаз и компонентов почвенных систем могут быть описаны с помощью категорий равновесной термодинамики (Смагин, 2004, Регуляторная роль..., 2002).

### **1.2.1. Взаимодействие жидкой и газообразной фазы почв.**

Почвенный воздух представлен многочисленными газами ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $H_2S$ ,  $H_2$  и пр), а также парами жидких ( $H_2O$ ) и твердых ( $Hg$ ,  $I_2$ ) веществ. Основными компонентами газовой фазы являются азот, кислород, аргон, углекислый газ и пары воды. В условиях анаэробнозиса состав почвенного воздуха может дополняться сероводородом, водородом, метаном. Динамика макросостава газовой фазы определяется процессами выделения углекислоты и поглощения кислорода, а также взаимодействиями с жидкой и твердой фазами. Одним из важнейших процессов, регулирующим как состав почвенного воздуха, так и раствора, является растворение газов в жидкости (почвенном растворе). Данный процесс подчиняется закону Генри:

$$C_i = K_H P_i,$$

где  $C_i$  – концентрация растворенного газообразного компонента  $i$ ,  $P_i$  – парциальное давление пара  $i$ -компонента над раствором,  $K_H$  – константа Генри. Так, для углекислого газа, который растворяется в воде с образованием угольной кислоты ( $H_2CO_3$ ), закон Генри имеет вид:

$$[CO_2]_{\text{раств}} = [H_2CO_3] = K_H P_{CO_2}, \text{ где } K_{H,CO_2} = 0,0344 \text{ (при } 25^{\circ}C)$$

Растворение  $CO_2$  играет большую роль в создании величины кислотности почвенного раствора. Угольная кислота  $H_2CO_3$  двухосновная, основная часть протонов образуется при диссоциации по первой ступени, причем истинная константа ионизации довольно велика:  $pK_1 = 3,3$  (больше, чем у уксусной кислоты). В почвенной литературе используется кажущаяся константа ионизации,  $pK_k = 6,4$ , при расчете которой в знаменатель подставляется суммарное содержание собственно угольной кислоты и растворенного в воде  $CO_2$ :

$$K_k = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[CO_2] + [H_2CO_3]}$$

С учетом высокой концентрации  $CO_2$  в почвенном воздухе (0,3%, а в переувлажненных почвах до 20%), растворение углекислого газа способствует значительному снижению значений pH почвенного раствора. Так, при  $P_{CO_2} = 0,03$ , pH находящейся с ним в равновесии воды составляет 5,64, а при  $P_{CO_2} = 3$  снижается до 4,64.

Изменения парциального давления  $CO_2$  в почвенном воздухе будет оказывать влияние на растворение карбонатов, поскольку растворимость кальцита зависит от концентрации в почвенном растворе карбонат-ионов, а последние образуются при диссоциации угольной кислоты. В почве, содержащей карбонаты, концентрация кальция в растворе регулируется произведением растворимости кальцита:

$$PP_{CaCO_3} = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_1 K_2 [H_2CO_3]}{[H^+]^2}$$

где  $K_1$  и  $K_2$  – константы диссоциации угольной кислоты по 1 и 2 ступени, а концентрация угольной кислоты в растворе определяется законом Генри.

### 1.2.2. Взаимодействие твердой и жидкой фазы почвы

Поступление веществ в почвенный раствор определяется вещественным составом твердой фазы, с которой этот раствор взаимодействует. Основной вклад создается процессами растворения легкорастворимых солей, и в этом случае зависимость концентрации соответствующих компонентов от влажности почвы чаще всего линейна. Концентрация элементов, входящих в состав труднорастворимых соединений, поддерживается на определенном уровне, который зависит от величин произведения растворимости соответствующих веществ. Так, концентрация ионов Al в растворе, находящемся в равновесии с кристаллическим гиббситом  $Al(OH)_3$ , определяется величиной pH и произведением растворимости  $PP_{Al(OH)_3}=10^{-34.6}$ . Растворение гиббсита протекает в соответствии с уравнением:



откуда  $PP = (Al^{3+}) \cdot (OH^-)^3$ , а  $(Al^{3+}) = PP_{Al(OH)_3} / (OH^-)^3$  (круглые скобки обозначают в данном случае активность ионов). Для расчетов необходимо знать, в состав каких компонентов раствора входит алюминий (гидроксокомплексы, комплексы с органическими и неорганическими лигандами), и располагать термодинамическими параметрами реакций, протекающих в растворе (подробнее разд. 5.2.1.). Основная трудность такого подхода заключается в том, что не всегда вся эта информация доступна. Так, необходимо знать полный состав анионов, с которыми алюминий образует соединения в равновесном растворе. При этом далеко не всегда можно найти концентрации всех низкомолекулярных

неспецифических органических кислот; для высокомолекулярных гумусовых кислот не только сложно определить концентрацию, но и не всегда имеются однозначные константы реакций комплексообразования. Если рассматривать пример с алюминием, нет полного представления о его полимерных соединениях, и поэтому в данном случае рекомендуется определять концентрацию аквагидроксокомплексов и комплексов с остальными неорганическими лигандами. Эта концентрация представляет собой разность общей концентрации алюминия в растворе и его концентрации в составе органических комплексов и крупных полимеров. Последние группы соединений можно определить, химически разделяя на ионообменных смолах (Соколова, Толпешта, Трофимов, 2007).

Помимо растворения заметный вклад в состав раствора вносят процессы *ионного обмена и адсорбции/десорбции*, протекающие на границе с твердой фазой почв. Следует отметить, что в почвоведении нет строгого терминологического различия между явлениями адсорбции и ионного обмена. Под термином поглощение (английский эквивалент-*sorption*) часто подразумевают всю совокупность процессов, приводящих к переходу вещества из раствора в твердую фазу, включая и ионный обмен. Вообще, если говорить о поглощении веществ из растворов, в любых дисперсных системах, и в почвах в частности, можно выделить процессы, протекающие с участием молекул (молекулярная адсорбция, адсорбция неэлектролитов) и ионов (ионная адсорбция, адсорбция электролитов). Поглощение почвой неэлектролитов (например, неполярные нефтепродукты) происходит за счет физической адсорбции, образования водородных связей и др. Однако в большинстве случаев в естественных незагрязненных почвах, где жидкая фаза представляет собой раствор электролитов, а сорбирующая поверхность твердой фазы содержит функциональные группы, способные к ионизации, между ними происходит *ионный обмен*.

Большая часть почвенных компонентов имеет отрицательный заряд, являющийся результатом различных явлений и процессов. К их числу относятся изоморфные замещения в кристаллической решетке минералов: катионов с более высокой валентностью на катионы с меньшей валентностью (Si на Al, Al на Fe, Mg). Этот заряд называется *постоянным*. Также отрицательный заряд может образовываться вследствие диссоциации функциональных групп кислотной природы (поверхность оксидов и гидроксидов, органических соединений). При низких значениях pH поверхность оксидов, напротив, протонируется, что приводит к образованию положительного заряда. Положительным зарядом также обладают протонированные N-содержащие группы органических веществ. Процессы протонирования-депротонирования зависят от pH: величина отрицательного заряда увеличивается с увеличением pH (уменьшением концентрации протонов в растворе). Такой заряд называют *переменным* (pH-зависящим).

Таким образом, на поверхности почвенных частиц создается слой ионов, входящих в состав самих твердофазных компонентов (и потенциально способных к диссоциации) или, напротив, поглощенных из раствора по описанным выше механизмам. Эти ионы определяют заряд поверхности и называются *потенциалопределяющими*. Поверхностный заряд компенсируется противоионами - противоположно заряженными ионами раствора (преимущественно катионами), в результате чего на поверхности почвенных частиц создается двойной электрический слой (ДЭС). Ионы, составляющие ДЭС, легко подвижны, вступают в реакции обмена с остальными катионами раствора.

Поглощение ионов избирательно и зависит как от свойств самих ионов (заряд, радиус, гидратированность), так и от свойств поверхности (обменника). К таким свойствам, относится характер ионогенных групп (степень кислотности, способность к образованию координационных

связей); вещественный состав, стереометрические факторы (поглощение ионов калия и аммония в гексагональных пустотах кристаллической решетки глинистых минералов) и т.п.

Ионный обмен и адсорбция (десорбция) являются основой буферности почв: поглощая элемент из раствора, или отдавая его, почва поддерживает постоянной концентрацию данного элемента в почвенном растворе.

Для описания реакций обмена между катионами твердой фазы и катионами раствора чаще всего используют уравнения Гапона, Гейнса-Томаса, Венслоу. Однако эти модели исходят из условия постоянства заряда почвенного поглощающего комплекса (ППК), что создает ограничения по их применению. Более перспективно использовать для прогноза изменения состава почвенного раствора модели, базирующиеся на представлении о ППК как обменнике с переменным зарядом. Помимо уравнений катионного обмена, равновесия между твердой фазой почвы и раствором также характеризуют с помощью уравнений изотерм адсорбции – Фрейндлиха, Ленгмюра и др. Данные уравнения хорошо аппроксимируют эмпирические данные, описывающие результаты межфазного распределения веществ при взаимодействии почвы с раствором. Однако следует иметь в виду, что формальное подчинение процесса одному из уравнений еще не дает оснований для выводов о механизмах протекания реакций.

### **1.3. Что такое почвенный раствор**

В химии почв до сих пор существует неопределенность в толковании термина «почвенный раствор», под которым зачастую понимают различные по составу и свойствам формы почвенной влаги.

А.Е. Возбуцкая считает аналогами термины «жидкая фаза почвы» и «почвенный раствор». Толковый словарь по почвоведению (по ред. Роде, 1975) определяет почвенный раствор как «воду, находящую в почве и содержащую в растворенном состоянии органические и минеральные вещества и газы». Словарь-справочник «Химическое загрязнение почв и их охрана» (1991) добавляет к этому, что «почвенный раствор является гомогенной жидкой фазой с переменным составом». Р.У. Пирсон (цит. по Орлову, 1985) называет почвенным раствором «квазиравновесный раствор электролитов, который существует в почве при условии неполного насыщения ее влагой». Близкое толкование содержится и в словаре «Биосфера: загрязнение, деградация, охрана» (2003): «почвенный раствор – это раствор химических веществ в воде, находящийся в квазиравновесии с твердыми и газообразными фазами почвы и частично или полностью заполняющий ее поровое пространство». Д.С. Орлов (1985) дополняет понятие «почвенный раствор», справедливо определяя его как жидкую часть почвы в *природных условиях*.

Все эти определения отражают некоторые черты такой системы как почвенный раствор, однако их нельзя считать строгими. Например, из них не ясно, все ли формы воды в почве могут быть отнесены к почвенному раствору. В частности, относятся ли к почвенному раствору прочносвязанная (гигроскопическая) и свободная гравитационная влага? Этот вопрос не является праздным. Терминологические разночтения с одной стороны и разнообразие применяемых методик выделения растворов, позволяющих получать различные фракции почвенной влаги, с другой, приводит к тому, что исследователи в каждом отдельном случае получают и изучают системы, свойства которых существенно различны.

Учитывая, что капиллярная и гравитационная влага находятся в одной почве, и капиллярная влага является одним из источников формирования гравитационного потока, их состав, в целом, близок.

Однако имеются и различия. Поскольку гравитационная вода быстро фильтруется сквозь почву, не достигая состояния равновесия с твердыми фазами, ее состав менее четко отражает свойства и генетические особенности данной почвы. Кроме того, он сильно зависит от количества и режима выпадения осадков и может нести отпечаток состава снега, дождя или поливной воды, а также взаимодействия с наземными частями растений (смыв), опадом и атмосферой, отличной по составу от почвенного воздуха (Снакин, 1989).

Прочносвязанная влага, в отличие от гравитационной, стабильна, неподвижна, недоступна растениям и имеет особые физические свойства: в частности, она не растворяет вещества, растворимые в свободной воде. Эти особенности делают ее менее информативной для изучения почвы. В то же время основной частью жидкой фазы в большинстве почв является капиллярная (поровая) влага. Эта фракция почвенной влаги более стабильна, чем гравитационная, близка к состоянию квазиравновесия, в наибольшей степени доступна растениям и преимущественно исследуется при измерениях *in situ*. Поэтому многие исследователи отождествляют понятие почвенного раствора именно с этой категорией влаги. Другие авторы рассматривают лизиметрическую гравитационную воду и капиллярный почвенный раствор, как различные фракции почвенного раствора, различающиеся по химическому составу и (или) соотношению компонентов (Самойлова, Дёмкин, 1976). По-видимому, последняя точка зрения наиболее правильна и к почвенному раствору должны быть отнесены все формы почвенной влаги, присутствующей в почве *in situ*, в естественных условиях.

Почвенный раствор не является абсолютно гомогенной системой, так как *интенсивные* (не зависящие от количества почвы) показатели его свойств меняются в макроскопическом почвенном пространстве от точки к точке. Такая пространственная неоднородность обусловлена тесной

связью между почвенным раствором и поверхностью сильно диспергированных твердых частиц почвы. Почва сама по себе является гетерогенной, пористой коллоидно-капиллярной системой (Смагин, 2003), в которой распределение ионов регулируется межфазными адсорбционными взаимодействиями, создающими градиент концентрации веществ вблизи твердой поверхности, причем сила удерживания раствора убывает с расстоянием. Почвенная влага, таким образом, представлена несколькими формами разной степени подвижности, и ее распределение в почве непосредственно связано с характером порового пространства. Раствор малых пор<sup>1</sup>, несвободная вода, пленочная влага (по терминологии разных авторов) имеет специфические свойства и состав. Аномальные особенности несвободной, связанной воды установлены для таких ее характеристик, как плотность, вязкость, диэлектрическая проницаемость, теплопроводность, растворяющая способность.

Установлено, что в капиллярах наноразмерного диапазона вода ведет себя не так, как предписывают классические законы гидродинамики, а проявляет себя почти как твердое тело. Протекая, а, вернее, «продавливаясь» через канал, диаметром 2 нм, вода ведет себя как вязкая субстанция и организуется в ряд слоев. При сжатии она формирует многослойную структуру, близкую к морфологии жидких кристаллов. Есть предположение, что вода в нанотрубках находится в агрегатном состоянии, отличающемся от жидкого и газообразного. В этих условиях среднее количество водородных связей, связывающих молекулу воды с соседними (координационное число) сокращается с 3,8 до 1,86, вследствие чего молекулы сохраняют подвижность, и вода не замерзает даже при температуре 8 градусов Кельвина, то есть близком к абсолютному нулю.

---

<sup>1</sup> верхняя граница размера таких пор по данным разных авторов составляет от 0,1 до 3 мкм

А. Сент-Дьердьи (цит. по: Кульский, Даль, Ленчина, 1982) считает, что в узких капиллярах вблизи твердой поверхности возникают структурно упорядоченные слои воды. Структурирование распространяется в глубь жидкой фазы на толщину слоя порядка десятков и сотен молекул (ранее предполагали, что упорядоченность ограничивается лишь мономолекулярным слоем воды, примыкающим к поверхности). Особенности структурирования воды в капиллярных системах позволяют с определенным основанием говорить о капиллярном состоянии воды. В природных условиях его можно наблюдать у поровой воды, в частности почвенного раствора. Одной из причин структурирования воды в капиллярах является ее исключительно высокое поверхностное натяжение  $0,073 \text{ Н/м}$  (при  $20^\circ \text{C}$ ). Из всех жидкостей более высокое поверхностное натяжение имеет только ртуть. Более низкая температура замерзания поровой воды связана с ее сильным межмолекулярным контактом с поверхностью твердых тел, причем при ее замерзании меняются и свойства тех минералов и пород, с которыми она непосредственно соприкасается.

Растворяющая способность пленочной влаги, по-видимому, отличается от величин, характерных для свободной воды. С пленочной водой в почве обычно связывали понятия “нерастворяющего объема” (НО) и «отрицательной адсорбции» ионов, развитые в работах А.В.Трофимова (1925,1931). В основе лежит представление о том, что вода около поверхности твердой фазы испытывает непосредственное воздействие поверхностного заряда и адсорбционных сил, в результате чего ее свойства существенно отличаются от обычной. В частности, экспериментально установлено, что в пределах этой водной пленки концентрация анионов и некоторых других веществ (сахарозы) ниже, чем в остальной части почвенной влаги.

В то же время, на некотором расстоянии от коллоидной частицы - в пределах двойного электрического слоя - концентрация растворенных веществ повышена относительно объема раствора (Писаренко, Поспелова, Яковлев, 1964). Например, установлено снижение pH при уменьшении до определенных значений содержания в почве влаги. Многочисленные данные говорят о том, что жидкая фаза почвы не является однородной, и этим обстоятельством объясняются различия химического состава почвенных растворов, получаемых с приложением давления различной величины. Влага, получаемая из почвы с помощью центрифугирования, а значит, более прочносвязанная почвой (осмотическими, сорбционными, капиллярными силами) имеет более высокие концентрации большинства изученных химических компонентов по сравнению с растворами, извлеченными гравитационными лизиметрами (без приложения дополнительного давления) (табл.1, приведены средние значения из 5-17 определений)

Аналогичные данные приводят многие исследователи. Например, исследованиями Marques с соавторами (1996) установлено, что почвенные растворы, полученные вакуумными лизиметрами ( $p=600$  кПа), содержат больше Si,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  по сравнению с растворами, полученными гравитационными лизиметрами.

Различия между разными фракциями почвенных растворов зависят от гранулометрического состава почвы. De Vries, Reinds, Deelstra (1999) показали, что в песчаных почвах различия почвенных растворов, полученных разными методами не значимы. В то же время в почвах, более тяжелых по механическому составу, концентрация растворов возрастает в ряду: гравитационные лизиметры <вакуумные лизиметры<центрифугирование, то есть с ростом прикладываемого давления в ряду 0, 100, 1000 кПа. Из изученных ионов концентрация  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{K}^+$  всегда выше в растворах, полученных

Таблица 1. Содержание некоторых компонентов в почвенном растворе подзола (Turic Naplorthod), полученном разными методами (Л-лизиметры, Ц\* –центрифугирование (по: Gallet, Keller, 1999))

Горизонт	Метод	pH	Сорг	ФС**	Al	Fe	Ca	Cd	Cu
ОА	Л	3,8	40	8	0,40	0,35	1,37	0,20	2,89
	Ц	3,4	387	16	0,96	0,15	12,1	1,32	7,87
Е	Л	3,9	60	11	1,65	0,91	1,73	0,25	4,91
	Ц	3,6	261	15	2,17	0,58	3,73	1,23	6,94
Вh	Л	4,5	11	2	0,85	0,08	1,50	0,07	1,85
	Ц	4,7	148	7	1,20	0,22	1,59	0,87	4,67

\*- 3400 g

\*\*ФС – соединения фенольной природы

методом центрифугирования по сравнению с вакуумными лизиметрами. Полученные результаты свидетельствуют о различиях состава и концентрации растворов, присутствующих в порах различного размера. Экспериментами П.А. Крюкова и Н.А. Комаровой (1956) показано, что естественная неоднородность почвенного раствора зависит от свойств поверхности твердой фазы, в первую очередь ее гидрофильности, и концентрации электролитов в растворе. Чем выше гидрофильность твердой фазы и ниже концентрация раствора, тем сильнее выражена неоднородность его состава.

Таким образом, учитывая, что почвенный раствор заполняет поровое пространство, представленное полостями и каналами разного размера (и, возможно, вещественного состава), он представлен несколькими фракциями, каждая из которых удерживается в почве различными по природе и величине силами, обладает определенной

спецификой состава и свойств и может быть выделена с помощью различных приемов.

#### **1.4. Получение почвенных растворов**

Изучение состава почвенных растворов *in situ* позволяет получить неискаженную информацию о характере взаимодействия жидкой и твердой фаз почвы; процессах, протекающих в почве в природной обстановке. Любое нарушение целостности почвы приводит к изменению состава почвенного раствора. Так, при отборе образца, его транспортировке к месту анализа и хранении неизбежно происходит изменение состава жидкой фазы, относительно природного состояния. Это затруднение почти непреодолимо и обусловлено различиями состава атмосферного и почвенного воздуха. Благодаря непрерывно идущим реакциям окисления почвенный воздух содержит значительно больше углекислого газа и меньше кислорода, чем атмосферный. Парциальное давление этих газов, определяя кислотно-щелочное и окислительно-восстановительное равновесия находящихся с ними в контакте почвенных растворов, создает тем самым разные условия, влияющие на подвижность химических элементов. Поэтому нарушение естественного состояния и сложения почвы неизбежно сопровождается смещением присущего ей соотношения газов и изменением состава и свойств почвенных растворов. Это изменение различно для разных почв и особенно актуально для почв, содержащих карбонатные системы.

В то же время, анализ почвенного раствора *in situ* или хотя бы его извлечение из ненарушенной почвы, находящейся в естественных условиях, к сожалению, не всегда осуществим. На практике широко применяется целый спектр методов, основанных на обработке ранее отобранных почвенных проб (монолитов, образцов нарушенного

строения, измельченных до различного состояния, воздушно-сухих или сохранивших естественную влажность, искусственно увлажненных и т.п). Свойства жидкой фазы, извлеченной из таких проб, отличаются от природного почвенного раствора. Кроме того, различные методы имеют свои дополнительные особенности, преимущества и недостатки.

Попытка непосредственного отделения почвенного раствора от почвы и его анализа впервые, по-видимому, была сделана Соссюром в 1804г. В 1886 г. Т. Шлезинг вытеснил почвенный раствор водой, а русский исследователь И. Ищереков в 1907 г. – спиртом. На данный момент наиболее распространенные способы получения жидкой фазы почв могут быть разделены на 3 группы:

- 1) методы вытеснения замещающей жидкостью (получение различных вытяжек (водных, солевых, кислотных и др.), вытеснение почвенных растворов спиртом или другой несмешивающейся жидкостью);
- 2) лизиметрические методы (без применения давления);
- 3) методы с применением положительного или отрицательного давления (отпрессовывание, центрифугирование, выделение давлением газа, вакуум-фильтрация).

Вытяжки являются некоторой имитацией почвенного раствора, причем исключительно применительно к искусственно созданным в лабораторных условиях почвенным системам (почвенные пасты, суспензии и пр.). Условия их получения, в частности, физическое состояние почвенной пробы, время взаимодействия фаз, соотношение почва-раствор не соответствуют природным, поэтому состав таких вытяжек далек от состава почвенного раствора. Водная вытяжка позволяет получить некоторое представление об общем содержании в почве легкорастворимых соединений. Более концентрированные солевые и кислотные экстрагенты позволяют извлекать из почвы более

прочносвязанные формы химических соединений, но также не могут рассматриваться как аналоги почвенного раствора, так как их применение существенно (и избирательно) изменяет твердые фазы почвы, стимулируя протекание искусственных реакций ионного обмена, растворения, десорбции и т.п. не происходящих в реальной почве.

Методы вытеснения почвенного раствора жидкостями относятся к числу наименее деструктивных, но и они предполагают нарушение естественного сложения почвы при упаковке ее в трубку (колонку); не исключают частичного перемешивания вытесняющей жидкости с раствором; требуют большого количества почвы. Длительность процесса вытеснения неизбежно приводит к появлению артефактов вследствие протекания процессов сорбции-десорбции, ионного обмена, осаждения-растворения по мере вертикального движения раствора по колонке.

Применение давления при получении растворов также смещает естественно существующее в почве газовое равновесие, что может сопровождаться, как уже было сказано выше, более или менее существенным изменением рН и Eh раствора, и, следовательно, изменением его состава.

Использование гравитационных лизиметров (без применения давления) ограничено влажностью почвы - получение почвенных растворов при влажности меньше наименьшей влагоемкости (НВ) этим методом невозможно. Кроме того, размещение лизиметров изменяет гидравлический режим почв, условия фильтрации влаги, а длительное нахождение раствора в приемниках приводит к изменению его состава. Применение вакуума для извлечения из почвы раствора (вакуум-лизиметры) может смещать газовое равновесие (см. выше) в системе, кроме того, химический состав материала пробоотборника

(керамика, стекло, тефлон, пластик и пр.) и его гидравлические характеристики могут влиять на состав откачиваемого раствора.

Также необходимо учитывать, что различные методы позволяют получать разные фракции почвенного раствора, чем выше прикладываемое давление, тем более прочносвязанная форма влаги может быть получена. Так, применение наиболее мощных мембранных прессов позволяет извлекать пленочную влагу, удерживаемую почвой с силой до 50 мегапаскалей.

Таким образом, все существующие на сегодня способы извлечения жидкой фазы почвы не лишены недостатков. Выбор того или иного метода зависит от целей исследования, имеющихся возможностей и средств, при этом исследователь должен отдавать себе отчет, с какой фракцией почвенной влаги (или их смесью) он имеет дело. Более подробно с особенностями различных методов получения почвенных растворов можно ознакомиться в специальных работах и обзорах (Adams et al, 1980, Малинина, Мотузова, 1994, Giesler et al, 1996, Bonito, 2005).

## **Глава 2. Свойства воды. Ее роль в формировании почвенного раствора.**

При описании любых видов растворов обычно пользуются терминами «растворитель» и «растворенное вещество». Если рассматривать природные воды (в частности, почвенный раствор), в них роль растворителя играет вода. Благодаря особым свойствам, она вступает в реакции со многими веществами и является промежуточным соединением во многих реакциях. Вода – уникальный растворитель, способный к образованию водородной и координационной связи и участию в протолитических равновесиях.

## 2.1. Структура и свойства воды. Вода как растворитель

Молекула воды нелинейна: оба атома водорода образуют с атомом кислорода угол около  $104^{\circ}$  (рис 1). Экспериментальные значения для отдельной (изолированной) молекулы воды (*в парах*) составляют: длина связи О-Н равна  $0,96 \text{ \AA}$ , угол Н-О-Н-  $104,45^{\circ}$  (рис. 2) . В *растворе* и

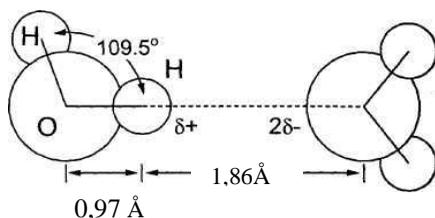
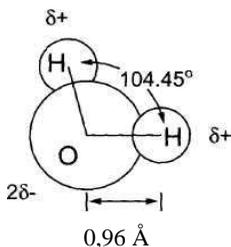


Рис. 2. Характеристики химической связи в изолированной молекуле воды и молекулах, связанных водородной связью (по: Essington. 2004)

во льду при взаимодействии с другими молекулами эти величины возрастают, составляя по разным данным следующие значения: длина О-Н  $0,97-0,99 \text{ \AA}$ , угол Н-О-Н  $106-109,5^{\circ}$  (рис. 2). Нелинейное строение молекулы, а также высокая электроотрицательность атома кислорода, приводит к формированию диполя, и молекула воды приобретает полярные свойства и способность поляризовать (индуцировать диполь)

другие, в том числе неполярные молекулы. Сильный дипольный момент молекул воды ( $\mu = 6,17 \cdot 10^{-30}$  Кл  $\cdot$  м) является причиной их особой склонности к взаимодействию друг с другом и другими молекулами. Одной из форм такого взаимодействия является *водородная связь*. Благодаря отсутствию у положительно поляризованного водорода электронов (внутренних оболочек), он сильно воздействует на отрицательно поляризованные атомы (Y) других молекул, что приводит к образованию *водородной* связи: X-H...Y. В водяном паре присутствует небольшое количество (~1%) димеров воды (энтальпия  $\Delta H_{обр} = 15$  кДж/моль), а в более конденсированных фазах каждая молекула воды образует группировки-ассоциаты разной степени сложности, общая формула которых выражается как  $(H_2O)_n$ . Поскольку электронные орбитали в каждой молекуле воды образуют тетраэдрическую структуру, водородные связи могут упорядочивать расположение молекул также в виде тетраэдрически координированных ассоциаций, где каждая молекула образует по 4 связи (рис. 3).

Помимо теории кварцеподобных структур, в настоящее время

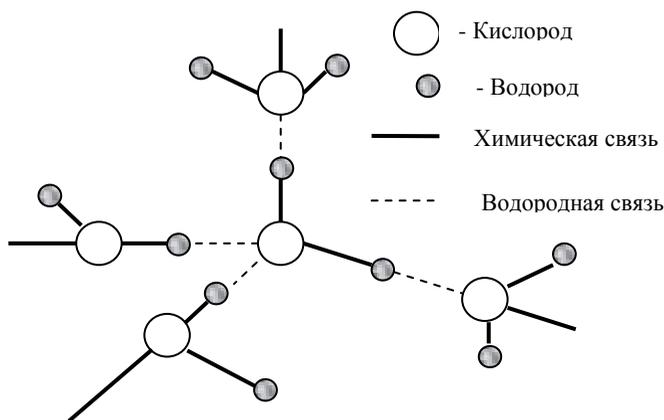


Рис.3. Упорядоченная в виде тетраэдрических ассоциатов структура жидкой воды (по: Кульский и др, 1992)

существует еще несколько теорий, предлагающих различные модели структуры жидкой воды. В том числе, теория ассоциатов, предполагающая возможность образования из некоторого числа молекул воды различных ассоциатов  $(\text{H}_2\text{O})_n$  как циклического, так и нециклического строения. Близка к ней и теория мерцающих кластеров, которая также предполагает полимерное структурирование жидкой воды, объясняя это тем, что связанные молекулы легче образуют водородные связи. Таким образом, формуле  $\text{H}_2\text{O}$  соответствует фактически только вода в парообразном состоянии; в жидкой воде, благодаря водородным связям, по крайней мере, часть молекул полимеризована в ассоциаты разной степени сложности и стабильности. Структура льда выглядит как трехмерная ажурная сетка.

Благодаря образованию водородных связей, сила взаимодействия и энергия связи между отдельными молекулами воды увеличиваются, с чем связаны «аномальные» физические свойства воды. Воду характеризует высокая диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$ , точка кипения и замерзания (табл. 2), высокая теплоемкость.

Таблица 2. Физико-химические показатели воды и других растворителей (по: Essington, 2004)

Растворитель	$\Delta H_{\text{испарения}}$ , кДж/моль	$\Delta H_{\text{плавл}}$ , кДж/моль	$\epsilon$ (25 $^{\circ}\text{C}$ )	$t_{\text{плавления}}$ , $^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{кипения}}$ , $^{\circ}\text{C}$
вода	40,70	6,009	78,5	0	100
метанол	35,21	2,196	33	-97	64,6
этанол	38,56	4,973	24	-117,3	78,5
ацетон	29,10	4,770	21	-95,4	56,2
бензол	30,72	9,300	2,3	5,5	80,1

Высокие значения дипольного момента и диэлектрической проницаемости воды объясняют ее исключительную растворяющую способность: силы межатомного и межмолекулярного взаимодействия на поверхности погруженного в воду вещества ослабевают в 80 раз.

## 2.2. Образование раствора. Гидратация.

Раствор образуется при поступлении в воду другого химического вещества. Это сложный физико-химический процесс, который сопровождается тепловыми эффектами, изменением состояния растворяемого вещества и самого растворителя. При поступлении в воду заряженных частиц - ионов - ее организованная структура изменяется. Молекулы воды группируются вокруг ионов - носителей электрического заряда, притягиваясь к ним положительным или отрицательным «концом» диполя (в зависимости от знака заряда иона, рис 4) и образуя так называемую *гидратную оболочку* или *сферу* гидратации. Также ее

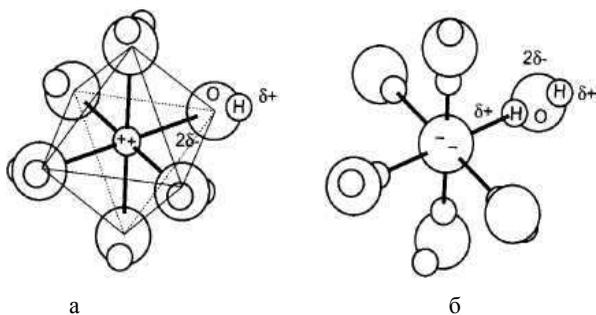


Рис. 4. Первичная (внутренняя) гидратная оболочка молекул воды вокруг катиона (а) и аниона (б) (по: Essington, 2004)

называют координационной сферой иона и выделяют в ней внутреннюю и внешнюю части, различающиеся силой взаимодействия между ионом и молекулами воды. В растворе формируются три зоны: зона гидратации вокруг заряженной частицы, далее - область деструктурированной воды (ее организационная структура отличается от чистой воды) и за ней – область свободной воды. Процесс присоединения воды к молекулам, ионам или атомам называют *гидратацией*.

Взаимодействие между частицами растворенного вещества и молекулами растворителя является необходимым условием существования реальных растворов. Это положение лежит в основе *химической (сольватной) теории растворов*, предложенной Д.И. Менделеевым (1887), установившим, что в реальных растворах присутствуют как индивидуальные частицы вещества и растворителя, так и продукты их взаимодействия (сольваты или гидраты (если растворитель – вода)).

Гидратация – энергетически выгодный процесс. Энтальпии гидратации  $\Delta H_h$  соответствует высвобождение энергии, происходящее при нарушении структуры чистой воды и формировании гидратных оболочек. Степень гидратации ионов различна и зависит от величины их заряда и радиуса. Чем меньше радиус иона и больше его заряд, тем выше степень гидратации. Об этом свидетельствуют значения энтальпии гидратации (табл. 3). Чем больше отрицательное значение энтальпии гидратации ( $\Delta H_h$ ), тем больше степень гидратации иона. Энтальпии гидратации одно-, дву- и трех-зарядных катионов имеют порядок от сотен до тысяч кДж/моль.

«Плотность» гидратной оболочки (общее количество молекул воды в координационной сфере иона) зависит от концентрации электролита в растворе, убывая с ее ростом. Время нахождения молекул

воды в гидратной оболочке сильно варьирует в зависимости от вида иона, составляя от  $10^7$  сек ( $\text{Cr}^{3+}$ ) до  $10^{-10}$  сек ( $\text{Cu}^{2+}, \text{Li}^+$ ). По среднему времени нахождения воды в координационной сфере катионы делятся на 4 класса (рис. 5). Гидратация ионов сопровождается увеличением их реального радиуса, изменением подвижности и химического

Таблица 3. Энтальпия ( $\Delta H_h$ , кДж/моль) и энтропия ( $\Delta S_h$ , Дж/К/моль) гидратации катионов металлов в зависимости от их заряда (q) и радиуса (r) (по: Essington, 2004)

Ион	q=+1		ион	q=+2		Ион	q=+3	
	r, нм	$\Delta H_h$ ( $\Delta S_h$ )		r, нм	$\Delta H_h$ ( $\Delta S_h$ )		r, нм	$\Delta H_h$ ( $\Delta S_h$ )
H	-	-1091	Be	0,059	-2487	Sc	0,088	-3960
Li	0,09	-515	Mg	0,086	-1922 (-183)	Y	0,104	-3620
Na	0,116	-405 (59)	Ca	0,114	-1592 (-53)	La	0,117	-3283
K	0,152	- 321 (101)	Sr	0,132	-1445	Al	0,067	-4660 (-322)
Rb	0,166	-296	Ba	0,149	-1304	Cr	0,075	-4402
Cs	0,181	-263	Ra	0,162	-1259	Fe	0,078	-4376 (-300)
Cu	0,091	-594	Zn	0,088	-2044 (-110)	Ga	0,076	-4685
Ag	0,129	-475	Cu	0,091	-2100	In	0,094	-4109
Tl	0,164	-326	Ni	0,083	-2106	Tl	0,102	-4184

поведения, что необходимо учитывать при изучении процессов их поведения в почвах (сорбции, ионного обмена и др.). В результате гидратации из простых ионов образуются комплексные ионы (*аквакомплексы*) с координационными числами от 4 до 6 (у лантаноидов

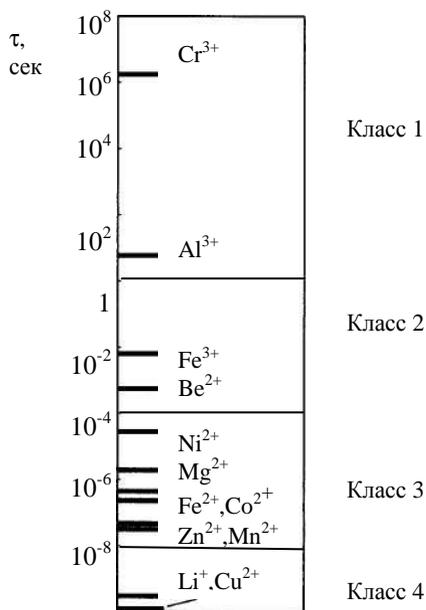


Рис. 5. Среднее время существования молекул воды в гидратной сфере катионов,  $\tau$ , сек (по: Essington, 2004)

до 8-9). При растворении веществ в воде, кроме гидратации ионов, происходят другие процессы: ионные и ион - дипольные взаимодействия, ассоциация частиц, образование комплексных ионов, ионных пар и т.д. Часть их сопровождается образованием химической связи. Так, при образовании комплекса между ионами возникает донорно-акцепторная (координационная) связь. В этом соединении центральный ион (комплексобразователь), представленный обычно катионом металла, является акцептором электронов и координирует вокруг себя молекулы или ионы (лиганды), являющиеся донорами электронов. В качестве центральных ионов-комплексобразователей чаще всего выступают атомы переходных элементов (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn и т.п.), Al, а также некоторые неметаллы, например Si. Лигандами могут быть анионы

кислот ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $CN^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $CH_3COO^-$  и др.) и разнообразные нейтральные органические и неорганические молекулы, содержащие атомы O, N, P, S и др. Центральный атом с окружающим его лигандами, называют внутренней сферой комплексного соединения. Заряд внутренней сферы определяется алгебраической суммой зарядов центрального атома и координированных с ним лигандов. Для компенсации заряда внутренней сферы формируется внешняя сфера, которую составляют ионы, непосредственно не связанные с центральным атомом (см. также р. 4.3.)

Комплексные ионы следует отличать от *ионных пар*, образующихся в растворах сильных электролитов при средних и высоких концентрациях. Ионные пары, как и комплексные ионы, состоят из двух противоположно заряженных ионов, однако между ними отсутствует химическая связь: ионы удерживаются за счет электростатических, дисперсионных, ион-дипольных взаимодействий.. По данным спектроскопии ионная пара может состоять из двух ионов, находящихся в контакте («контактная ионная пара») или разделённых одной (несколькими) молекулами растворителя. Таким образом, связь в ионных парах аналогична связи, которая возникает между внутренней и внешней сферой комплексного иона или во внешнесферном комплексе (см также разд. 3.2 и 4.3.).

Процессы взаимодействия ионов в растворах изменяют поведение веществ, вызывая отклонения от законов, применимых для идеальных систем. Почвенный раствор является реальной многокомпонентной системой, составляющие которой непрерывно взаимодействуют друг с другом и молекулами воды и представлены различными ионными формами. Одним из первичных процессов, протекающим при растворении вещества в воде, является электролитическая диссоциация.

## Глава 3. Состояние веществ в почвенных растворах

### 3.1. Выражение концентрации вещества в растворе

В соответствии с международной системой единиц (СИ) основной единицей количества вещества является моль. В связи с этим концентрация растворов выражается числом молей в единице объема (*молярная* концентрация): моль/л, моль/дм<sup>3</sup>, моль/м<sup>3</sup> (реже - числом молей в единице массы растворителя – моль/кг, моль/г (*моляльная* концентрация)).

*Моль* - это количество вещества, содержащее столько частиц, сколько содержится атомов в 0,012 кг углерода <sup>12</sup>C ( $N_{\text{Ав}}=6,022 \cdot 10^{23}$  (число Авогадро)). Частицы могут быть как реальными (атомы, ионы, молекулы, электроны), так и условными. Под условными частицами понимают некоторые доли реальных частиц – они носят название *эквивалентов*. По закону эквивалентов в химических реакциях вещества взаимодействуют друг с другом в эквивалентных количествах, что используют в аналитической практике для нахождения количеств (концентраций) одного вещества по известному количеству другого вещества, участвующего в реакции.

*Эквивалентом* называют частицу вещества (реальную или условную), которая в данной реакции высвобождает, присоединяет или каким-то иным образом эквивалентна одному иону водорода (в кислотно-основных взаимодействиях) или одному электрону (в окислительно-восстановительных реакциях). Поскольку эквивалент – это вид частиц, количество этих частиц также выражается числом молей. Соответственно, и концентрация вещества в этом случае выражается как n-моль эквивалентов в единице объема. Кратко ее обозначают как моль (экв)/л или с указанием конкретного вида частиц: моль (1/2 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)/л.

Концентрация раствора, выраженная через число молей эквивалентов вещества, соответствует *нормальной* концентрации.

В последнее время, особенно при описании ионообменных реакций, применяются такие единицы концентрации вещества как число молей положительных или отрицательных зарядов: моль<sub>e</sub>, моль (+), моль (-), где под значком «с» подразумевается условная однозарядная частица.

Помимо нормальной и молярной концентраций, при выражении концентрации растворов на практике часто встречаются массовые единицы: г/л, мг/л, кг/л и т.д. Эти единицы широко применяются при балансовых расчетах, оценке запасов вещества, подсчетах доз мелиорантов и т.п. При изучении процессов миграции и трансформации веществ, а также при сопоставлении поведения *различных* химических элементов и их соединений более целесообразно применение молярных концентраций. В целом, каждый из перечисленных приемов и способов выражения концентраций вещества в растворах имеет свои области применения, и ни один из них не является универсальным.

### **3.2. Электrolитическая диссоциация. Понятие об активности, коэффициентах активности и ионной силе.**

Все вещества по их поведению в растворах принято делить на 2 категории: 1) *электролиты* (их растворы проводят электрический ток), 2) *неэлектролиты* (их растворы не обладают ионной проводимостью). *Электrolитической диссоциацией* называется распад молекул вещества в растворе с образованием положительно- и отрицательно заряженных ионов – катионов и анионов. В зависимости от степени диссоциации  $\alpha$  ( $\alpha = n/N$ , где  $n$  – число молекул, распавшихся на ионы,  $N$  – общее число растворенных молекул) электролиты делят на сильные ( $\alpha > 30\%$ ), средние ( $\alpha = 3-30\%$ ) и слабые ( $\alpha < 30\%$ ). Природные почвенные растворы

представляют собой многокомпонентные смеси электролитов. Они содержат большое количество разнообразных неорганических и органических кислот, оснований и их солей – электролитов разной силы, в разной степени диссоциирующих в растворе на ионы.

Несмотря на процесс гидратации, ослабляющий электростатическое взаимодействие заряженных частиц, в почвенном растворе действуют межйонные силы, что сопровождается образованием вокруг каждой заряженной частицы облака ионов с противоположным знаком заряда, так называемой *ионной атмосферы*. Чем выше концентрация раствора, тем сильнее взаимодействие между ионами, растворенным веществом и растворителем, тем плотнее ионная атмосфера, меньше подвижность ионов, и электропроводность такого раствора не соответствуют реальной концентрации в нем ионов. Чтобы учесть межйонные взаимодействия электростатического характера при описании поведения реальных растворов, в том числе почвенных растворов, вводится понятие *активности*. Активность  $a$  можно рассматривать как величину, характеризующую степень связанности частиц в растворе. Она является эффективной (действующей) концентрацией, проявляющей себя в химических процессах в качестве реально действующей массы в отличие от общей концентрации вещества в растворе. В реальных растворах величина химического потенциала  $\mu$  компонента определяется не его концентрацией, а активностью:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a \quad (1)$$

Влияние компонентов раствора на поведение ионов может выражаться: 1) в форме только электростатических взаимодействий заряженных частиц; 2) в форме химических взаимодействий компонентов с образованием малорастворимых или слабодиссоциирующих веществ. В обоих случаях меняется форма существования элемента в растворе и его

активность. В почвенных растворах присутствуют оба вида взаимодействий. Чтобы их учесть, правильно оценить состав раствора и состояние веществ в нем, вводятся понятия *коэффициент активности* и *коэффициент конкурирующей реакции*. Эти величины необходимы при расчетах соответствующих термодинамических равновесий.

В отсутствие химических реакций (так называемые конкурирующие реакции) между компонентами раствора межионные электростатические взаимодействия учитывает *коэффициент активности*  $\gamma$ . Активность  $a_M$  иона М в растворе связана с его концентрацией [М] через коэффициент активности следующим образом:

$$a_M = \gamma[M] \quad (2)$$

Коэффициент активности характеризует степень отклонения системы от идеальной. Чем *меньше*  $\gamma$ , тем *больше* силы взаимодействия между ионами. В очень сильно разбавленных растворах коэффициент

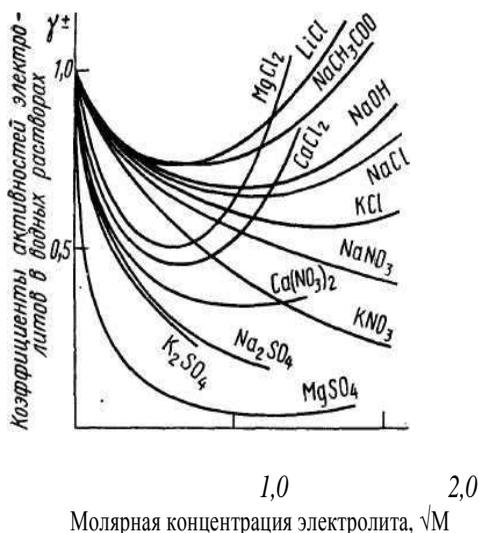


Рис. 6. Влияние концентрации раствора на величину коэффициента активности (по: Орлов, 1982).

активности  $\gamma$  близок к единице ( $a=C$ ), затем - с ростом концентрации раствора - его величина сначала падает ( $a<C$ ), а затем в некоторых случаях может снова возрасти (в 1-2 молярных растворах). В очень концентрированных растворах коэффициент активности может стать выше 1, тогда  $a>C$  (рис. 6). Уменьшение коэффициента активности - следствие притяжения разноименно заряженных ионов за счет электростатических сил, действующих на относительно больших расстояниях (разбавленный раствор). При концентрировании раствора в действие вступают силы отталкивания, которые постепенно сначала уравновешивают силы притяжения, затем становятся преобладающими, причем к ним добавляются близкодействующие ион-дипольные взаимодействия между ионами и молекулами воды. Это вызывает отклонение вверх кривой зависимости  $\gamma\sqrt{M}$ .

Коэффициент активности является функцией многих переменных, в частности заряда и концентрации всех ионов, присутствующих в системе, поскольку электростатическое взаимодействие возможно между всеми заряженными частицами. Он рассчитывается из уравнения Дебая-Хюккеля:

$$\lg \gamma = -\frac{Az^2\sqrt{I}}{1+B\sqrt{I}} + bI \quad (3)$$

где  $z$  - заряд иона,  $A$ ,  $B$ ,  $b$  - константы:  $A=0,512$ ,  $B=1$ ,  $b=0,3$  (при  $25^\circ\text{C}$ ). Переменная под корнем характеризует ионную силу раствора. Ионная сила  $I$  является мерой электростатического взаимодействия всех ионов в растворе и равна полусумме произведений молярных<sup>2</sup> концентраций ионов ( $C_i$ ) на квадраты их заряда  $z_i$ :

$$I=0,5\sum(C_i z_i^2) \quad (4)$$

---

<sup>2</sup> если принимать, что плотность раствора равна  $1 \text{ г/см}^3$ , в противном случае необходимо рассматривать молярные концентрации (моль/кг)

Например, для раствора, содержащего в 1л 0,01 моль  $\text{CaCl}_2$  и 0,1 моль  $\text{NaNO}_3$  ионная сила равна:

$$I = \frac{1}{2}([\text{Ca}^{2+}] \cdot 2^2 + 2[\text{Cl}^-] \cdot 1^2 + [\text{Na}^+] \cdot 1^2 + [\text{NO}_3^-] \cdot 1^2) = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 4 + 0,01 \cdot 2 + 0,1 \cdot 1 + 0,1 \cdot 1) = 0,13 \text{ моль/л}$$

Коэффициент активности можно рассматривать как безразмерный параметр, в этом случае термодинамическая активность имеет ту же размерность, что и молярная концентрация (моль/дм<sup>3</sup>, моль/л). Существует и другая точка зрения, согласно которой размерность коэффициента обратна размерности молярной концентрации (дм<sup>3</sup>/моль, л/моль); в таком случае оказывается, что активность вещества  $a$  – безразмерная величина (Полторак, 1991).

Для растворов с ионной силой  $I < 0.01$  М для расчета коэффициента активности применяется упрощенная формула (пределный закон Дебая-Хюккеля):

$$\lg \gamma = -Az^2 \sqrt{I} \quad (5)$$

В концентрированных растворах (при значениях  $I > 0,1$  М) уравнение Дебая для расчета коэффициентов активности не подходит, так как когда ионная сила очень велика, помимо электростатического взаимодействия (особенно для многозарядных ионов) имеют место образование *ионных пар* и снижение диэлектрической проницаемости воды. Эти изменения в большей степени учитывает (хотя и не полностью) уравнение Дэвиса, применимое для ионных сил вплоть до 0,5 моль/л:

$$\lg \gamma = -Az^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3I \right) \quad (6)$$

иногда оно записывается также в виде:

$$-\lg \gamma = (0,512z^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}) - 0,1z^2 I \quad (7)$$

Между ионной силой и удельной электропроводностью ( $EC$ ) раствора существует линейная связь, что позволяет приближенно

находить значения ионной силы почвенного раствора, экспериментально измеряя его электропроводность.

Для различных видов природных вод, включая почвенные растворы, получены сходные эмпирические уравнения вида:

$$I = kEC - b \quad (8)$$

где  $k=0,012-0,014$ ,  $b=0,0001-0,0003$ ,  $I$  – ионная сила, моль/л,  $EC$  – электропроводность, дСм/м. Гилльманом и Беллом (Gillman, Bell, 1978, цит. по Essington, 2004) для почвенных растворов, характеризующихся диапазоном электропроводности 0,034–1 дСм/м, параметры уравнения (8) составляют:  $k = 0,012$ ,  $b = 0,004$ .

Природные почвенные растворы характеризуются ионной силой от нескольких ммоль/л до сотен ммоль/л (в засоленных почвах). Так, в почвенном растворе солончака  $I = 20-350$  ммоль/л, а в растворах из подстилки торфянисто-подзолистой почвы – от 0,7 до 8,7 ммоль/л. В среднем растворы почв умеренного климата характеризуются ионной силой около 10 ммоль/л (и выше), тогда как для сильновыветрелых почв тропиков (оксисоли) наиболее типичен слабоконцентрированный почвенный раствор с ионной силой менее 5 ммоль/л (до 0,2 ммоль/л) (Harter, Naidu, 2001).

Помимо уравнений Дебая и Девиса, при расчетах активностей ионов, в особенности в засоленных почвах, используется другой подход, основанный на учете образования ионных пар – модель ионных пар (МИП). Ионные пары практически представляют собой внешнесферные комплексы (см. разд. 4.3.), содержание которых в растворе можно рассчитать, используя константы устойчивости соответствующих ассоциатов. В почвенных растворах в качестве основных ассоциатов присутствуют  $\text{CaSO}_4^0$ ,  $\text{CaHCO}_3^+$ ,  $\text{CaCO}_3^0$ ,  $\text{MgSO}_4^0$ ,  $\text{MgCO}_3^0$ ,  $\text{MgHCO}_3^+$ ,  $\text{NaSO}_4^-$ ,  $\text{NaCO}_3^-$ ,  $\text{NaHCO}_3^0$ . Для вычисления активности иона необходимо знать концентрацию полностью диссоциированных частиц (свободных

ионов), равную разности между общим количеством ионов (общей аналитической концентрацией) и количеством ассоциатов. При расчете величины ионной силы учитывается концентрация как свободных ионов, так и ионных пар, а для расчета коэффициента активности используют уравнение Девиса. Расчет проводится с помощью компьютерных программ (Libra и др).

Измерение активности ионов в почвенных растворах проводится с помощью ионселективных электродов, однако измеренные значения могут отличаться от расчетных (Табл. 4). В таблице 4 приведены значения активности иона натрия в растворах сульфата натрия разной концентрации. Для расчета применялись различные модификации формулы Дебая-Хюккеля (а и в), уравнение Девиса (б) и математическая модель, учитывающая образование ионных пар (г). С увеличением ионной силы расчет с помощью МИП дает наиболее близкие к экспериментальным значения активности иона.

Табл. 4. Активности  $\text{Na}^+$ , полученные расчетными (числитель) и экспериментальным (знаменатель) методами (составлено по: Пачепский, Позновский, 1980)

С $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , моль/л	I, моль/л	Активность $\text{Na}^+$			
		а	б	в	г
0,005	0,015	$\frac{0,0090}{0,0092}$	$\frac{0,0090}{0,0092}$	$\frac{0,0089}{0,0092}$	$\frac{0,0089}{0,0092}$
0,05	0,15	$\frac{0,072}{0,066}$	$\frac{0,075}{0,067}$	$\frac{0,076}{0,068}$	$\frac{0,070}{0,068}$
0,5	1,5	$\frac{0,53}{0,37}$	$\frac{0,74}{0,43}$	$\frac{0,62}{0,42}$	$\frac{0,47}{0,43}$

В засоленных почвах, а также в нижних минеральных горизонтах, где содержание анионов слабых органических кислот

незначительно, электростатические взаимодействия являются доминирующими, и поэтому использование коэффициентов активности может быть достаточным для расчета реальных активностей, особенно с применением математических моделей, учитывающих ассоциацию ионов.

Однако в большинстве случаев в почвенных растворах, помимо электростатических взаимодействий ионов, протекают многочисленные реакции химического взаимодействия - *конкурирующие реакции* (комплексобразование, протонирование и др). В этих условиях один элемент может присутствовать в нескольких разных ионных формах, может быть представлен свободным ионом или входить в состав различных комплексных ионов. Концентрация любой ионной формы данного катиона или аниона М составляет некоторую часть от его общей аналитической концентрации  $C_M$ :

$$[M] = \alpha_M \cdot C_M \quad (9)$$

где  $\alpha$  – коэффициент, характеризующий глубину протекания конкурирующей реакции между данным ионом М и другими ионами, присутствующими в растворе (глубина химической реакции характеризует полноту превращения исходных веществ в продукты реакции). Коэффициент конкурирующей реакции можно определить как мольную долю конкретной ионной формы от общего содержания иона в растворе:

$$a_M = \frac{[M]}{[C_M]} \quad (9a).$$

Например, карбонат-ион в почвенном растворе может входить также в состав гидрокарбонат-иона и угольной кислоты, тогда его общая аналитическая концентрация (во всех формах<sup>3</sup>)  $C_{CO_3}$  будет складываться

---

<sup>3</sup> Общая концентрация компонента во всех ионных формах (аналитическая, суммарная) обозначается также  $C_{\Sigma}$  и  $C(Kt)$  (или  $C(An)$ )

из концентраций собственно карбонат-ионов, гидрокарбонат-ионов и угольной кислоты:

$$C_{\text{СОЗ}} = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3]^0 \quad (10)$$

Последнее уравнение называют *уравнением материального баланса*. Аналогично, ионы трехвалентного железа даже в водном растворе, не содержащем никаких иных компонентов, присутствуют в зависимости от pH в различных формах: например,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ ; ионы серы в виде  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{H}_2\text{S}^0$ .

В почвенных растворах, где только в макроколичествах присутствует как минимум по 10 разновидностей катионов и анионов, могут формироваться сотни различных комплексов, что делает весьма сложной задачу расчета его реального состава. Для этого применяется аппарат математического моделирования, который рассмотрен ниже.

Протекание химической (конкурирующей) реакции оказывает влияние на активность соответствующего иона одновременно с ионной силой. Поэтому активность ионов в почвенном растворе в соответствии с уравнениями (2 и 9) рассчитывается как:

$$a_M = C_M \alpha_M \gamma_M \quad (11)$$

Но влияние ионной силы раствора на активность ионов, по сравнению с влиянием конкурирующих реакций, неизмеримо слабее: диапазон возможных значений коэффициента  $\alpha$  составляет  $1 \cdot 10^{-30}$ , тогда как колебания величины  $\gamma$  в основном не превышают одного порядка. Поэтому в случае протекания конкурирующих реакций влияние ионной силы можно не учитывать (Ушакова, 1984).

В отсутствие конкурирующих реакций коэффициент  $\alpha$  равен единице и  $[M] = C_M$ . При наличии конкурирующих реакций  $\alpha < 1$ . Величина  $\alpha$  (иногда используют обратную величину  $1/\alpha$ ) называется *коэффициентом конкурирующей реакции*. Наиболее распространены

реакции комплексообразования (с участием катиона) реакции и протонирования аниона (с которым данный катион может образовывать различные соединения). Конкретное выражение для расчета величин  $\alpha$  зависит от типа этой реакции и будет рассмотрено ниже в соответствующих разделах.

Итак, ионы, образовавшиеся в почвенном растворе вследствие диссоциации поступивших в него органических и минеральных электролитов, вступают в различные по своей природе химические реакции.

#### **Глава 4. Ионные реакции, протекающие в почвенных растворах.**

Один из основных типов ионных реакций, протекающих в почвенных растворах - это протолитические (кисотно-основные) реакции. К ним относят химические процессы, суть которых заключается в переносе протона от одних реагирующих веществ к другим. К протолитическим реакциям относятся различные реакции диссоциации, нейтрализации и гидролиза (Ушакова, 1984)<sup>4</sup>.

##### ***4.1. Диссоциация кислот и оснований.***

Термины "кислоты" и "основания" сформировались еще в XVII веке, однако их содержание неоднократно пересматривалось и уточнялось. Лишь в конце позапрошлого века после появления теории электролитической диссоциации (Аррениус, 1887 год) сформировалась первая научная ионная теория кислот и оснований (Оствальд, Аррениус, 1890 год). Согласно этой теории, кислоты - это водородсодержащие

---

<sup>4</sup> протонный перенос происходит в две стадии, первая из которых - ионизация с образованием ионного ассоциата, а вторая - собственно диссоциация

соединения, способные при электролитической диссоциации выступать в роли источника протонов (ионов  $H^+$ ), а основания рассматривались как источник ионов гидроксила ( $OH^-$ ). Важной вехой в развитии взглядов на кислоты и основания явилось сформулированное А. Ганчем в 1917-1927 годах понятие об амфотерности - способности некоторых соединений проявлять как кислотные, так и основные свойства в зависимости от условий и природы реагентов, участвующих в кислотно-основном взаимодействии. Как оказалось, таких соединений (проявляющих амфотерность) подавляющее большинство. В зависимости от природы партнера по взаимодействию явная кислота может выступать в роли основания, и наоборот.

Следует иметь в виду, что кислотно-основные свойства могут проявлять и вещества, не имеющие в своем составе протонов или гидроксил-ионов, однако их реакционное поведение в растворе приводит к появлению (или связыванию) протонов. Природу кислотности (основности) этих соединений описывает так называемая электронная (Г. Льюис) теория кислот и оснований (подробнее см. раздел 4.3.), которая, как и протолитическая теория Бренстеда и Лоури, была предложена в 1923 году. По сравнению с протолитической теорией, теория Льюиса носит более общий характер и охватывает более широкий круг соединений. Теория Бренстеда охватывает лишь протонные кислоты, тогда как кислоты Льюиса - это любые соединения, содержащие атомы со свободной орбиталью. Льюисовская теория кислотности помогает понять природу кислотности почвенного раствора, обусловленную ионами алюминия и железа. Эти элементы являются льюисовскими кислотами, так как способны принимать на свободные орбитали электроны от электронодонорных групп лигандов, например кислорода гидроксогруппы. В результате взаимодействия, например, иона алюминия (кислота Льюиса) с водой образуется гидроксокомплекс, а

другим продуктом реакции является протон:  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+} + \text{H}^+$ .

Сила протолитов (кислот и оснований) определяется величинами их констант ионизации (диссоциации):



Константа этой реакции  $K_a = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{An}^-]/[\text{HAn}]$  называется константой кислотности. Соответствующий процесс диссоциации основания характеризует константа основности  $K_b$ :



$$K_b = [\text{OH}^-][\text{BH}^+]/[\text{B}] \quad (14)$$

На практике вместо значений самих констант чаще используют их отрицательные логарифмы  $pK_a$  и  $pK_b$ . Чем больше величина  $pK$ , тем слабее соответствующая кислота или основание. В почвенных растворах естественных незагрязненных почв представлены слабые кислоты и основания, которые имеют значения  $pK$  от 0 до 14.

Многоосновные слабые кислоты диссоциируют ступенчато: вначале отщепляется один протон, затем другой и т.д. Таким образом, анионы, образовавшиеся на первых ступенях диссоциации (гидросульфат-гидрофосфат-, дигидрофосфат-ион и другие) сами могут являться источником протонов. При этом константы диссоциации каждой последующей ступени реакции меньше предыдущей:  $K_1 > K_2 > K_3$  и т.д. Это объясняется тем, что диссоциации протона от уже заряженной частицы (аниона) препятствует ее заряд, воздействие диполя воды при этом снижается. Все вышесказанное справедливо и для процесса диссоциации многоосновных оснований. В результате ступенчатой диссоциации в растворе присутствуют различные формы слабых кислот. При этом

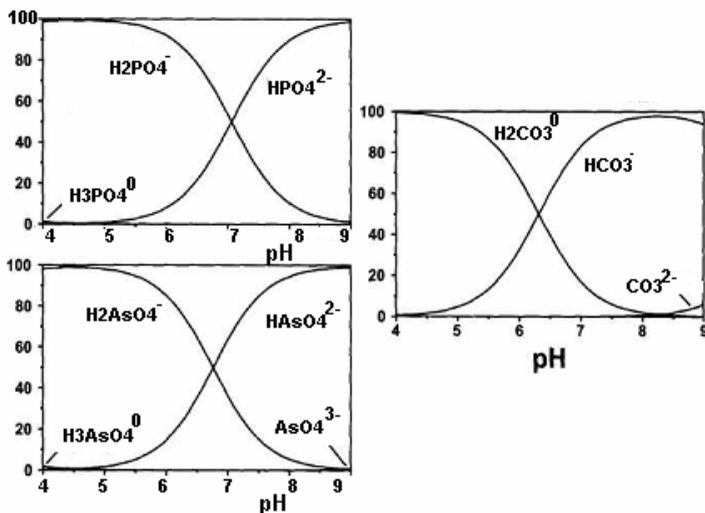


Рис. 7. Формы существования и доленое содержание (%) в растворах слабых кислот при разных рН (по: Essington, 2004)

соотношение протонированных и депротонированных форм (рис. 7) зависит от рН среды, точнее соотношения  $pK_a$  и рН. Если  $pH > pK_a$ , концентрация диссоциированной формы преобладает над недиссоциированной и наоборот. Чем выше рН раствора, тем более слабая кислота может диссоциировать в этих условиях.

Среди неорганических кислот в почвенных растворах наиболее широко представлена угольная кислота ( $pK_1=6,4$ ,  $pK_2=10,3$ ). Ее количество определяется парциальным давлением  $\text{CO}_2$  в атмосфере почвенного воздуха. Углекислый газ имеет биологическое и биохимическое происхождение, так как продуцируется дыханием почвенной биоты и является конечным продуктом разложения растительных остатков. Формы, в которых углекислота присутствует в растворах, также зависят от рН: с ростом рН доля недиссоциированной формы снижается, в

растворах увеличивается доля гидрокарбонат- $\text{HCO}_3^-$ , а затем и карбонат-ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  (рис.7).

В почвенных растворах также присутствуют многочисленные органические кислоты (рис. 8). Из алифатических моно-, ди- и трикарбоновых кислот, а также оксикислот наиболее типичны:

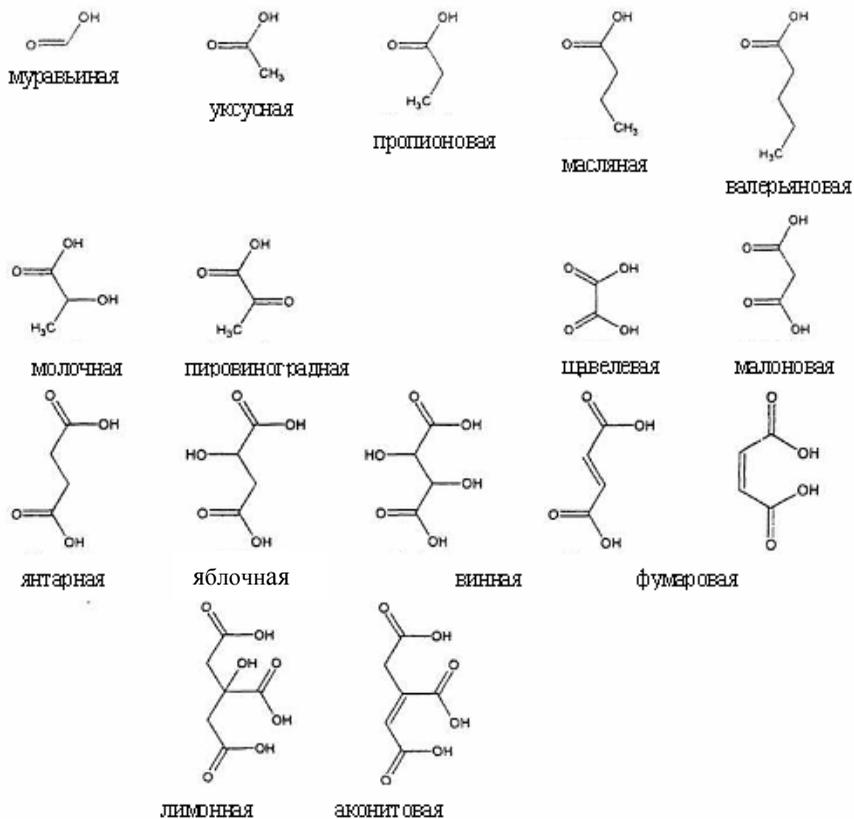


Рис. 8. Органические кислоты, присутствующие в почвенных растворах (по: Strobel, 2001)

муравьиная, уксусная, молочная, щавелевая, янтарная, малоновая, лимонная, винная и некоторые другие кислоты. Помимо алифатических кислот, в почвенном растворе встречаются также ароматические: различные производные бензойных и коричной кислот – салициловая, прокатеховая, галловая, ванильная, кумаровая, феруловая и др. Все органические кислоты, в особенности алифатические, ускоряют выветривание минералов, увеличивают подвижность катионов, в том числе калия, повышают доступность фосфора (растворяя его труднорастворимые соединения), снижают токсичность ионов металлов (алюминия и др.), выступая в роли лигандов при комплексообразовании. Ароматические кислоты часто проявляют себя как ингибиторы роста растений.

Источником органических кислот в естественных условиях являются разлагающиеся растительные остатки, экссудаты корней растений и некоторых видов грибов; в почвах сельскохозяйственного использования - также органические удобрения. Концентрации колеблются в широком диапазоне: от 0,01 ммоль/л до 5 ммоль/л, наибольшие концентрации характерны для кислых почв под хвойной растительностью, наименьшие – для пахотных почв. По данным Strobel (2001), общее содержание неспецифических органических кислот возрастает в ряду: пахотные почвы <почвы, засеянные клевером <пастбищные < луговые <под лиственной растительностью <под хвойной растительностью. Константы кислотности  $pK_{a1}$  (диссоциация по первой ступени) органических кислот, наиболее часто присутствующих в почвенных растворах, составляют от 1,25 (щавелевая) до 4,87 (пропионовая). При этом среди кислот встречаются как одно-, так и многоосновные (щавелевая, лимонная), для которых значения  $pK_{a,n}$  меняются в широком диапазоне. Источником протона может служить не только карбоксильная, но и фенольная группа (галловая кислота имеет  $pK_a$

4,26; 8,7 и 11,45). Часто органические кислоты почвенных растворов называют низкомолекулярными: их молекулярные массы не превышают 250 Д.

В таблице 5 приведены количества и соотношение ионных форм типичных органических кислот, присутствующих в почвенном растворе различных горизонтов подзолистой почвы. Расчеты проведены по программе MINEQL, и справедливы для значений pH, свойственных исследуемым растворам (от 3,2 в горизонтах О до 5 в горизонте В). Низкомолекулярные кислоты представлены различными формами (от недиссоциированных до полностью диссоциированных). Остальная часть кислотных остатков связана в комплексы с Fe и Al. Содержание высокомолекулярных кислот (специфических, фульвокислот) намного превышает содержание неспецифических низкомолекулярных кислот.

Фульвокислоты, в значительном количестве содержащиеся в почвенном растворе, по своей природе являются полиэлектролитами и содержат функциональные группы как кислотной, так и основной природы. Их кислотные свойства обусловлены наличием в структуре молекул карбоксильных ( $R-COOH \rightarrow RCOO^- + H^+$ , R- ароматический или алифатический углеводородный радикал); фенол-гидроксильных ( $Ar-OH \rightarrow ArO^- + H^+$ , Ar - ароматический радикал) и спиртовых (енольных) ( $R-CH=CR-OH \rightarrow R-CH=CR-O^- + H^+$ ) групп. Фульвокислоты традиционно относят к слабым кислотам, значения  $pK_a > 5$  (до 14). Однако некоторые авторы приводят и более низкие значения  $pK_a$  (до 2,6). Степень их диссоциации зависит от pH, то есть различные функциональные группы проявляют кислотные свойства только при  $pH > pK_a$ . Часть функциональных групп фульвокислот проявляет основные свойства, приобретая положительный заряд за счет связывания протонов: это amino- ( $RNH_2^0 + H^+ \rightarrow R-NH_3^+$ ), амидо- ( $R-CO-NH_2^0 + H^+ \rightarrow R-CO-NH_3^+$ ) и

Таблица 5 . Органические кислоты в почвенном растворе подзолистой почвы (по P.A.W. van Hees, U.S. Lundstrom, 2000)

Горизонт	Общее содержание мкмоль/л, и содержание отдельных форм, % от общ.	Органические кислоты			
		Лимонная (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COH(COOH) <sub>3</sub>	Фумаро-вая COOH-(CH) <sub>2</sub> -COOH	Щавелевая (COOH) <sub>2</sub>	Высокомолекулярные R-COOH
O1	Всего	103,3	4,0	7,0	4490,0
	An	<0,1	11,0	9,4	16,5
	HAn	5,4	68,7	34,5	82,1
	H <sub>2</sub> An	55,3	19,7	-	-
	H <sub>3</sub> An	18,5	-	-	-
O2	Всего	53,6	2,0	6,2	3560,0
	An	<0,1	5,8	4,9	10,1
	HAn	2,6	63,5	28,2	88,3
	H <sub>2</sub> An	46,9	30,0	-	-
	H <sub>3</sub> An	26,1	-	-	-
E	Всего	23,4	2,2	4,7	1303,0
	An	<0,1	14,0	5,5	19,9
	HAn	1,8	67,0	-	70,4
	H <sub>2</sub> An	15,2	14,9	-	-
	H <sub>3</sub> An	4,4	-	-	-
B1	Всего	23,3	1,1	3,5	441,0
	An	<0,1	70,4	11,9	67,1
	HAn	6,2	3,7	3,9	25,9
	H <sub>2</sub> An	5,0	33,0	-	-
	H <sub>3</sub> An	0,2	-	-	-

имино- (R-CH=NH<sup>0</sup>+H<sup>+</sup>→R-CH=NH<sub>2</sub><sup>+</sup>) группы, а также азот ароматических структур (ArN<sup>0</sup>+H<sup>+</sup>→ArN-H<sup>+</sup>). Значения рК<sub>b</sub> характеризуют данные группы как слабоосновные.

Органические кислоты, как специфические, так и неспецифические, и угольная кислота являются важнейшими источниками кислотности почвенных растворов.

То обстоятельство, что подавляющее большинство кислот, присутствующих в почвенном растворе, относится к слабым кислотам, следовательно, то, что их анионы могут присутствовать в нескольких различных ионных формах, следует учитывать при прогнозе возможностей протекания различных реакций. Так, концентрация органических лигандов, способных связывать в комплексы ионы тяжелых металлов, снижая тем самым их токсичность для биоты, зависит от рН. В более кислой среде равновесие реакции диссоциации кислоты сдвинуто в сторону исходного вещества, в результате чего концентрация протонированной формы будет преобладающей, а количество потенциальных ионов-лигандов снизится.

Реакция протонирования анионов слабых кислот относится к числу важнейших конкурирующих реакций (см. раздел 3.2.), протекающих в почвенных растворах и является одним из механизмов, обеспечивающих буферность почв к кислоте.

При протонировании аниона слабой кислоты  $B^-$  протекает реакция  $B^- + H^+ = HB$ , обратная величина константы равновесия которой соответствует константе диссоциации кислоты  $K_a$ :

$$1/K = K_a = \frac{C_{H^+} C_{B^-}}{C_{HB}} \quad (15)$$

Общая концентрация частиц, в состав которых входит анион  $B^-$  равна:

$$C(B) = C_{B^-} + C_{HB} \quad (16)$$

Поскольку  $\alpha$  - мольная доля данной ионной формы, следовательно, используя уравнение 9а, и выражая концентрацию  $C(B)$  из уравнения (16), а концентрацию кислоты  $HB$  из уравнения (15), получим:

$$\alpha_{B^-} = \frac{C_{B^-}}{C_B} = \frac{C_{B^-}}{C_{B^-} + C_{HB}} = \frac{K_a}{K_a + C_{H^+}} \quad (17)$$

а для многоосновной кислоты:

$$\alpha_{An^{n-}} = \frac{K_1 K_2 \dots K_n}{K_1 K_2 \dots K_n + K_1 K_2 \dots K_{n-1} [H_3O^+] + \dots + [H_3O^+]^n} \quad (18)$$

где  $K_n$  - константа кислотности (диссоциации) кислоты по  $n$ - ступени). Например, оксалат-ион в растворе представлен ионами  $C_2O_4^{2-}$ ,  $HC_2O_4^-$  и недиссоциированной формой  $H_2C_2O_4$ . Концентрации последних двух форм могут быть выражены через концентрацию  $C_2O_4^{2-}$ , используя выражения для константы диссоциации кислоты по первой и второй ступени:

$$[H_2C_2O_4] = ([H^+]^2 \cdot [C_2O_4^{2-}]) / K_1 K_2 \text{ и } [HC_2O_4^-] = ([H^+] \cdot [C_2O_4^{2-}]) / K_2$$

Подставив эти выражения в уравнение материального баланса, и вынося за скобку общий множитель -концентрацию  $C_2O_4^{2-}$ , получим:

$$C_{C_2O_4} = [C_2O_4^{2-}] \left\{ 1 + \frac{[H^+]}{K_2} + \frac{[H^+]^2}{K_1 K_2} \right\} \quad (19),$$

где выражение в скобках  $-1/\alpha$  (в соответствии с уравнением 9a), и тогда:

$$\alpha_{C_2O_4^{2-}} = K_1 K_2 / (K_1 K_2 + K_1 [H^+] + [H^+]^2) \quad (20)$$

Аналогично рассчитывается коэффициент  $\alpha_{HC_2O_4^-}$ , только для этого все составляющие уравнения материального баланса выражаются через концентрацию иона  $HC_2O_4^-$ . Действуя таким образом, по величинам рН раствора и константам диссоциации любой кислоты  $H_nB$  (по различным ступеням) может быть рассчитан коэффициент конкурирующей реакции, концентрация свободного аниона и его протонированных форм. Этот алгоритм используется при математическом моделировании и расчете состава почвенного раствора (см. раздел 5.2.1).

## 4.2. Гидролиз

*Гидролиз* (от греч. hydor-вода и lysis - разложение, распад) – это химическая реакция ионного обмена между водой и растворенным в ней веществом, сопровождающаяся нарушением равновесия электролитической диссоциации воды и изменением pH. В ионной форме реакция выглядит как взаимодействие ионов вещества с молекулами воды из гидратной оболочки с образованием малодиссоциированных соединений или других ионов (гидроксо- и гидроксоаквакомплексов). Рассмотренная ранее (разд. 2.2.) *гидратация* ионов представляет собой процесс, протекающий *без* разрушения молекул воды. При гидролизе в сольватированном комплексе, благодаря сильному взаимодействию между ионом металла Me и ионом кислорода воды, связь Me-O поляризуется, что приводит к распаду молекулы воды и отщеплению от нее протона. Протекание реакций гидролиза становится причиной *кислотности и щелочности* почвенного раствора. Изменение pH зависит от свойств ионов, подвергающихся гидролизу.

Соли, образованные катионом сильного основания и слабой кислоты (ацетат натрия), гидролизуются по аниону, следствием чего является сдвиг pH раствора в щелочную область:



а соли, образованные катионом слабого основания и анионом сильной кислоты (хлорид алюминия) – по катиону:



поэтому происходит подкисление раствора.

Соли, образованные катионом слабого основания и анионом слабой кислоты гидролизуются по катиону и аниону, а сдвиг pH зависит от того, какой ион гидролизуется сильнее. Соли сильных кислот и оснований в обычных условиях не гидролизуются, и pH их растворов близок к 7.

Возможность и глубина протекания гидролиза, а значит и форма существования ионов в растворе зависит от ионного потенциала IP, то есть соотношения заряда иона Z к его радиусу r ( $IP = \frac{Z}{r}$ ). Связь между значениями ионного потенциала и формой существования ионов в растворе представлена в таблице 6.

Чем больше IP, тем больший поляризующий эффект такой ион оказывает на другие, связанные с ним ионы. При величине ионного потенциала  $IP < 0,03$  (радиус иона в пикометрах ( $10^{-12}$  м)) ионы мало подвержены гидролизу и присутствуют в растворе как аквакомплексы. Это преимущественно катионы первой и второй группы ПСМ, а также большинство двухзарядных ионов металлов.

Алюминий и железо, ионный потенциал которых больше 0,03, но меньше 0,10, подвергаются в растворе гидролизу в разной степени (в зависимости от pH), вследствие чего формируются смешанные гидроксоаквакомплексы. Элементы с наиболее высоким ионным потенциалом ( $> 0,10$ ) образуют оксианионы ( $CO_3^{2-}$ ,  $MoO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$  и др.) или гидроксоанионы ( $Si(OH)_4^0$ ,  $B(OH)_3^0$ ).

Глубина гидролиза зависит от pH среды. В кислой среде в присутствии избытка протонов, их диссоциация из аквакомплекса в раствор затруднена. В нейтральной и щелочной среде гидролиз протекает более эффективно. Гидролиз ионов металлов является источником кислотности в растворе:



Константа равновесия этой реакции (константа гидролиза и одновременно константа кислотности аквакомплекса алюминия) составляет  $10^{-5}$  и записывается в виде:

$$K_a = \frac{(AlOH(H_2O)_5^{2+})(H^+)}{(Al(H_2O)_6^{3+})} = 10^{-5.00} \quad (24)$$

Таблица 6. Ионный потенциал ( $IP=Z/r$ ) катионов и степень их гидратации (гидролиза) в растворе (по: Essington, 2004)

Ион	r, нм	IP=	Форма иона	ион	r, нм	I=Z/r	Форма иона
IP* < 0,03 (катионы присутствуют в гидратированной форме)							
Li <sup>+</sup>	0,073	0,014	[Li(H <sub>2</sub> O) <sub>4-6</sub> ] <sup>+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	0,088	0,023	[Zn(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>
Na <sup>+</sup>	0,113	0,009	[Na(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	0,091	0,022	[Cu(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>
K <sup>+</sup>	0,151	0,007	[K(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	0,083	0,024	[Ni(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>
Mg <sup>2+</sup>	0,086	0,012	[Mg(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	0,088	0,023	[Co(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>
Ca <sup>2+</sup>	0,114	0,009	[Ca(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	0,092	0,022	[Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>
Sr <sup>2+</sup>	0,132	0,008	[Sr(H <sub>2</sub> O) <sub>4-6</sub> ] <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	0,133	0,015	[Pb(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>
0,03 < IP < 0,10 (катионы присутствуют в виде гидроксоаквакомплексов)							
Al <sup>3+</sup>	0,067	0,045	[Al(H <sub>2</sub> O) <sub>6-n</sub> (OH) <sub>n</sub> ] <sup>3-n</sup>				
Fe <sup>3+</sup>	0,078	0,038	[Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>6-n</sub> (OH) <sub>n</sub> ] <sup>3-n</sup>				
IP > 0,10 (элементы образуют оксианионы и гидроксоанионы)							
B <sup>3+</sup>	0,025	0,120	B(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>	Cr <sup>6+</sup>	0,040	0,150	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Si <sup>4+</sup>	0,040	0,100	Si(OH) <sub>4</sub> <sup>0</sup>	Mn <sup>6+</sup>	0,040	0,150	MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
C <sup>4+</sup>	0,029	0,140	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	As <sup>5+</sup>	0,048	0,104	AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
N <sup>5+</sup>	0,027	0,185	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Se <sup>6+</sup>	0,042	0,143	SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
S <sup>6+</sup>	0,043	0,140	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Mo <sup>6+</sup>	0,055	0,109	MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Cl <sup>7+</sup>	0,022	0,318	ClO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	P <sup>5+</sup>	0,031	0,161	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>

\* Ионный потенциал,  $\text{pm}^{-1}$

Преобразуем формулу (24) и запишем ее в упрощенной форме (исключив координированные ионом алюминия молекулы воды):

$$\frac{K_a}{(H^+)} = \frac{(AlOH^{2+})}{(Al^{3+})} \quad (25)$$

где скобки обозначают активность иона. После логарифмирования:

$$pK_a - pH = \log(Al^{3+}) - \log(AlOH^{2+}) \quad (26)$$

Из уравнения (26) видна связь между формой существования алюминия в растворе и его pH. Так, при  $pH > pK_a$  преобладает депротонированная форма ( $AlOH^{2+}$ ); при  $pH < pK_a$  - катион  $Al^{3+}$  (точнее, его аквакомплекс  $Al(H_2O)_6^{3+}$ ); в случае, если  $pH = pK_a$  (=5) активности  $Al^{3+}$  и ( $AlOH^{2+}$ ) равны. В табл. 7 приведены некоторые типичные реакции гидролиза ионов, в результате которых образуются гидроксокомплексы и происходит подкисление раствора. Заметим, что для многих поливалентных катионов (в особенности  $Fe^{3+}, Al^{3+}$ ) характерен ступенчатый гидролиз, то есть рост основности образующихся гидроксокомплексов:

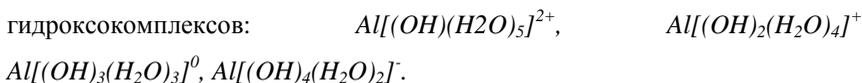


Таблица 7. Гидролиз ионов в растворе и константы равновесия этих реакций (по : Essington, 2004)

Уравнение реакции	lg K	Уравнение реакции	lg K
$Al^{3+} + H_2O = Al(OH)^{2+} + H^+$	-5	$Fe^{3+} + H_2O = Fe(OH)^{2+} + H^+$	-2,19
$Al^{3+} + 2H_2O = Al(OH)_2^+ + 2H^+$	-10,1	$Fe^{3+} + 2H_2O = Fe(OH)_2^+ + 2H^+$	-5,67
$Al^{3+} + 3H_2O = Al(OH)_3^0 + 3H^+$	-16,8	$Fe^{3+} + 3H_2O = Fe(OH)_3^0 + 3H^+$	-12
$Al^{3+} + 4H_2O = Al(OH)_4^- + 4H^+$	-22,7	$Fe^{3+} + 4H_2O = Fe(OH)_4^- + 4H^+$	-21,6
$Cr^{3+} + H_2O = Cr(OH)^{2+} + H^+$	-4	$Si(OH)_4^0 = SiO(OH)_3^- + H^+$	-9,86
$Cr^{3+} + 2H_2O = Cr(OH)_2^+ + 2H^+$	-9,7	$Si(OH)_4^0 = SiO_2(OH)_2^{2-} + 2H^+$	-22,9
$Mn^{2+} + H_2O = Mn(OH)^+ + H^+$	-10,6	$Cu^{2+} + H_2O = Cu(OH)^+ + H^+$	-7,7
$Fe^{2+} + H_2O = Fe(OH)^+ + H^+$	9,5	$Cu^{2+} + 2H_2O = Cu(OH)_2^0 + 2H^+$	-13,8

Каждая из ступеней гидролиза характеризуется своим значением константы равновесия, используя эти величины можно рассчитать величины  $pK_a$  соответствующих гидроксокомплексов. Для перечисленных первых трех ионов  $pK_a$  равны 5,1, 6,7 и 5,9. Эти константы используются при построении так называемых *диаграмм преобладания*, иллюстрирующих связь между pH раствора и преобладающей в нем формой соединения металла (рис. 9).

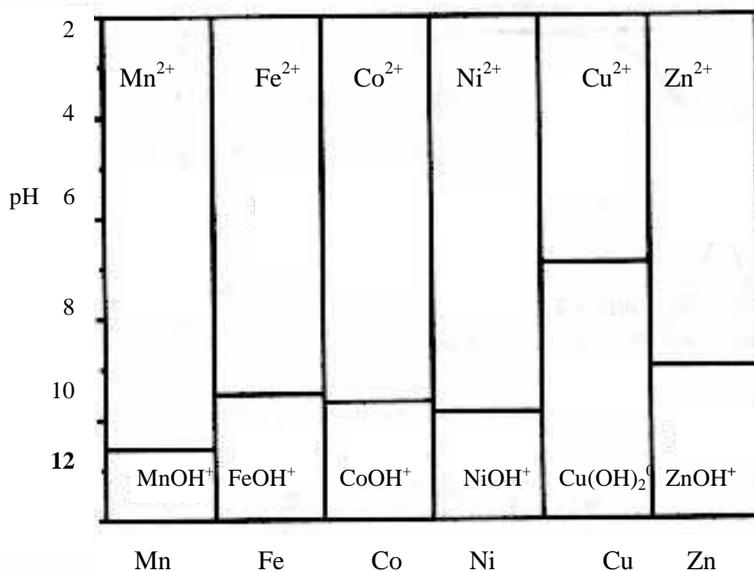


Рис. 9 . Доля гидроксокомплексов металлов в растворе в зависимости от pH (по: Essington, 2004)

Более детальная связь между pH и соотношением форм соединений металлов в растворе показана на рис. 10. Нужно, однако, подчеркнуть,

что растворы, которые описывают приведенные диаграммы, относятся к простым системам, не содержащим иных соединений, помимо воды и соли металла. Присутствие в реальных почвенных растворах и других видах природных вод анионов органических кислот способно кардинально изменять приведенные соотношения. Так, наличие фульвокислот приводит к тому, что до 90% металла в растворах связывается в комплексы с этими органическими лигандами (Линник, Набиванец, 1986).

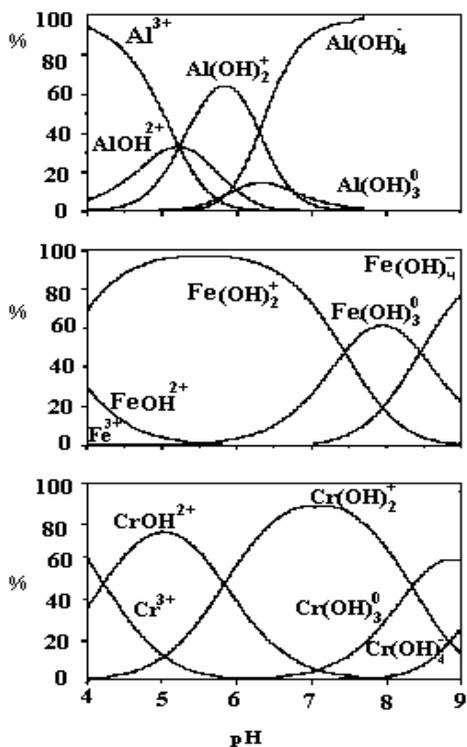


Рис. 10. Диаграммы состояния металлов в растворе в зависимости от pH (по: Essington, 2004)

На рис. 11 приведено соотношение при разных pH неорганических и органических ( $PbHS$ ,  $CuHS$  – где  $HS$  – анион гумусовой кислоты) ионных форм меди и свинца в почвенном растворе, содержащем природные гумусовые вещества в количестве около 20 мг С/л.

В почвах с щелочной реакцией (Calciorthid, Kandiudalf), в том числе, содержащих соду, со значениями pH 7,35 и 8,66, присутствие в растворах органического вещества (150 мг С/л) обеспечивает связывание в комплексы 78-99% цинка (Fotovat, Naidu, 1998).

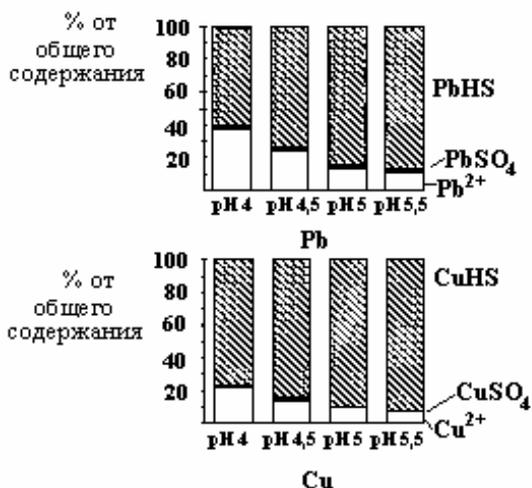


Рис. 11. Соотношение ионных форм меди и свинца в почвенном растворе (приведены формы, составляющие более 1% (составлено по Berggren, 1990)

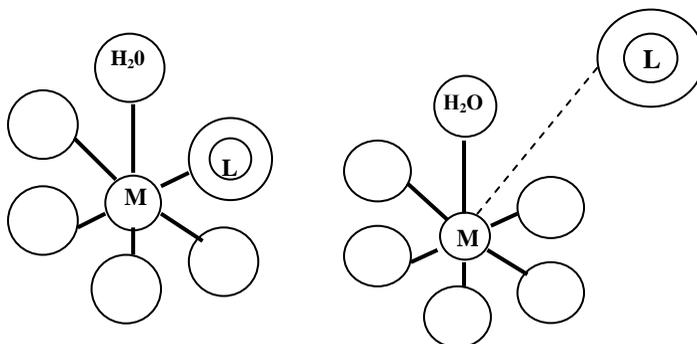
### 4.3. Комплексообразование

Гидролиз, как и гидратация, приводят к образованию из простых ионов комплексных, и представляют собой частный случай

*комплексобразования* – реакций, которые являются одними из наиболее распространенных форм химического взаимодействия ионов в почвенных растворах. Однако формирование комплексов возможно не только с участием молекул воды (сольватный комплекс или аквакомплекс), но и с участием других ионов и молекул.

*Комплексные ионы* представляют собой структуру, состоящую из *центрального иона (атома)* и связанных с ним молекул или ионов - *лигандов*. Центральный ион (комплексобразователь) - обычно акцептор, а лиганды - доноры электронов, и при образовании комплекса между ними возникает донорно-акцепторная, или координационная, связь. Комплекс может быть электронейтральным, иметь положительный заряд (комплексный катион) или отрицательный (комплексный анион). В случае образования комплекса с одноименными лигандами все связи в комплексе равноценны, а в случае разнородных лигандов характер связи зависит от их свойств (например, в комплексе  $[W(CH_3CN)(O)F_4]$  реализуются донорно-акцепторная, ковалентные простые и кратная связи). Число атомов лигандов, координированных центральным ионом атомом называется *координационным числом*. Так, в комплексном ионе  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  координационное число у железа равно 6.

Различают три типа комплексных ионов. Во-первых, это сольватированный (гидратированный) катион с его первичной гидратной оболочкой, где лиганды представлены молекулами воды, при этом центральный ион и лиганд непосредственно связаны. Во-вторых, это ион, где центральный ион *непосредственно* связан с другими лигандами, которые заменяют молекулы воды, вытесняя ее из гидратной оболочки. Термин «непосредственно» означает, что между центральным ионом и лигандом *нет* молекул воды. Такие типы комплексов называют *внутрисферными* (рис. 12). Помимо них существуют также комплексы, в которых лиганд связан с металлом *через* гидратационную оболочку, то



Внутрисферный комплекс

Внешнесферный комплекс

Рис.12. Внутри- и внешнесферные комплексы металла (М) с лигандами (L)

есть находится в его внешней координационной сфере. При этом лиганд не замещает собой молекулы воды во внутренней сфере комплекса. Такие комплексы называют *внешнесферными*. В общем случае к внешнесферным относятся любые комплексы, где связь между центральным ионом и ионом внешней сферы – электростатическая; внутренняя сфера при этом может быть представлена и другими, помимо воды, лигандами: например:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}\text{SO}_4^{2-}$  ( $\text{SO}_4^{2-}$  находится во внешней сфере комплексного иона). Внешнесферные комплексы иногда не совсем корректно называют «ионной парой», поскольку в обоих случаях механизм связи катиона (центрального иона) и аниона (внешней сферы) является электростатическое взаимодействие на расстояниях порядка 0,1 нм. Однако термин «ионная пара» употребляется для обозначения и любых других комплексов двух ионов, вне зависимости от роли молекул воды в их структуре. Поэтому термин «внешнесферный комплекс» предпочтительнее. Внутрисферные

комплексы более устойчивы, так как центральный ион связан с лигандами координационной (донорно-акцепторной) связью.

В растворах постоянно протекают как процессы образования комплексов, так и их распада. В общем виде формирование комплекса протекает по схеме:



где  $M^{m+}$  - катион с зарядом  $m+$ ,  $L^{n-}$  - лиганд (ион или молекула) с зарядом  $n-$ ,  $M_aL_b^q$  - комплексный ион или ионная пара с зарядом  $q$  ( $q = am - bn$ ),  $a$  и  $b$  - стехиометрические коэффициенты.

Различают термодинамическую и кинетическую стабильность комплексов. Первая характеризует меру возможности образования комплекса или его превращения в другие соединений в равновесных условиях и определяется терминами "устойчивый", "неустойчивый",

Устойчивость комплексных ионов характеризуют величиной константы устойчивости  $\beta$ , и она представляет для реакции (27) константу равновесия:

$$K^T = \beta^T_{M_aL_b^q} = \frac{(M_aL_b^q)}{(M^{m+})^a (L^{n-})^b}, \quad (28)$$

где ( ) в данном случае обозначают активность ионов.

Реакция комплексообразования относится к конкурирующим реакциям (разд. 3.2) и приводит к тому, что в почвенном растворе катионы присутствуют в нескольких различных ионных формах. Если при взаимодействии катиона  $M^+$  с анионом  $L^-$  образуются комплексы состава  $ML^0$ ,  $ML^-$ ,  $ML_n^{n-1}$ , уравнения соответствующих реакций характеризуются концентрационными константами устойчивости  $\beta_1^c$ ,  $\beta_2^c$ ,  $\beta_n^c$ :

$$\beta_1^c = \frac{[ML]}{[M^+][L^-]} \quad (29)$$

$$\beta_2^c = \frac{[ML_2^-]}{[M^+][L^-]^2} \quad (30)$$

$$\beta_n^c = \frac{[ML_n^{n-1}]}{[M^+][L^-]^n} \quad (31)$$

где [ ] – концентрация ионной формы. Общая концентрация всех форм соединений катиона М ( $C_M$ ) в растворе выражается уравнением материального баланса:

$$C_M = [M^+] + [ML^0] + [ML_2^-] + \dots + [ML_n^{n-1}] \quad (32)$$

Подставляя в это уравнение концентрации ионных форм, выраженные через  $\beta^c$  из уравнений 29-31, и вынося за скобку общий член – концентрацию свободного катиона, получаем уравнение:

$$C_M = [M^+](1 + \beta_1 [L^-] + \beta_2 [L^-]^2 + \dots + \beta_n [L^-]^n), \quad (33)$$

где выражение в скобках в соответствии с уравнением 9a представляет собой  $1/\alpha$ , то есть:

$$\alpha = 1 / \{ 1 + \beta_1 [L^-] + \beta_2 [L^-]^2 + \dots + \beta_n [L^-]^n \} \quad (34)$$

Выражая концентрационные константы через термодинамические

$$(\beta^t = \frac{a_{ML}}{a_M a_L} = \frac{[ML] \cdot \gamma_{ML}}{[M] \cdot \gamma_M [L] \cdot \gamma_L} = \beta^c \frac{\gamma_{ML}}{\gamma_M \gamma_L} \quad \text{откуда}$$

$$\beta^c = \beta^t \frac{\gamma_M \gamma_L}{\gamma_{ML}}), \text{ то есть с учетом коэффициентов активности}$$

соответствующих ионов находим из уравнения (34) значение  $\alpha$ , а затем последовательно - концентрацию свободного катиона (из уравнения 33) и остальных его ионных комплексов (уравнения 30,31) (см. также раздел 5.2.1). При этом следует учитывать, что концентрация лиганда также зависит от состава раствора и подвержена влиянию конкурирующих

реакций (в том числе, процесса протонирования, рассмотренного выше). Поэтому ее изменение необходимо учитывать, рассчитывая из уравнения материального баланса по схеме, аналогичной приведенной выше.

Чем выше константа устойчивости, тем прочнее комплекс. Прочность комплекса тем выше, чем больше заряд и меньше радиус ионов, поскольку это усиливает их электростатическое притяжение. Поляризуемость и электроотрицательность ионов также влияют на прочность образуемого ими комплекса. Смешанные комплексы, содержащие несколько видов лигандов, менее устойчивы. Более высокая концентрация лигандов повышает устойчивость комплекса.

Кроме термодинамической стабильности комплексов, существует понятие о кинетической стабильности. Ее характеризуют терминами "лабильный" и "инертный". Константы скорости обмена молекул воды ( $K_{w\text{ex}}$ ) во внутренней координационной сфере металла могут различаться на десять и более порядков (рис. 13): для инертного комплекса  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$   $K_{w\text{ex}}$  равна  $3,3 \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}$ , а для лабильного  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$   $5 \cdot 10^{-7} \text{ c}^{-1}$ . Константа скорости обмена молекул воды в сольватном комплексе ( $K_{w\text{ex}}$ )

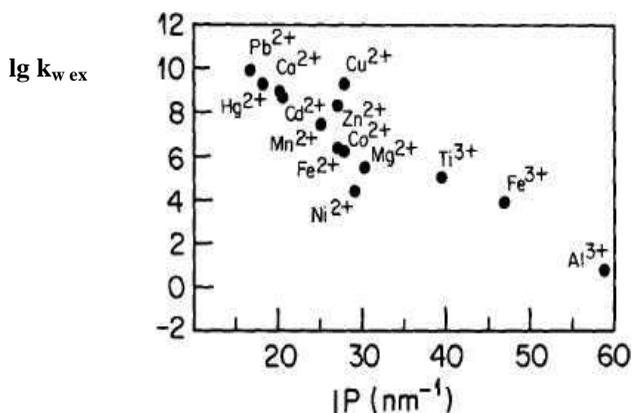


Рис. 13. Связь между скоростью обмена воды в сольватной оболочке и ионным потенциалом металла (составлено по: Sposito, 1994)



более связей с центральным ионом. Примером бидентатных лигандов является оксалат-ион, полидентатных – цитрат-ион. Би- и полидентатные лиганды могут образовывать *хелаты* (от греч. *chele* - клешня) - соединения, в которых комплексообразователь связан одновременно с двумя и более атомами лиганда, в результате чего замыкается один или несколько гетероциклов.

Ирвингом и Вильямсом (1953) обнаружено, что вне зависимости от дентатности и числа лигандов в комплексе, устойчивость последнего возрастает с увеличением атомного веса металла-комплексообразователя. Были предложены ряды устойчивости комплексов, образуемых различными металлами с одними и теми же лигандами. Для двувалентных металлов ряд Ирвинга-Вильямса выглядит как:  $Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$  и сохраняется для большинства органических лигандов (лактат-, цитрат, оксалат-, фталат и др.). Однако в комплексах с неорганическими лигандами, за исключением аммиака, порядок ряда нарушается.

Энергетически более выгодно формирование комплексов с высокой устойчивостью ( $\Delta G^0 = -RT \ln K$ ), и они доминируют в почвенных растворах.

Однако помимо термодинамических и кинетических параметров, устойчивость комплексов зависит от природы составляющих компонентов, в частности их электронной структуры, и может быть рассмотрена с позиций теории *"жестких"* и *"мягких"* кислот и оснований Льюиса.

Как обсуждалось выше, по Бренстеду и Лоури к кислотам относят вещества, стремящиеся отдавать протон, тогда как основания – вещества, стремящиеся присоединять протон. Согласно электронной теории Льюиса, кислотой является вещество, которое может использовать неподеленную пару электронов атома другой молекулы для образования

устойчивой электронной группировки одного из своих атомов. Соответственно, основание – это вещество, обладающее неподеленной парой электронов, которая может быть использована для образования устойчивой электронной группировки другого атома. Таким образом, кислота Льюиса является акцептором, а основание Льюиса – донором электронов.

Кислотами Льюиса могут быть атом, молекула или катион: протон, галогениды элементов второй и третьей групп Периодической системы, галогениды переходных металлов ( $ZnCl_2$ ,  $AlCl_3$ ,  $FeCl_3$ ), катионы металлов. К основаниям Льюиса относятся амины ( $RNH_2$ ,  $R_2NH$ ,  $R_3N$ ), спирты  $ROH$ , простые эфиры  $ROR$ , тиолы  $RSH$ , тиоэфиры  $RSR$ , анионы, другие соединения, содержащие  $\pi$ -связи (в том числе ароматические и гетероциклические соединения), особенно если их донорная способность усилена электронодонорными заместителями. При взаимодействии кислот и оснований Льюиса образуются комплексы с донорно-акцепторной связью, то есть данные реакции можно рассматривать с позиций комплексообразования: как взаимодействие частиц, содержащих заполненную и вакантную орбитали. Позднее Пирсон модифицировал теорию Льюиса с учётом характеристик орбиталей-акцепторов, введя понятие *жестких и мягких кислот и оснований* (принцип Пирсона или принцип ЖМКО). Эта теория позволяет объяснить преимущественное протекание тех или иных реакций комплексообразования с точки зрения особенностей электронного строения взаимодействующих веществ.

В соответствии с принципом ЖМКО, все комплексообразователи могут быть условно разделены на два класса: жесткие и мягкие кислоты Льюиса. *Жесткие кислоты* – ионы элементов небольшого размера, в высших степенях окисления, слабополяризуемые (поляризуемость – мера легкости деформации электронных орбиталей в присутствии

электрического поля), с электронной конфигурацией  $d^0$  или  $d^{10}$ . *Мягкие кислоты Льюиса* – ионы сравнительно крупного размера, в низших степенях окисления, сильнополяризуемые, с неполностью заполненными электронными d-орбиталями, имеющими высокую энергию. Примером жестких льюисовских кислот являются протон,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и др. Они предпочтительно взаимодействуют с неполяризующимися жесткими основаниями, такими как  $\text{F}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{RNH}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ . *Жесткие основания* – ионы с низкой поляризуемостью и высокой электроотрицательностью. Как у жестких кислот, так и жестких оснований граничные орбитали имеют низкую энергию, что и обеспечивает их более эффективное взаимодействие и предпочтительное связывание.

Мягкие льюисовские кислоты ( $\text{Hg}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}$ , хиноны) предпочтительнее взаимодействуют с *мягкими основаниями* – легко поляризующимися лигандами ( $\text{CN}^-$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{SR}_2$  (R-углеводородный радикал),  $\text{PR}_3$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{I}^-$ , олефины), занятые электронами граничные орбитали которых так же, как и у мягких кислот, имеют высокую энергию.

К *промежуточным кислотам* относятся двузарядные ионы Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, к *промежуточным основаниям* – органические лиганды, содержащие N, а также нитрит и сульфит-ионы. Принцип ЖМКО широко используется для объяснения преимущественных типов связывания металлов в биологических и геологических объектах.

Исходя из принципа ЖМКО, катионы щелочных и щелочноземельных металлов, преобладающие в растворах нейтральных и щелочных почв, а также  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , количество которых значительно в кислых почвах, преимущественно тяготеют к образованию комплексов с лигандами, содержащими атомы кислорода:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{R-COO}^-$ , неорганическими оксианионами ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ). Комплексы

щелочных и щелочноземельных металлов чаще внешнесферные (вода удерживается предпочтительнее, так как является одним из сильнейших льюисовских оснований), комплексы  $Al^{3+}$  и  $Fe^{3+}$  - чаще внутрисферные.

Катионы переходных металлов (микроэлементов) более склонны образовывать комплексы с сульфид- и хлорид ионами, а также органическими лигандами, в которых донорами электронов являются N, P и S. Благодаря легкой поляризуемости, образуемая связь более ковалентна и комплексы чаще являются внутрисферными.

Таким образом, состояние микроэлементов почвенного раствора более зависимо от состава и количества органических компонентов, по сравнению с ионами натрия, Mg, Ca или K. С другой стороны, изменение содержания в растворе карбонат-, сульфат- и фосфат-ионов вызывает более существенные изменения состояния металлов Ia и IIa подгрупп ПСЭМ и почти не влияет на состояние металлов-микроэлементов, которое более чувствительно, помимо органических лигандов, к колебаниям концентраций  $S^{2-}$  и  $Cl^-$  -ионов. Предпочтения такого рода помогают применению строго теоретических представлений о влиянии комплексообразования на состояние металлов в почвенных растворах и растворимость их соединений в почвах в целом.

Особую роль для почвенных растворов играет комплексообразование с фульвокислотами. Реакции осуществляются преимущественно за счет кислородсодержащих карбоксильных и фенольных группировок (рис.15). Возможно и участие атомов N аминокрупп, однако роль таких взаимодействий меньше (количество N составляет 1-3% от содержания O). Также возможно (хотя практически не доказано) участие в комплексообразовании с металлами функциональных групп фульвокислот, содержащих серу.

Образуемые соединения могут представлять собой как внешне-, так и внутрисферные комплексы. При этом в связывании участвуют различные

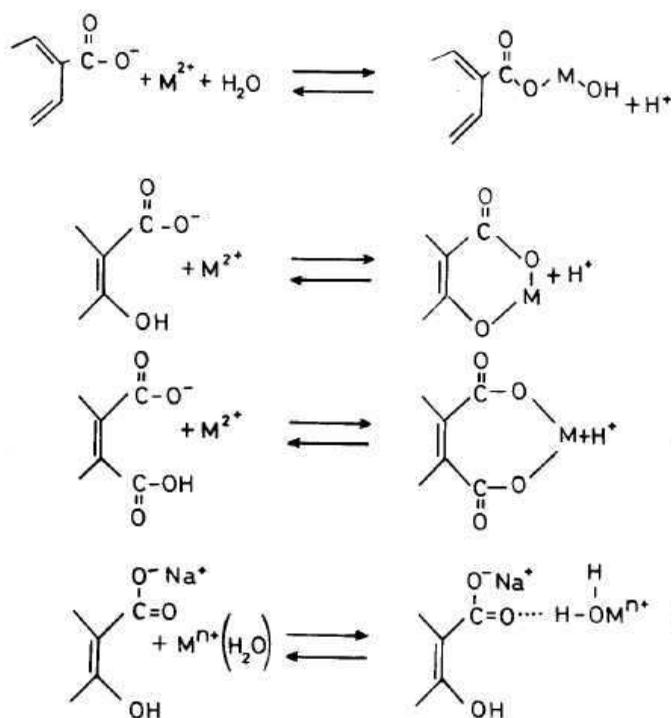


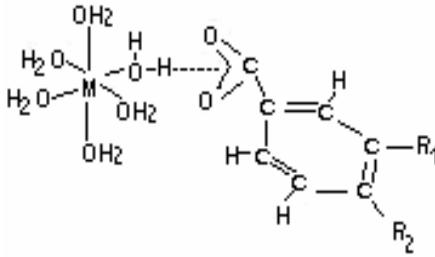
Рис. 15. Возможные схемы взаимодействия ионов металлов (M) с фульвокислотами с участием фенольных и карбоксильных групп (составлено по: D.Berggren, 1990)

по энергии «центры связи». Количество более сильных центров (1-го рода) ограничено, они вступают во взаимодействие при малых содержаниях металлов в растворах (мольное отношение металл-фульват <0.001), что может быть характерно для незагрязненных природных вод, почвенных растворов из органогенных горизонтов. Уже при мольных отношениях металл-фульват >0.004, количество возможностей для более прочного связывания (образования внутрисферных комплексов) снижается, и растет

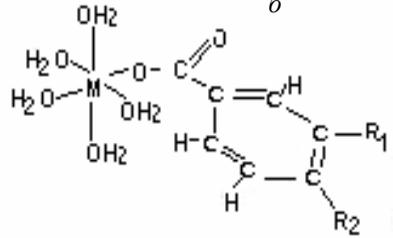
доля менее прочных внешнесферных комплексов, в формировании которых участвуют энергетически более слабые центры 2-го рода. Увеличение отношения металл-лиганд возможно как вследствие роста концентрации металлов в растворе (загрязнение), так и при снижении содержания органических веществ (например, в нижних генетических горизонтах). Для описания возможных форм комплексов металлов с ФК предложены различные молекулярные модели (рис. 16). Они основаны на участии в образовании связи с ионом металла различных участков молекул ФК (функциональных групп, принадлежащих лигандам ароматического (салицилат-, фталат) и алифатического (цитрат-, сукцинат) типа. В результате могут образовываться моно- (внешне и внутрисферные), би- и полидентатные комплексы.

Описание реакций комплексообразования с фульвокислотами представляет собой сложную проблему. Химическая активность природных гумусовых кислот не является постоянной величиной, а сильно варьирует, что связано с полифункциональностью, гидрофильностью, структурной неустойчивостью (степень диссоциации функциональных групп и конфигурация молекулы зависят от pH) и неопределенностью строения молекул этих соединений. Все эти особенности типичны для биомолекул, однако в данном случае речь идет даже не об одной макромолекуле, но о смеси различных биополимеров. Помимо индивидуальной специфики самих фульвокислот, их реакционная способность зависит от состава и свойств раствора. Таким образом, константы устойчивости комплексов фульвокислот с металлами являются не *термодинамическими* константами, а только *условными*, действующими в условиях данных конкретных опытов, где они были измерены. К этим условиям относятся состав, pH и ионная сила раствора, соотношение металл-фульвокислота, а также, что самое важное, свойства

*a*



*б*



*в*

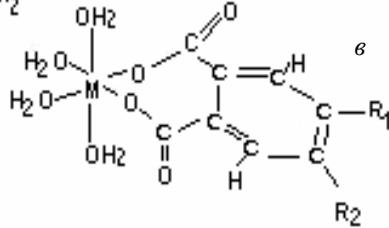


Рис. 16. Возможные модели связывания металла с ФК: карбоксилатная (с образованием внешне- (*a*) и внутрисферного (*б*) комплекса) и салицилатная (*в*) (составлено по: Essington, 2004).

самих фульвокислот (количество и набор функциональных групп, их положение в молекуле и т.д.). При этом свойства фульвокислот очень сильно варьируют в зависимости от их происхождения. Поэтому измеренные константы априори имеют весьма ограниченное применение.

Вместе с тем, значения  $\beta^c$ , полученные в одних экспериментальных условиях ( $I=0.1$  М,  $pH=6$ ,  $t=25^{\circ}C$ ) разными авторами, свидетельствуют о том, что: а) комплексообразование происходит с участием разных центров, б) для однотипных (по прочности связывания) центров эти значения довольно близки. Так, для комплексов меди с фульвокислотами различного происхождения (почвы, озерные и речные воды, лесные подстилки) получены следующие диапазоны значений

констант  $\lg \beta^c$ : центры 1а типа  $\lg \beta^c=7,05-8,7$ , центры 1б типа  $\lg \beta^c=4,65-5,78$ , центры 2 типа:  $\lg \beta^c= 4,08-4,94$ . Центры 1 типа (а и б) обеспечивают образование очень прочных и прочных комплексов, соответственно (внутрисферные, полидентатные); центры 2-го типа образуют слабые комплексы (внешнесферные и монодентатные).

Уровень pH раствора влияет на значения  $\lg \beta^c$ . При изменении pH от 3 до 6 величины  $\lg \beta^c$  комплексов Cu-ФК увеличиваются на порядок: от 3,57 до 4,65, что связано со снижением роли конкурирующих реакций со стороны протонов (протонирование лиганда). То же можно сказать о влиянии ионной силы раствора: ее снижение от 0,1 до 0,001 моль/л сопровождается увеличением прочности комплексов меди практически на порядок.

#### **4.4. Окислительно-восстановительные реакции**

Жидкая фаза почвы является активной средой протекания окислительно-восстановительных реакций. Почти все редокс-реакции за исключением окисления на границе сухая почва - почвенный воздух, происходят в водной среде. Перенос электронов от соединений-восстановителей к окислителям требует их контакта, что наиболее вероятно при взаимодействии в растворах. При этом сама вода может выступать как в качестве окислителя, так и восстановителя. Окисление воды происходит по схеме:

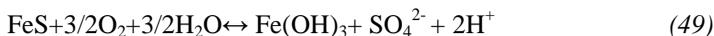
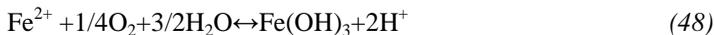
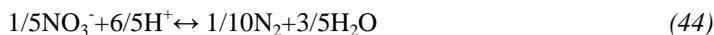
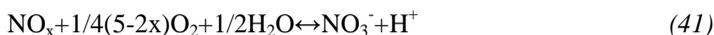
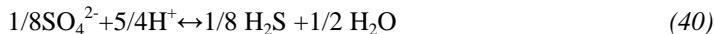
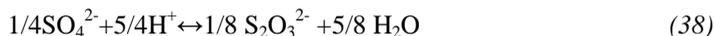
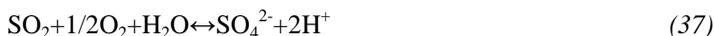


а восстановление по схеме:

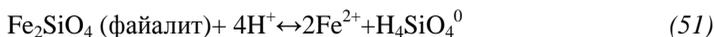


Важнейшие реакции окисления-восстановления (окисление серы - сульфатредукция, нитрификация - денитрификация и пр.) протекают в

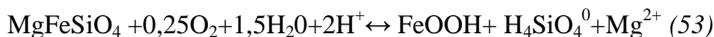
почвенном растворе или на границах фаз:раствор-воздух, раствор-твердая фаза (Sposito, 1994, Mulder,Cresser,1994):



Окислительно-восстановительные реакции очень часто сочетаются с реакциями осаждения-растворения. Так, при растворении минералов, содержащих ионы железа и марганца в низших степенях окисления, вода выступает сначала как инициатор гидролиза минерала (соли). В результате ион металла переходит в раствор, где далее протекает реакция окисления и гидролиза:



Аналогично протекает гидролиз и окисление железа из состава оливина:

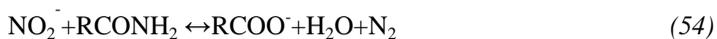


Поскольку окислительно-восстановительные реакции зачастую меняют форму существования элемента (например, переводя его в менее и более растворимое состояние), при составлении прогноза поведения в

почве элементов с переменной валентностью необходимо принимать во внимание возможные изменения окислительно-восстановительного потенциала. Последние могут происходить при колебаниях влажности почв.

Изучение и прогноз поведения элементов с переменной валентностью осложняется отсутствием необходимых знаний о кинетике окислительно-восстановительных реакций. Несмотря на то, что некоторые такие реакции с точки зрения термодинамики ( $\Delta G < 0$ ) могут протекать в почве, этого не происходит. Также многие окислительно-восстановительные реакции требуют дополнительного ферментативного катализа, осуществляемого с помощью микроорганизмов. Таким образом, условиями для протекания редокс-реакций являются как присутствие необходимых популяций микробов, так и наличие условий для переноса и взаимодействия продуктов соответствующих биохимических реакций (достаточно высокая влажность почвы).

Многие звенья круговорота в почве азота, серы и других элементов по сути являются биохимическими реакциями – превращения элементов осуществляются если не внутри клеток микроорганизмов, то под действием продуктов клеточного метаболизма. Например, под действием аминокислот микробного происхождения протекает реакция восстановления нитритов (реакция Ван Слайка):



К элементам, наиболее подверженным изменениям степени окисления, относятся N, S, Fe, Mn, H, в загрязненных почвах также As, Se, Cr и др. Таким образом, роль окислительно-восстановительных реакций в химическом поведении элементов растет с возрастанием номера группы, которую данный элемент занимает в ПСЭМ.

## **Глава 5. Состав почвенных растворов разных типов почв.**

### **5.1. Состав почвенных растворов разных типов почв**

Находясь в теснейшем контакте с твердой фазой почвы, взаимодействуя с атмосферными осадками, живыми организмами и растительностью, почвенный раствор отражает в своем составе все типичные черты данного биогеоценоза. Растения меняют состав раствора, извлекая из него одни элементы (необходимые для их жизни) и отдавая в него другие – как через прижизненные корневые выделения, так и с опадом. Вследствие корневого дыхания и жизнедеятельности биоты, а также при разложении органического вещества в растворы выделяется углекислота и различные органические экссудаты. Атмосферные осадки разбавляют почвенный раствор, а также могут являться источником поступления разнообразных веществ, в том числе техногенного происхождения (вблизи промышленных предприятий, городов, мест добычи ископаемых и т.п.). Сухая и жаркая погода является фактором концентрирования почвенных растворов. В некоторых случаях почвенный раствор контактирует с верховодкой или другими видами почвенно-грунтовых вод, что также может накладывать отпечаток на его химический состав.

В составе почвенных растворов проявляются черты широтной и вертикальной географической зональности. Географическая зональность сказывается на соотношении осадков и испарения, водном балансе, характере растительности, интенсивности выветривания, характере пород и типе миграции веществ, что неизбежно отражается в составе почвенных растворов

Выделяется 9 широтных зон, где преобладают определенные гидрохимические фации почвенных растворов (по Г.А. Максимович, 1955). Фация – это участок почвенного покрова, водные растворы

которого характеризуются на всем его протяжении одинаковыми гидрохимическими свойствами (определяемыми по принятому методу – наиболее часто по водной вытяжке).

I и II фации - зоны кремнеземных и гидрокарбонатно-кремнеземных гидрохимических фаций. Как правило, это слабоминерализованные почвенные растворы тундровой зоны.

III и IV фации – зоны преобладания гидрокарбонатно-кальциевых (и  $R_2O_3-Ca$ ) гидрохимических фаций, преимущественно лесного пояса.

V и VI фации – сульфатные, натриевые и гидрокарбонатно-натриевые (гидрокарбонатно-кальциевые) фации, распространенные в степной зоне.

VII и VIII фации – зоны преобладания хлоридной и сульфатной фации, приурочена к пустынным областям

IX фация – преобладание кремнеземных и гидрокарбонатно-кремнеземных гидрохимических фаций почвенных вод тропиков и субтропиков.

Классификация Максимовича не учитывает содержания в почвенных растворах органических веществ, которые являются обязательными компонентами почвенных растворов в областях влажного климата, особенно в таежной зоне. Она также может быть дополнена представлениями А.Перельмана (1975) о классах водной миграции (в почвенных, грунтовых и поверхностных водах) и классах элементарных ландшафтов. Классы выделяют по особенностям водной миграции типоморфных элементов в гумусовом горизонте почв, поскольку для него характерно максимальное напряжение геохимических процессов. В разных природных зонах могут сосуществовать разные классы. Например, в таежной зоне представлен кислый глеевый (H-Fe) класс, для которого типичны низкая минерализация растворов, избыточные концентрации

$\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{H}^+$  (органических кислот); кислый (Н), кальциевый (Са), переходные Н-Са(Мg)и другие классы.

Вертикальная зональность проявляется в горных районах, а также при вертикальном расчленении рельефа долинными системами. На состав почвенных растворов здесь влияет не только собственно климатическая, но и геоморфологическая зональность. Помимо вертикального перемещения растворов вверх (испарение, к фронту промерзания, транспирация) и вниз (за счет гравитационного стока), растворы перемещаются вниз по склону, что особенно сильно сказывается на составе растворов в почвах пониженных (подчиненных) элементов рельефа. Таковы, например, Туранская низменность, Центральный Иран, Западно-Сибирская низменность. В областях аккумулятивного рельефа (эти зоны могут быть значительного размера (до сотен тысяч километров)) происходит интенсивное современное соленакопление, совершенно нехарактерное для водоразделов, склонов и предгорий.

Общая минерализация почвенных растворов растет с севера на юг. Судя по водным вытяжкам, различие между подзолистыми почвами и почвами пустынь может достигать по этому показателю десятков тысяч раз. Так, в лесных почвах минерализация составляет 7-400 мг/л, в черноземах - 45-900 мг/л, в полупустынных почвах достигает 3000 мг/л, а солончаковых почвах и солончаках пустынь и полупустынь – до 96 000 мг/л.

Некоторые данные о составе почвенных растворов из *тундровых* почв Западного Таймыра приводят Л.Г. Богатырев с соавт. (табл. 8). Эти растворы (получены методом вытеснения с помощью пресса) характеризуются близкой к нейтральной реакцией, относительно повышенным содержанием магния (следствие интенсивного разрушения минералов смектитовой группы, где валовой Mg преобладает над Са), заметной разницей между органомгенными и глеевыми минеральными

горизонтами, что свидетельствует о существенных различиях протекающих в них внутрисочвенных процессов.

Состав почвенного раствора из *подзолов* и *подзолистых* почв довольно хорошо изучен и представлен в большом количестве работ. Так, для иллювиально-гумусовых подзолов (Spodosol) северо-восточных штатов США, растворы из которых были выделены методом вытеснения давлением воздуха (138-172 кПа), характерны низкие значения рН,

Таблица 8. Состав почвенных растворов тундровых глеевых почв (ммоль/л) (по: Богатырев, Васильевская, Зайцева, 1981)

Горизонт	рН	Ca	Mg	HCO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
Органические	6,22±0,08	0,58±0,07	0,41±0,08	1,21±0,13	0,15±0,04
Минеральные	6,69±0,10	0,98±0,07	0,81±0,10	1,99±0,05	0,18±0,03

невысокая концентрация катионов щелочных и щелочноземельных металлов (табл. 9). Растворы содержат значительное количество Al и растворенных органических веществ. При переходе к минеральным горизонтам количество углерода в растворах резко снижается, а значения рН немного увеличиваются. Высокие концентрации хлорид- и сульфат-ионов обусловлены влиянием близости Атлантического океана.

Состав почвенного раствора подзола (Cambic Podzol) Германии, полученного методом вакуумной фильтрации, представлен в таблице 10.

Таблица 9. Состав (мкмоль/л) почвенного раствора сподосолов (составлено по: David, Lawrence, 1996)

Гор-т	pH	Ca	Mg	Na	K	NH <sub>4</sub>	Cl	SO <sub>4</sub>	Al	Сорг
О	3,5	62	30	78	70	11	191	146	28	6,1
В	4,4	5	12	71	26	8	87	70	41	1,2

Таблица 10. Средние показатели состава почвенного раствора подзола северо-востока Баварии (составлено по: Matschonat, Vogt, 1996)

гор-т	pH	Al	Ca	Mg	K	Na
		ммоль/л				
AE	3,63	0,135	3,640	0,768	4,173	12,305
Bhs	3,48	1,107	2,440	0,816	2,808	9,798
Bsh	3,94	1,620	1,120	0,360	0,468	2,898
Bw	4,16	0,810	1,600	0,528	0,897	5,152

Как видно, почвенный раствор характеризуется высокой кислотностью, содержание алюминия в целом сопоставимо с содержанием его в почвенных растворах сподосолов США, а содержание Ca, Mg, K и Na в почвах Германии выше, что обусловлено более мягкими климатическими условиями формирования почвы, большим содержанием обменных оснований, благодаря различиям минералогического и гранулометрического состава как самих почв, так и почвообразующих пород.

Влияние индивидуальных особенностей и условий формирования почвы на состав почвенного раствора видно на примере сравнения состава лизиметрических вод суглинистой дерново-подзолистой почвы и песчаного подзола Ленинградской области (табл.11). Карбонатная порода (ленточные глины), на которой сформирована дерново-подзолистая почва, обуславливает заметно более высокое содержание катионов

щелочноземельных элементов в растворах этой почвы по всему профилю. Соотношение  $(Ca+Mg+K+Na)/(Fe+Al)$  в подзолистой почве, в отличие от подзола, резко возрастает к гор. В, что связано со снижением подвижности в нем Fe и Al (ограничивается уровнем pH и карбонатностью породы). Две почвы различаются по степени выноса

Таблица 11. Состав (ммоль/л) лизиметрических вод подзола и подзолистой почвы (составлено по Пономаревой, Сотниковой, 1972)

Гор	pH	Сорг	Ca	Mg	K	Na	Fe	Al	Si
Подзол иллювиально-гумусово-железистый									
AO	4,27	2,500	0,138	0,040	0,056	0,073	0,040	0,042	0,119
AE	4,6	1,417	0,108	0,042	0,044	0,076	0,045	0,039	0,238
E	4,76	0,917	0,100	0,035	0,026	0,083	0,051	0,029	0,197
Bh	5,01	0,292	0,095	0,058	0,005	0,100	0,101	0,042	0,264
Дерново-сильноподзолистая почва									
A0	4,06	5,667	0,658	0,346	0,333	0,115	0,087	0,074	0,234
A	4,74	2,500	0,220	0,188	0,082	0,103	0,065	0,052	0,265
E	4,94	2,500	0,255	0,279	0,121	0,134	0,093	0,048	0,193
EB	5,91	1,583	0,218	0,275	0,065	0,135	0,205	0,134	0,368
B	6,17	0,667	0,415	0,446	0,026	0,338	0,089	0,086	0,864

кремния и алюминия из нижней части профиля, при этом соотношение этих элементов в растворе подзола постоянно по всему профилю, а в подзолистой почве – дифференцировано и резко увеличивается в горизонте В, свидетельствуя о более интенсивном выносе из него кремния и удерживании алюминия.

Отражение региональных и литологических особенностей на составе жидкой фазы *бурых лесных* почв восточного Сихоте-Алиня демонстрируют данные таблиц 12-15 ( по: Елпатьевский, 1993).

Региональный фактор обуславливает кальциевый химизм биологического круговорота и ферриаллитный тип выветривания, что отражается в концентрациях и соотношениях ионов в составе почвенных вод вне зависимости от характера пород и местоположения разреза. Влияние локального экзогенного фактора (близость моря) проявляется в повышении концентраций  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Na}^+$  (табл.13,14), тогда как литогенный фактор (присутствие сульфидов, являющихся акцессорными минералами в гранитоидах) обуславливает специфику, выражающуюся в увеличении кислотности, концентраций  $\text{SO}_4^{2-}$ , Fe, Al, Mn и Сорг в растворах (особенно в нижней части профиля (табл. 14)). В почвах, развитых на карбонатной породе (табл. 15), влияние литогенного фактора проявляется также в основном в нижней части профиля: почвенные растворы характеризуются близкими к нейтральным значениями pH, при переходе к гор. ВС реакция становится слабощелочной, увеличивается содержание  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{HCO}_3^-$ . Концентрации железа и Al напротив, понижены. Повышенная концентрация сульфатов обусловлена полиметаллической сульфидной минерализацией.

Состав почвенных растворов серых лесных почв близок к растворам бурых лесных почв. Сравнительное изучение (Грати, 1977) лизиметрических вод и почвенных растворов, вытесненных спиртом, показало, что лизиметрические воды из двух типов почв различаются статистически значимо по содержанию железа и алюминия; кремния (выше в серых лесных) и бикарбонат-ионов (выше в бурых лесных).

Таблица 12. Химический состав (ммоль/л) лизиметрических растворов бурых лесных почв на элювии кварцевых порфиров

Гор., глуб	A1, 10см	Bm, 45см	BC, 75см
pH	5,54	5,42	5,82
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,167	0,120	0,246
Cl <sup>-</sup>	0,104	0,141	0,166
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,094	0,083	0,099
Ca <sup>2+</sup>	0,260	0,125	0,113
Mg <sup>2+</sup>	0,092	0,071	0,138
Na <sup>+</sup>	0,109	0,191	0,217
K <sup>+</sup>	0,077	0,018	0,049
Fe	0,003	0,002	0,002
Al	0,007	0,003	0,002
Mn	0,002	0,001	0,001
Si	0,071	0,104	0,121
Сорг	4,992	0,500	0,608

Остальные показатели (pH, общая кислотность, содержание Ca, K и Mg) с учетом варьирования не различаются. Значения pH варьируют в интервале 6,9-7,5, общая кислотность составляет 0,14-0,36 ммоль экв/л, суммарное содержание Ca и Mg – 1,45-1,55, K – сотые доли ммоль экв/л. Воды содержат 3-5 ммоль экв кремнекислоты и 0,5-0,7 ммоль экв/л бикарбонатов. Почвенные растворы различаются достоверно только по pH: 6,6 и 7,5 (серая и бурая лесная, соответственно); при этом концентрация всех элементов в 3-7 раз выше по сравнению с лизиметрическими водами.

Таблица 13. Химический состав (ммоль/л) лизиметрических растворов бурых лесных почв на вторичных кварцитах

Гор., глуб	A0, 5см	A1B, 15см	BC, 75 см
pH	5,16	5,71	5,16
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,228	0,184	0,061
Cl <sup>-</sup>	0,346	0,462	0,459
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,093	0,086	0,067
Ca <sup>2+</sup>	0,185	0,175	0,075
Mg <sup>2+</sup>	0,138	0,117	0,104
Na <sup>+</sup>	0,300	0,417	0,383
K <sup>+</sup>	0,103	0,044	0,033
Fe	0,003	0,001	0,001
Al	0,005	0,003	0,006
Mn	0,001	0,001	0,001
Si	0,043	0,054	0,054
Сорг	1,817	0,792	0,892

Таблица 14. Химический состав (ммоль/л) лизиметрических растворов бурых лесных почв на гранодиоритах (гранитах)

Компонент	Горизонт, глубина		
	A0, 2см	A1, 30см	BC, 97см
pH	5,70	4,17	4,01
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,152	0,009	нет
Cl <sup>-</sup>	0,642	0,715	0,408
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,145	0,273	0,503
Ca <sup>2+</sup>	0,163	0,075	0,230
Mg <sup>2+</sup>	0,167	0,213	0,071
Na <sup>+</sup>	0,478	0,770	0,561
K <sup>+</sup>	0,177	0,033	0,067
Fe	0,006	0,002	0,005
Al	0,011	0,002	0,008
Mn	0,001	0,001	0,001
Si	0,039	0,086	0,114
Сорг	2,775	1,917	1,433

Таблица 15. Химический состав (ммоль/л) лизиметрических растворов бурых лесных почв на элювии карбонатных пород

Компонент	Горизонт, глубина		
	A0, 3см	A1, 16см	BC, 70см
pH	6,53	6,24	7,3
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,303	0,143	0,795
Cl <sup>-</sup>	0,158	0,101	0,138
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,239	0,201	0,220
Ca <sup>2+</sup>	0,243	0,138	0,653
Mg <sup>2+</sup>	0,113	0,092	0,121
Na <sup>+</sup>	0,109	0,100	0,104
K <sup>+</sup>	0,105	0,033	0,069
Fe	0,003	0,002	0,002
Al	0,005	0,003	0,001
Mn	0,001	0,001	0,002
Si	0,054	0,057	0,054
Сорг	2,150	0,900	0,592

Почвенный раствор чернозема обыкновенного (получен вытеснением этиловым спиртом) характеризуется слабощелочной реакцией, бикарбонатно-кальциевым составом, наибольшей концентрацией всех биогенных компонентов в верхнем слое почвы (табл. 16). Общая концентрация раствора, содержание растворенных органических веществ, бикарбонат-ионов, ионов К и Cl вниз по профилю снижается, а SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - увеличивается.

Таблица 16. Состав почвенного раствора (ммоль/л) чернозема обыкновенного ( по: В.В. Волковой, 1975)

Гори зонт, глина, см	Сумма ионов, г/л	pH	Сорг	HC O <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	Cl	Ca	Mg	Na	K
А дерн 0-10	1,09	8,1	190	8,05	0,725	2,06	4,24	1,58	0,29	0,86
А 10-20	0,90	8,2	180	5,61	0,765	1,34	3,47	1,20	0,31	0,1
А 40-50	0,63	8,2	91	4,69	1,14	1,15	2,87	1,05	0,22	0,04

В почвах, формирующихся в сухом субтропическом климате, особенно с участием процессов засоления, характерными особенностями раствора являются высокие концентрации анионов – особенно хлоридов и сульфатов, а также катионов щелочных и щелочноземельных элементов (табл. 17, 18). По сравнению со степными почвами они возрастают на порядок, в растворе часто присутствуют карбонат-ионы.

Таблица 17. Состав почвенного раствора типичного ксерофлюента Центральной Испании (ммоль/л) (по: Roman, Caballero,Bustos, 2002)

pH	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
8,20	10,15	6,74	15,52	0,63	10,72	13,56	0,14	3,12

Таблица 18. Состав почвенного раствора (ммоль/л) поверхностного горизонта гажевого солончака (по: Минашина, 2005)

pH	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
-	18,00	13,50	34,00	2,55	41,00	2,90

Состав жидкой фазы почв влажных субтропиков (табл. 19) составляет полную противоположность растворам ксероморфных почв. Так, лизиметрические растворы красноземов, формирующихся в условиях высокой влажности, промывного режима и хорошего дренажа (почва развита на сильно выветрелом галечнике), отражают процесс интенсивного выветривания алюмосиликатов, отсутствие солей, ненасыщенность почвенного поглощающего комплекса основаниями, то есть имеют черты, характерные для лесных кислых почв. По ряду свойств растворы близки к подзолистым почвам. Лизиметрические воды характеризуются слабокислой реакцией, интенсивной миграцией Si, Al, Ca и Mg. Вынос кремния примерно в 2 раза превышает вынос Al. Отличие от северных лесных почв проявляется в очень слабой миграции Fe (часто обнаруживается в следовых количествах) по крайней мере, в ионной форме (не исключена миграция в виде органо-минеральных соединений коллоидного характера). Растворы красноземов также содержат меньше водорастворимых органических соединений

Таблица 19. Состав лизиметрических вод краснозема типичного (ммоль/л) (составлено по: М.К.Дараселия, 1974)

Гор-т	Si	Al	Fe	Ca	Mg	K	SO <sub>4</sub>	Cl	pH	Сорг
A	0,10,	0,05	0,001	0,23	0,18	0,09	0,28	0,31	6,0	1,49
AB	0,09,	0,05	0,001	0,21	0,13	0,20	0,19	0,25	6,1	0,53

Таблица 20. Состав почвенных растворов поверхностных горизонтов почв зонально-генетического ряда

Почва	Гор-т	Источник (доп. лит.)	pH	ммоль/л											Si	Сорг	
				HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Fe	Al					
Тундровая	АО+А	[15]	6,22	1,21	-	-	0,58	0,41	-	-	-	-	-	-	-	0,07	-
Подзол	А0	[3]	3,50	-	0,19	0,15	0,06	0,03	0,08	0,07	-	-	-	-	0,028	-	6,00
Подзол	А0	[35]	4,27	-	-	-	0,14	0,04	0,06	0,07	-	-	-	0,040	0,042	0,12	2,50
Подзолистая	АЕ	[10]	3,63	-	-	-	0,09	0,03	0,11	0,54	-	-	-	0,005	-	-	-
Бурозем	А	[22]	5,54	0,17	0,10	0,09	0,26	0,09	0,11	0,08	0,003	0,007	0,07	0,07	0,07	0,07	4,99
	А0		5,16	0,23	0,35	0,09	0,19	0,14	0,30	0,10	0,003	0,005	0,04	0,04	0,04	1,82	
	А0		5,70	0,15	0,64	0,14	0,16	0,17	0,48	0,18	0,006	0,011	0,04	0,04	0,04	2,78	
	А0		6,53	0,30	0,16	0,24	0,24	0,11	0,11	0,11	0,003	0,005	0,05	0,05	0,05	2,15	
Бурая лесная	Адерн	[19]	7,49	-	-	-	1,03	-	-	0,32	-	-	-	-	-	-	-
Серая лесная	Адерн		6,63	-	-	-	0,67	-	-	0,21	-	-	-	-	-	-	-
Чернозем обыкновенный	А0	[17]	8,10	8,05	2,06	0,73	4,24	1,58	0,29	0,86	-	-	-	-	-	-	15,80
	А		8,20	5,61	1,34	0,77	3,47	1,20	0,31	0,10	-	-	-	-	-	-	15,00
Краснозем	А	[20]	6,0	-	0,31	0,28	0,23	0,18	-	0,09	0,001	0,045	0,10	0,10	0,10	1,50	-
Ксерофлюент	А+АВ	[И]	8,2	3,12	10,72	13,56	10,15	6,74	15,52	0,63	-	-	-	-	-	-	-
Солончак	А	[30]	-	2,90	2,55	41,0	18,0	13,50	34,0	-	-	-	-	-	-	-	-

Сравнительная картина изменения состава почвенных растворов в зонально-генетическом ряду почв представлена в табл. 20. С севера на юг четко прослеживается тенденция снижения кислотности почвенных растворов, в них нарастает концентрация щелочноземельных катионов, увеличивается роль гидрокарбонат-ионов. Содержание Al и Si максимально в растворах подзолов и краснозема, что свидетельствует о наиболее интенсивном внутрипочвенном выветривании силикатов в этих почвах. Растворы из почв наиболее засушливых районов отражают признаки засоления и карбонатности, что выражается в высоких концентрациях натрия, сульфат- и хлорид-, появлении карбонат-ионов. Хотя растворы из почв разных типов содержат одинаковый набор макрокомпонентов, между почвами, особенно формирующимися в контрастных климатических условиях, существуют количественные различия – концентрации ряда компонентов различаются на порядок и более. Наиболее существенная разница отмечается в составе почвенных растворов с кислой и щелочной реакцией. При этом различия pH сопровождаются (являются причиной) принципиально разным качественным составом почвенных растворов. Об этом позволяют судить результаты математического моделирования, основанные на использовании данных об аналитических концентрациях элементов в растворах, термодинамических баз данных и соответствующих компьютерных программ.

Состав почвенных растворов, концентрации и соотношения в нем различных соединений подвержены сезонному варьированию. Основные внешние факторы, оказывающие влияние на состав почвенных растворов это влажность, температура и связанная с ними активность микроорганизмов. Степень динамики зависит от типа почв и особенностей конкретных соединений элементов. Наиболее

динамичен состав растворов поверхностных горизонтов почв, в минеральных горизонтах колебания во времени выражены в меньшей степени. Вместе с тем, даже в растворах из наиболее биохимически активных поверхностных горизонтов варьирование содержания отдельных компонентов может быть разным. Так, показано (Караванова, Малинина, 2007) что уровни колебаний разных химических элементов (и их соединений) в почвенных растворах из подстилок и горизонтов E<sub>1h</sub> торфянисто-подзолистых почв существенно различаются. Концентрации Al, Si, Cорг варьируют незначительно. На протяжении наблюдений в течение 5 летних полевых сезонов коэффициенты варьирования содержания этих элементов не превышают 30%. Не очень значительно меняются (коэффициенты варьирования в основном в пределах 50%) концентрации Fe, Mn, Zn, В и некоторых других элементов. Большинство микроэлементов - Co, Mo, Ni, Sb, Pb и др. – характеризуются значительными колебаниями концентраций (даже в пределах суток), коэффициенты варьирования превышают 100%. Найденная группировка (по динамике колебаний концентраций) элементов сохраняется год от года вне зависимости от уровня влажности почвы. Что касается абсолютных концентраций элементов в почвенных растворах, было найдено, что в разные годы средние концентрации Fe, Ca, B, Co, As, Pb остаются на одинаковом уровне, вне зависимости от различий климатических условий; концентрации Si, Mg, Cорг, Ba повышены, а Al, Ni, Zn, Cu, Mn – понижены в более сухие и жаркие годы. Авторы также отмечают, что с учетом как временной, так и внутритиповой пространственной динамики, концентрации макроэлементов в почвенных растворах торфянисто-подзолистых почв в одно и то же время года поддерживаются на относительно постоянном уровне.

В табл. 21 приведены средние показатели состава лизиметрических вод из верхних горизонтов дерново-сильнопodzolistой почвы, которые были получены на основании 4-летних полевых наблюдений. Видно, что сезонная динамика показателей выражена не очень сильно, за исключением содержания железа и бикарбонат-ионов. Эти и другие литературные данные позволяют предполагать, что степень природной variability состава почвенных растворов ограничена рамками, типичными для отдельных почвенных типов, благодаря чему состав жидкой фазы четко отражает генетические особенности различных почвенных типов.

В условиях атмосферного промышленного загрязнения состав почвенных растворов оперативно отражает происходящие в почве изменения и позволяет диагностировать их на ранней стадии. В табл. 22 приведен состав почвенных растворов иллювиально-железистых подзолов Кольского полуострова, находящегося в зоне действия металлургического комбината (основные загрязняющие вещества Cu, Ni, S). Техногенная трансформация подзолов сопровождается уменьшением концентрации растворимых органических веществ, калия, резким возрастанием содержания тяжелых металлов, сульфатов. Значения pH немного возрастают в связи со снижением количества органических веществ и поступлением щелочной пыли, содержащей кальций и магний.

Таблица 21. Сезонная динамика состава (ммоль/л) лизиметрических вод дерново-сильнопodzолистой почвы (составлено по: Сотникова, 1970)

Сезон	pH	Сорг,	N	Ca	Mg	K	Na	Fe	Al	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>
Горизонт АО												
Весна	4,23	8,9	0,15	0,42	0,20	0,24	0,09	0,02	0,07	0,48	0,58	0,18
Лето	4,0	11,6	0,25	0,42	0,40	0,33	0,11	0,05	0,08	0,27	0,66	0,16
Осень	3,95	13,7	0,19	0,95	0,39	0,39	0,11	0,03	0,09	0,01	0,75	0,25
Зима	4,15	4,8	0,15	0,48	0,24	0,42	0,13	0,20	0,04	0,12	0,77	0,20
Горизонт А												
Весна	4,77	3,3	0,08	0,36	0,15	0,09	0,16	0,04	0,03	0,76	0,25	0,20
Лето	4,70	5,0	0,17	0,18	0,39	0,10	0,09	0,03	0,04	0,11	0,32	0,13
Осень	4,45	5,0	0,17	0,20	0,20	0,07	0,07	0,03	0,03	0,18	0,40	0,19
Зима	4,85	3,9	0,11	0,19	0,18	0,09	0,11	0,13	0,13	0,19	0,19	0,26

Таблица 22. Состав почвенных растворов (ммоль/л, Cu и Ni – мкмоль/л) горизонта O подзолов Кольского полуострова (составлено по: Кошчик и др., 2007)

pH	Сорг	Ca	Mg	K	Na	Al	Fe	Mn	Ni	Cu	SO <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub>	Cl
Условно фоновая почва													
3,5	150	0,23	0,10	0,24	0,20	0,05	0,008	0,016	1,8	0,81	0,20	0,33	0,25
Загрязненная почва													
4,1	61	0,47	0,47	0,09	0,19	0,018	0,002	0,003	54,2	10,0	1,22	0,08	0,02

## **5.2. Состояние химических элементов в почвенных растворах.**

### **5.2.1. Расчетный метод оценки форм соединений элементов в растворах**

Современные методы химического анализа позволяют измерять в растворах общую аналитическую концентрацию элементов, а также содержание свободных ионов некоторых элементов (при помощи ион-селективных электродов). Однако для большинства форм соединений элементов прямые аналитические определения невозможны. В то же время биодоступность и токсичность соединений химических элементов, в особенности, металлов, зависит от той химической формы, в которой они присутствуют в почвенном растворе. От формы соединения элемента зависит его химическая активность, особенности взаимодействия с твердой фазой; растворимость. Так, образование комплексов с катионом, входящим в состав труднорастворимого соединения, как правило, увеличивает его растворимость, поскольку уменьшение концентрации свободного (незакомплексованного) иона в растворе смещает равновесие реакции в сторону растворения осадка ( $a_{Kt}a_{An} < PR_{KtAn}$ , где  $a_{Kt}$  и  $a_{An}$  – активности катиона и аниона в растворе,  $PR$  – произведение растворимости труднорастворимого соединения  $KtAn$ ). С другой стороны, связывание катионов тяжелых металлов в комплексы препятствует их осаждению из раствора и усиливает токсикологическую опасность. Таким образом, информация о формах нахождения элементов в растворе необходима как для прогноза потребления химических элементов растениями, так и в целях мониторинга.

Как уже было сказано, расчеты форм соединений элемента базируются на термодинамических константах равновесия

разнообразных процессов, протекающих в растворах (эти константы содержатся в соответствующих базах данных, справочниках, литературе), а также на данных об общих аналитических концентрациях всех компонентов раствора. Наиболее распространенные программы (MINTEQA, GEOCHEM, SOILCHEM, WHAM и др.) различаются по объему баз данных, моделям расчета коэффициентов активности, способу и возможности учета ионообменных реакций и комплексообразования на поверхности твердой фазы, возможностям ввода давления газов и температур (табл. 23).

Алгоритм расчетов однотипен и предусматривает следующие этапы:

- 1) составление уравнений материального баланса (УМБ) для каждого компонента (металлов и лигандов) раствора,
- 2) расчет ионной силы раствора (первоначально, исходя из предположения, что общие концентрации всех ионов равны концентрации их свободных (незакомплексованных) форм) для последующего вычисления коэффициентов активности ионов.
- 3) запись уравнений реакций образования всех ионных форм, входящих в уравнения материального баланса (для всех металлов и лигандов), подбор соответствующих термодинамических констант равновесия  $\beta^T$  для этих реакций.
- 4) запись концентрации каждой ионной формы, входящей в УМБ, через концентрационные константы  $\beta^c$ ; при этом  $\beta^c$  выражены через табличные термодинамические константы  $\beta^T$  и коэффициенты активности ионов (для реакции  $M+L=ML$ ,  $\beta^c = \beta^T \cdot \gamma_M \cdot \gamma_L$ ).

Таблица 23. Характеристики некоторых программ расчета форм соединений элементов в растворах ( по Sposito, 1994)

Свойство (количество)	SOIL CHEM	MINTEQ	WATEQ4F
Химические элементы	47	31	32
Ионные формы	1853	373	245
Газы	3	3	2
Элементы переменной валентностью	11	8	7
Модель расчета коэффициентов активности	Дэвиса и специальны е модели	Дэвиса и специаль ные модели	специальные модели
Температура, °C	25	25	0-100

- 5) Новая запись уравнений материального баланса. Получение системы уравнений, содержащих в качестве переменных концентраций свободных форм металлов и концентраций лигандов.
- 6) Решение системы уравнений и получение концентрации свободных ионов. Расчет концентраций остальных ионных форм.
- 7) Полученные данные о составе раствора используются для нового расчета ионной силы и коэффициентов активностей ионов, и весь алгоритм расчета повторяется. Такое повторение продолжается до тех пор, пока состав раствора при  $i$ -той итерации перестает отличаться от состава, полученного при  $i-1$

итерации (или эта разница составляет ошибку, допускаемую целями исследователя).

Описанный алгоритм может быть пояснен на примере расчета состава соединений свинца в растворе, содержащем ионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  и фульват-ион ( $\text{Ful}^-$ ). Тогда общая концентрация свинца выразится через сумму концентраций всех его ионных форм следующим уравнением баланса:

$$C(\text{Pb}) = [\text{Pb}^{2+}] + [\text{PbOH}^+] + [\text{PbCl}^+] + [\text{PbSO}_4^0] + [\text{PbCO}_3^0] + [\text{PbFul}^+] \quad (56)$$

Концентрация каждого комплекса может быть выражена через концентрацию свободного иона свинца, иона лиганда, константу образования этого комплекса и коэффициенты активности:

$$[\text{PbOH}^+] = \beta^c_1 [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-] = \beta^T_1 \cdot \gamma_{\text{Pb}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{OH}^-} \cdot [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-] \quad (57)$$

$$[\text{PbCl}^+] = \beta^c_2 [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-] = \beta^T_2 \cdot \gamma_{\text{Pb}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-} \cdot [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-] \quad (58)$$

$$[\text{PbSO}_4^0] = \beta^c_3 [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = \beta^T_3 \cdot \gamma_{\text{Pb}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \quad (59)$$

$$[\text{PbCO}_3^0] = \beta^c_4 [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = \beta^T_4 \cdot \gamma_{\text{Pb}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] \quad (60)$$

$$[\text{PbFul}^+] = \beta^c_5 [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Ful}^-] = \beta^T_5 \cdot \gamma_{\text{Pb}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{Ful}^-} \cdot [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Ful}^-] \quad (61)$$

При отсутствии конкурирующих реакций по лигандам их концентрации равнозначны общим аналитическим концентрациям – (L). Тогда, комбинируя уравнения 57-61 и уравнение материального баланса, можно выразить общую концентрацию свинца следующим образом:

$$C(\text{Pb}) = [\text{Pb}^{2+}] \{ 1 + \beta^c_1 \cdot (\text{OH}^-) + \beta^c_2 \cdot (\text{Cl}^-) + \beta^c_3 \cdot (\text{SO}_4^{2-}) + \beta^c_4 \cdot (\text{CO}_3^{2-}) + \beta^c_5 \cdot (\text{Ful}^-) \} \quad (62)$$

где выражение в скобках соответствует  $1/\alpha_{\text{Pb}}$ . Рассчитав концентрацию свободного Pb, далее находят концентрации отдельных ионных форм.

Термодинамические расчеты позволяют установить, что состояние ряда элементов, главным образом, ионов металлов,

склонных к образованию комплексов, в растворах с разным рН, принципиально различно.

## **5.2.2. Состояние элементов в растворах кислых и щелочных почв**

В разделе 5.1. было показано, что концентрации и состав элементов в почвенных растворах сильно зависят от геохимической обстановки и типа почв. Для кислых почв характерно более высокое содержание железа и алюминия, марганца, анионов слабых органических кислот; для почв с нейтральной и щелочной реакцией – большие концентрации гидрокарбонат- и карбонат-ионов, катионов щелочных и щелочноземельных металлов. Естественно ожидать, что и формы соединений элементов также будут зависеть от типа почвы. Если в кислых почвах большая часть катионов металлов связана в комплексы с органическими анионами, то в засоленных и щелочных почвах преобладают неорганические комплексы - сульфатные, хлоридные, гидроксокомплексы. Аналогично, соединения углерода в кислых почвах представлены в основном анионами органических кислот (в том числе, фульвокислот), а в щелочных почвах - анионами угольной кислоты и растворенным углекислым газом. Так, в почве с  $pH=7,9$  молярные концентрации различных ионных форм кальция распределены так:  $Ca^{2+}$  (75%),  $CaSO_4^0$  (20%),  $CaHCO_3^+$  (1,7%),  $CaCl^+$  (1,3%),  $CaCO_3^0$  (0,8%),  $CaHPO_4^0$  (0,3%). Остальные формы, в том числе гидроксокомплексы и комплексы с органическими анионами составляют менее 0,1% от общего содержания кальция в растворе. Угольная кислота на 91% представлена гидрокарбонат- ионом, далее следует форма  $H_2CO_3^0$  (2,2%),  $NaHCO_3^0$  (0,98%),  $MgHCO_3^+$  (0,89%),

$\text{CO}_3^{2-}$  (0.69%),  $\text{MgCO}_3^0$  (0.23%). Остальные ионные формы (их более 25) составляют менее 0,1% (Спозито, 1984).

Спозито, Эссингтон и др. авторы приводят некоторые примеры состава почвенных растворов с различными значениями pH (табл. 24, 25). В кислых почвах металлы, способные к комплексообразованию (Mg, Al, Ca, Mn, Fe, тяжелые металлы), в большей степени связываются с органическими лигандами. В щелочных почвах значительная часть катионов склонна к образованию комплексов с гидрокарбонат- и карбонат-ионами.

Сравнительная картина состава кислых и щелочных растворов с учетом количественного соотношения различных ионных форм дана в табл. 24. В качестве входных данных использован стандартный одинаковый набор из 11 катионов (H, Ca, Mg, Na, K, Al, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) и 4-5 анионов ( $\text{SO}_4$ ,  $\text{CO}_3$ , Cl,  $\text{NO}_3$ , фульват). При этом следует принять во внимание, что взятые концентрации не отражают реальных различий в составе природных почвенных растворов. Так, при расчетах вообще не рассматривали концентрацию железа, содержание фульват-ионов в кислой почве было нехарактерно низким (из расчета 12 мг/л Сорг), а в щелочной – напротив, относительно высоким – 48 мг С/л. Содержание катионов щелочных и щелочноземельных металлов в щелочной почве было даже ниже, чем в кислой, что также маловероятно. Таким образом, полученное соотношение вряд ли можно считать типичным для реальных почвенных растворов.

Таблица 24. Типичные формы соединений химических элементов в растворах кислых и щелочных почв ( по: Спозито, 1994)

Элемент	Кислые почвы	Щелочные почвы
Na	$\text{Na}^+$	$\text{Na}^+$ , $\text{NaHCO}_3^0$ , $\text{NaSO}_4^-$
Mg	$\text{Mg}^{2+}$ , $\text{MgSO}_4^0$ , орг	$\text{Mg}^{2+}$ , $\text{MgSO}_4^0$ , $\text{MgCO}_3^0$
Al	Орг, $\text{AlF}^{2+}$ , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$	$\text{Al}(\text{OH})_4^-$ , орг
Si	$\text{Si}(\text{OH})_4^0$	$\text{Si}(\text{OH})_4^0$
K	$\text{K}^+$	$\text{K}^+$ , $\text{KSO}_4^-$
Ca	$\text{Ca}^{2+}$ , $\text{CaSO}_4^0$ , орг	$\text{Ca}^{2+}$ , $\text{CaSO}_4^0$ , $\text{CaHCO}_3^+$
Cr(III)	$\text{CrOH}^{2+}$	$\text{Cr}(\text{OH})_4^-$
Cr(VI)	$\text{CrO}_4^{2-}$	$\text{CrO}_4^{2-}$
Mn(II)	$\text{Mn}^{2+}$ , $\text{MnSO}_4^0$ , орг	$\text{Mn}^{2+}$ , $\text{MnSO}_4^0$ , $\text{MnHCO}_3^+$ , $\text{MnCO}_3^0$
Fe(II)	$\text{Fe}^{2+}$ , $\text{FeSO}_4^0$ , орг	$\text{FeCO}_3^0$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{FeHCO}_3^+$ , $\text{FeSO}_4^0$
Fe(III)	$\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ , $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ , орг	$\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ , орг
Ni	$\text{Ni}^{2+}$ , $\text{NiSO}_4^0$ , $\text{NiHCO}_3^+$ , орг	$\text{NiHCO}_3^+$ , $\text{NiCO}_3^0$ , $\text{Ni}^{2+}$
Cu	Орг, $\text{Cu}^{2+}$	$\text{CuCO}_3^0$ , орг, $\text{CuB}(\text{OH})_4^+$
Zn	$\text{Zn}^{2+}$ , $\text{ZnSO}_4^0$ , орг	$\text{ZnHCO}_3^+$ , $\text{ZnCO}_3^0$ , $\text{Zn}^{2+}$ , орг, $\text{ZnSO}_4^0$
Mo(VI)	$\text{H}_2\text{MoO}_4^0$ , $\text{HMoO}_4^-$	$\text{HMoO}_4^-$ , $\text{MoO}_4^{2-}$
Cd	$\text{Cd}^{2+}$ , $\text{CdSO}_4^0$ , $\text{CdCl}^+$	$\text{Cd}^{2+}$ , $\text{CdSO}_4^0$ , $\text{CdCl}^+$ , $\text{CdHCO}_3^+$
Pb	$\text{Pb}^{2+}$ , орг, $\text{PbSO}_4^0$ , $\text{PbHCO}_3^+$	$\text{PbHCO}_3^+$ , $\text{PbCO}_3^0$ , орг, $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ , $\text{PbOH}^+$

\*-орг – металло-органические комплексы

Учитывая трудоемкость термодинамических расчетов, а также тот факт, что дифференциация элемента по формам соединений наиболее характерна для ионов металлов и анионов слабых

органических кислот, чаще всего расчет форм соединений проводят в отношении тяжелых металлов при необходимости прогноза их поведения в окружающей среде. Такой расчет был проведен по программе WHAM (Bonito, 2005) для модельного раствора, где содержалось 20 мг Сорг /л, 150 мкг Си/л, 15 мкг Си/л; парциальное давление  $p\text{CO}_2=3,5 \cdot 10^{-4}$  атм,  $t= 25^{\circ}\text{C}$ , фоновая концентрация электролита моделировалась 0,001 М  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  и 0,01М  $\text{KCl}$  (соответствуют колебаниям ионной силы почвенных растворов). В таких условиях в диапазоне рН 5-7, наиболее типичном для большинства почвенных растворов, более 50% металлов представлено органическими ионными комплексами. На рис. 17 показана связь между концентрацией фульвокислот и общим содержанием железа в почвенном растворе и дренажных водах. Наиболее сильно она проявляется также в диапазоне рН 5-6. В присутствии ФК (10 и 100 мг/л) в растворе сохраняется на 1-2 порядка более высокая концентрация железа, так как наличие органических лигандов препятствует образованию гидроксокомплексов Fe и их последующему осаждению из раствора. Таким образом, присутствие органических анионов и образование устойчивых металл-органических комплексов например, с фульвокислотами) способствует сохранению подвижности металлов и увеличению растворимости их соединений в твердой фазе. Вместе с тем, связывание свободных ионов в комплексы снижает токсическое воздействие тяжелых металлов на растения и биоту.

Таблица 25. Типичные формы соединений макроэлементов в растворах кислых и щелочных почв (приведены формы, составляющие более 0,5% от общего содержания элемента в растворе, по Essington, 2004)

Элемент	Кислые почвы	Щелочные почвы
pH	5,97	7,80
Na	$\text{Na}^+$ (100%)	$\text{Na}^+$ (99,7) <sup>-</sup>
Mg	$\text{Mg}^{2+}$ (98,7), $\text{MgSO}_4^0$ (0,9%), орг (0,5%)	$\text{Mg}^{2+}$ (93,7%), $\text{MgSO}_4^0$ (2,8%), орг(2,4%), $\text{MgHCO}_3^+$ (0,8%)
Al	$\text{Al}(\text{OH})_2^+$ (62,8%), $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (13,6%), $\text{Al}(\text{OH})_3^0$ (10,7%), $\text{AlOH}^{2+}$ (10,9%), $\text{Al}^{3+}$ (1,8%)	$\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (98,8%), $\text{Al}(\text{OH})_3^0$ (1,2%)
K	$\text{K}^+$ (99,9%)	$\text{K}^+$ (99,8%)
Ca	$\text{Ca}^{2+}$ (97,5%), $\text{CaSO}_4^0$ (1,1%), орг (1,5%)	$\text{Ca}^{2+}$ (88,5%), Орг (7,1%), $\text{CaSO}_4^0$ (3,3%), $\text{CaHCO}_3^+$ (1%)

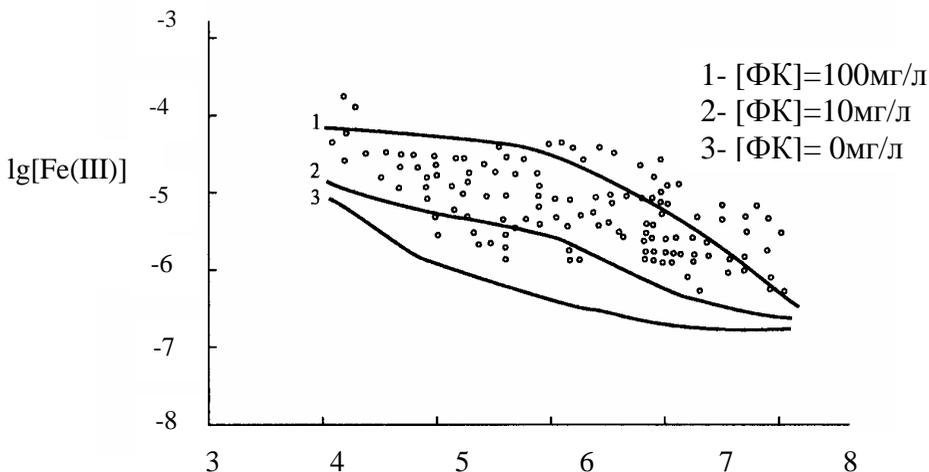


Рис. 17. Зависимость концентрации Fe(III) в растворе от pH при разном содержании ФК (по: Мотузова, 1999)

### **5.3. Влияние почвенных растворов на состав поверхностных и грунтовых вод**

По высказыванию В.И. Вернадского "... почвенные растворы бассейна реки определяют основную составную часть солевого состава речной воды ..." . Роль почвы как фактора формирования химического состава стока неоднократно подчеркивалась Б.Б. Польшовым, отмечавшим, что "... питание рек минеральными элементами находится в прямой зависимости от процессов образования, развития и режима почв ...". В гидрохимии и гидрогеохимии инфильтрация атмосферных осадков через почву рассматривается как этап "биогенной метаморфизации" природных вод.

В современном понимании геохимический ландшафт — это "парагенетическая ассоциация сопряженных элементарных ландшафтов, связанных между собой миграцией элементов" (Перельман, 1975). Миграция вещества между компонентами ландшафта происходит, в том числе, и в составе почвенных растворов – той их части, которая относится к гравитационной влаге.

В зависимости от сезона и особенностей конкретных территорий (инфильтрационных особенностей почв, рельефа, количества осадков и других) соотношение поверхностного, внутрипочвенного (латерального) и вертикального стока различно. Для лесных почв характерно наличие водоупора на границе между подстилкой и подстилающими ее минеральными горизонтами, и основная часть стока (более 50%) в этих условиях представлена именно растворами, насыщающими подстилку. Поэтому с точки зрения формирования состава вод может представлять интерес как состав почвенных растворов верхних почвенных горизонтов, так и растворов, непосредственно питающих грунтовые воды. Эти растворы

могут различаться довольно существенно. В таблице 26 приведен состав лизиметрических растворов, стекающих из под горизонта подстилки и горизонта ВС

Таблица 26. Состав лизиметрических растворов (ммоль/л) из-под горизонтов подстилки и гор. ВС дерново-палево-подзолистой почвы (составлено по: Ведрова, Корсунов, 1985)

Горизонт	C	Ca	Mg	Fe	Al	Si
A0	11,2	2,71	1,21	0,03	0,23	0,96
BC	0,6	0,37	0,18	0,18	0,59	1,83
BC/A0, %	5	15	15	629	257	191

дерново-подзолистой почвы. Видно, что железо, алюминий и кремний интенсивно выносятся из минеральных горизонтов почвенного профиля, обогащают грунтовые воды. Воды из-под подстилки, напротив, содержат высокие концентрации Ca, Mg и органического вещества.

Сопоставление выноса элементов с боковым и вертикальным стоками позволяет установить роль почвенных горизонтов в поступлении элементов в поверхностные и грунтовые воды. В табл. 29 приведены данные о выносе (и аккумуляции) элементов в составе лизиметрических вод из горизонтов дерново-слабоподзолистых почв малого водосбора Таежный Лог (Валдай). В рассматриваемом случае кремний, магний, гидрокарбонат-ион и кальций выносятся преимущественно с боковым стоком, тогда как для нитратов и отчасти железа характерен вертикальный вынос.

Таблица 29. Вынос элементов и их соединений с и внутренним стоком (кг/га/год) из дерново-подзолистых почв (по: Шитикова, 1986)

Сток	HCO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub>	Ca	Mg	Na	K	P	Si	Fe	Copr
Вертикальный	24,6	59,8	36,9	0,2	11,5	4,3	8,7	8,7	0,59	2,7	2,22	12,3
Лагеральный	70,8	57,3	4,1	0,7	45,3	11,4	6,5	6,5	0,54	6,6	1,41	14,5

## **Использованная литература**

### *Основная литература:*

1. Кауричев И.С. Почвоведение. М. Агропромиздат. 1989. 719с.
2. Орлов Д.С. Химия почв. М. МГУ, 1992. 400с.
3. Орлов Д.С. Химия почв. М. МГУ 1985. 376 с.
4. Спозито Г. Термодинамика почвенных растворов. Л. Гидрометеоиздат.1984. 240 с.
5. Ушакова Н.Н. Курс аналитической химии. М. МГУ. 1984. 350 с.
6. Bonito D. M. Trace Elements in Soil Pore Water: A Comparison of Sampling Methods. PhD thesis, University of Nottingham. 2005. 299 p.
7. Essington M.E. Soil and water Chemistry. An integrative approach. CRC press. Boca Raton. London. NY. Washington. 2004. 534 p.
8. Mulder J., Cresser M.S. Soil and soil solution chemistry. In book: Biogeochemistry of small catchments: a tool for environmental research (ed. B. Moldan, J. Cerny). SCOPE. John Willey & Sons Ltd. 1994. pp. 107-131
9. Sposito G. Chemical Equilibria and kinetics in soils. Oxford University Press. NY. Oxford. 1994. 264 p

### *Дополнительная литература:*

1. Adams, F., Burmester, C., Hue, N.V., and Long, F.L. Comparison of column-displacement and centrifuge methods for obtaining soil solution// Soil Science of America Journal, 1980. v.44, pp.733-735
2. Berggren D. Species of Al, Cd and Cu in forest soil solutions: analytical methods, mobilization mechanisms, and toxicity to plants. Ph D. Dissertation. Lund. Sweden. 1990. 108 p.
3. David M.B., Lawrence G.B. Soil and soil solution chemistry under red spruce stands across the northern United States// Soil Science. 1996. v.161. N5. pp.314-328

4. De Vries W., Reinds G.J., Deelstra H.D. Klap J.M., Vel E.M. Intensive Monitoring of Forest Ecosystems in Europe. 1999. Technical Report. EC-UN/ECE, Brussels, Geneva, 160 p.
5. Fotovat A., Naidu R. Changes in composition of soil aqueous phase influence chemistry of indigenous heavy metals in alkaline sodic and acidic soils. *Geoderma*. 1998. V84. p 213-234
6. Gallet C., Keller C. Phenolic composition of soil solutions: comparative study of lysimeter and centrifuge waters// *Soil biology and biochemistry*. 1999. v.31. pp.1151-1160
7. Giesler, R., Lundstrom, U.S., and Grip, H. Comparison of soil solution chemistry assessment using zero- tension lysimeters or centrifugation// *European Journal of Soil Science*, 1996, v. 47(3), pp. 395-405.
8. Harter R. D., R. Naidu. An Assessment of Environmental and Solution Parameter Impact on Trace-Metal Sorption by Soils // *Soil Science Society of America Journal*, 2001, v.65, n.3, pp. 597-912
9. Marques R, Ranger J, Gelhaye D, Pollier B, Ponette Q, Goedert O. Comparison of chemical composition of soil solutions collected by zero-tension plate lysimeters with those from ceramic-cup lysimeters in a forest soil// *Europ. journal of soil science*, 1996, v.47, pp.407-417
10. Matschonat G., Vogt R. Equilibrium solution composition and exchange properties of disturbed and undisturbed soil samples from an acid forest soil// *Plant and soil*. 1996. v. 185. pp.171-179
11. Roman R., Caballero R., Bustos A. Variability of soil solution ions in fallowland fields in Central Spain// *Edafologia*, 2002. Vol. 9. N2, pp. 161-172

12. Strobel B.W. Influence of vegetation on low molecular weight carboxylic acids in soil solution – a review// *Geoderma*. v.99. 2001. pp.169-198
13. van Hees P.A.W., U.S. Lundstrom/ Equilibrium models of Al and Fe complexation with different organic acids in soil solution// *Geoderma*. 2000. V.94. p.201-221
14. Антипов-Каратаев И.Н., Филиппова В.Н., Полосина М.И. Почвенный раствор и растение// В сб. Физика, химия, биология и минералогия почв СССР. Докл. к VIII Межд. конгрессу почвоведов. М. Наука. 1964. стр.168-180
15. Богатырев Л.Г., Васильевская В.Д., Зайцева О.С. Функциональные и коррелятивные связи между некоторыми параметрами тундровых биогеоценозов Таймыра. В сб. Почвы и продуктивность растительных сообществ (ред. Ковда В.А.) М. МГУ. 1981. с. 120-131
16. Ведрова Э.Ф., Корсунов В.М. Состав лизиметрических вод в дерново-палево-подзолистых почвах Западной Сибири. *Почвоведение*, 1985, N 6, с. 49-54
17. Волкова В.В. Почвенные растворы черноземов обыкновенных Хомутовской степи Приазовья// В сб. Почвенно-биогеоценологические исследования в Приазовье. М. Наука. 1975. стр. 72-101.
18. Горбунов Н.И., Цюрупа И.Г. К вопросу о неравномерной концентрации раствора, выделенного из глинистых минералов и почв, *Почвоведение*, №3, 1947, стр. 166-171.
19. Грати В.П. Лесные почвы Молдавии и их рациональное использование. Штеница. Кишинев, 1977. 135 с.
20. Дараселия М.К. Динамика почвенных растворов красноземных почв Грузии. Тбилиси. Изд. Мецниереба. 1974. 220 с.

21. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Задачи и вопросы по аналитической химии. М. Мир. 2001. 267 с.
22. Елпатьевский П.В. Геохимия миграционных потоков в природных и природно-техногенных геосистемах. М.: Наука, 1993, 252 с.
23. Караванова Е.И., Малинина М.С. Пространственная и временная вариабельность элементного состава почвенных растворов торфянисто-подзолистых глееватых почв// Почвоведение. 2007. №8. С.927-936
24. Копчик Г.Н., Лукина Н.В., Смирнова И.Е. Влияние атмосферного промышленного загрязнения на состав почвенных растворов подзолов//Почвоведение, 2007, №2. С.1-13
25. Крюков П.А., Комарова Н.А. Исследование почв, илов и горных пород// Доклады VI Международному конгрессу почвоведов. II Комиссия. Химия почв. Москва. АН СССР. 1956. стр. 151-184
26. Кульский Л.А., Даль В.В., Ленчина Л.Г. Вода знакомая и загадочная». Издательство «Радянська школа». 1982. 52 с.
27. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л. Гидрометеиздат.1986. 270 с.
28. Максимович Г.А. Химическая география вод суши. М. Географгиз. 1955. 327 с.
29. Малинина М.С., Мотузова Г.В. Методы получения почвенных растворов при почвенно-химическом мониторинге. В сб: Физические и химические методы исследований почв. М. МГУ, 1994. стр. 101-130
30. Минашина Н.Г. Зависимость содержания и состава солей в почвенном растворе от влажности гипсоносной почвы// Почвоведение. №7. 2005.С.815-823

31. Мотузова Г.В. Соединения микроэлементов в почвах. Эдиториал УРСС. М. 1999. 168 с.
32. Писаренко А.П., Поспелова К.А., Яковлев А.Г. Курс коллоидной химии. М.: Высшая школа, 1964. 247 стр.
33. Полтораки О.М. Термодинамика в физической химии. М.: Высшая школа, 1991. 318 с.
34. Понизовский А.А., Пинский Д.Л., Воробьева Л.А. Химические процессы и равновесия в почвах. М. МГУ. 1986. 102 с.
35. Пономарева В.В., Сотникова Н.П. Закономерности процессов миграции и аккумуляции элементов в подзолистых почвах. В сб.: Биогеохимические процессы в подзолистых почвах. Л. Наука. 1972. 345 с.
36. Регуляторная роль почвы в функционировании таежных экосистем /под ред. Г.В. Добровольского/ М.: Наука, 2002. 363 с.
37. Самойлова Е.М., Дёмкин В.А. О составе различных фракций почвенного раствора // Почвоведение, 1976, №11, стр. 24-27
38. Смагин А. В. Теория и методы оценки физического состояния почв//Почвоведение, №3, 2003,стр.328-341
39. Смагин А.В. Газовая фаза почв. М.: Изд-во Московского Университета. 1999. 200 стр.
40. Снакин В.В. Анализ состава водной фазы почв. М.: Наука, 1989, 118 с.
41. Соколова Т.А., Толпешта И.И., Трофимов С.Я. Почвенная кислотность. Кислотно-основная буферность почв. Соединения алюминия в твердой фазе почвы и почвенном растворе. Тула: Гриф и К. 2007. 96 с.
42. Сотникова Н.С. Сезонная динамика состава лизиметрических и ручьевых вод в подзолистых почвах под хвойными лесами// Почвоведение, 1970, №10, с.31-43

43. Трофимов А.В. К познанию невыделенной части почвенного раствора - отрицательная адсорбция почвой. НАЖ, 1925, №10, с.613-628.
44. Шитикова Т.Е. Состав лизиметрических вод дерново-подзолистых почв// Почвоведение, 1986, N 4, с. 27-38

Учебное издание

Трофимов Сергей Яковлевич, Караванова Елизавета Ильинична

**Жидкая фаза почв**

Учебное пособие

Подписано в печать

Формат 60х90/16

Уч.-изд. л 6,7

Тираж 100 экз

Издательство М: Университетская книга