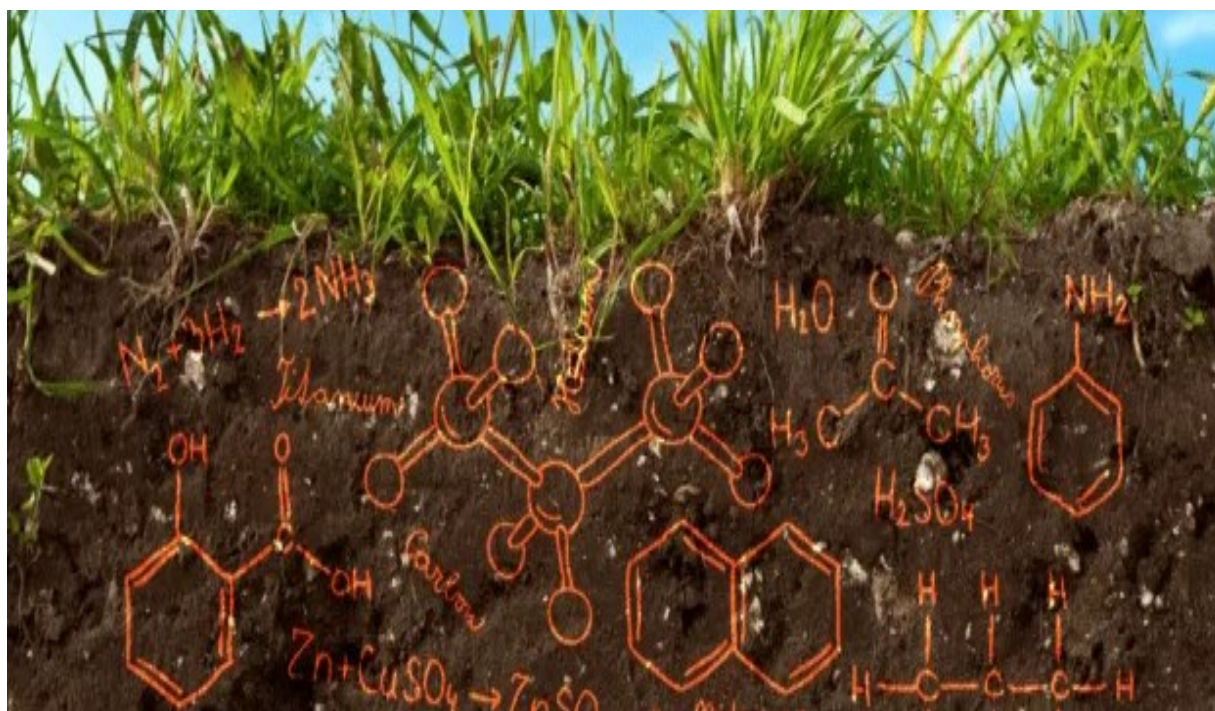


Владимирский государственный университет

ХИМИЯ ПОЧВ

Учебно-практическое пособие



Владимир 2025

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Владимирский государственный университет
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»

ХИМИЯ ПОЧВ

Учебно-практическое пособие

Электронное издание



Владимир 2025

ISBN 978-5-9984-2056-6

© Шентерова Е. М., 2025

УДК 631
ББК 40.3

Автор-составитель Е. М. Шентерова

Рецензенты:

Доктор сельскохозяйственных наук, профессор
профессор кафедры земледелия и методики опытного дела
Российского государственного аграрного университета – МСХА
имени К. А. Тимирязева
О. А. Савоськина

Кандидат биологических наук, доцент
доцент кафедры биологии и экологии
Владимирского государственного университета
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых
Н. В. Чугай

Химия почв [Электронный ресурс] : учеб.-практ. пособие / авт.-сост. Е. М. Шентерова ; Владим. гос. ун-т им. А. Г. и Н. Г. Столетовых. – Владимир : Изд-во ВлГУ, 2025. – 219 с. – ISBN 978-5-9984-2056-6. – Электрон. дан. (3,74 Мб). – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – Систем. требования: Intel от 1,3 ГГц ; Windows XP/7/8/10 ; Adobe Reader ; дисковод CD-ROM. – Загл. с титул. экрана.

Описаны химические свойства почвы, ее элементный и фазовый состав, а также законы формирования кислотности, щелочности и окислительно-восстановительных режимов. Проанализированы показатели химического состава и окраски почв. Рассмотрены проблемы охраны почв от химического загрязнения.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлениям подготовки 06.04.02 – Почвоведение, 35.03.03 – Агрохимия и агропочвоведение.

Рекомендовано для формирования профессиональных компетенций в соответствии с ФГОС ВО.

Табл. 12. Ил. 17. Библиогр.: 47 назв.

ISBN 978-5-9984-2056-6

© Шентерова Е. М., 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
Глава 1. ИСТОРИЯ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ХИМИИ ПОЧВ	7
<i>Контрольные вопросы</i>	49
Глава 2. ЭЛЕМЕНТНЫЙ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОЧВ	51
2.1. Особенности элементного состава почв и способы его выражения	52
2.2. Молярные отношения элементов	55
2.3. Фазовый состав почвы	56
2.4. Живая часть (фаза) почвы	59
2.5. Биологическая активность почвы	67
2.6. Газовая фаза	70
<i>Контрольные вопросы</i>	74
Глава 3. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ОКРАСКА ПОЧВ	76
<i>Контрольные вопросы</i>	80
Глава 4. СОЕДИНЕНИЯ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВАХ	82
<i>Контрольные вопросы</i>	84
Глава 5. ПОЧВЕННЫЕ РАСТВОРЫ	85
5.1. Концентрация и активность ионов и солей в почвенных растворах	87
5.2. Молярная концентрация электролита	89
5.3. Буферная способность почвы	92
5.4. Методы определения активности	93
<i>Контрольные вопросы</i>	94
Глава 6. ТВЕРДАЯ ФАЗА ПОЧВЫ	95
<i>Контрольные вопросы</i>	105
Глава 7. ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО ПОЧВЫ	106
7.1. Гумусообразование и влияние факторов почвообразования на его скорость и характер	108

7.2. Состав и свойства гумусовых соединений	111
7.3. Роль гумуса в почвообразовании, плодородии и пути регулирувания гумусного состояния почв	117
<i>Контрольные вопросы</i>	122
 Глава 8. АЗОТ, ФОСФОР, СЕРА В ПОЧВООБРАЗОВАНИИ	123
8.1. Соединения азота.....	125
8.2. Соединения фосфора.....	135
8.3. Фосфатный потенциал и потенциальная буферная способность почв по отношению к фосфатам.....	139
8.4. Соединения серы	140
<i>Контрольные вопросы</i>	145
 Глава 9. МАРГАНЕЦ И ЖЕЛЕЗО В ПОЧВАХ	146
9.1. Групповой состав соединений железа.....	150
9.2. Трансформация и подвижность соединений железа	152
9.3. Соединения марганца.....	156
<i>Контрольные вопросы</i>	158
 Глава 10. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ И ПРОЦЕССЫ В ПОЧВАХ	159
10.1. Окислительно-восстановительный потенциал почвы	160
10.2. Потенциалопределяющие системы в почвах	163
10.3. Окислительное состояние главнейших типов почв.....	163
10.4. Типы окислительно-восстановительных режимов	165
10.5. Влияние окислительно-восстановительных процессов на химическое состояние почв	168
<i>Контрольные вопросы</i>	172
 Глава 11. ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВЕ	173
11.1. Химическое загрязнение почв.....	173
11.2. Редкие щелочные элементы	176
11.3. Подгруппа цинка	176
11.4. Бор и другие элементы III группы.....	177
11.5. Свинец.....	177
11.6. Некоторые элементы V группы	178
11.7. Селен и молибден	178

11.8. Галогены	179
<i>Контрольные вопросы</i>	186
 ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ ПО КУРСУ	187
<i>Практическая работа № 1. ПОДГОТОВКА ПОЧВЕННЫХ ПРОБ</i> <i>К АНАЛИЗУ</i>	190
<i>Практическая работа № 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ</i> <i>ГИГРОСКОПИЧЕСКОЙ ВЛАГИ</i>	192
<i>Практическая работа № 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕРИ</i> <i>ПРИ ПРОКАЛИВАНИИ</i>	194
<i>Практическая работа № 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОСТИ</i> <i>ИОНОВ H^+ (PH) ВОДНЫХ ВЫТЯЖЕК ИЗ ПОЧВ</i> <i>СТЕКЛЯННЫМ ЭЛЕКТРОДОМ. ОЦЕНКА СУСПЕНЗИОННОГО</i> <i>ЭФФЕКТА</i>	196
<i>Практическая работа № 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ</i> <i>ОБМЕННОГО АММОНИЯ ПО МЕТОДУ ЦИНАО</i>	197
<i>Практическая работа № 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ</i> <i>НИТРАТОВ В ПОЧВЕ С ПОМОЩЬЮ ИОНОСЕЛЕКТИВНОГО</i> <i>ЭЛЕКТРОДА</i>	199
<i>Практическая работа № 7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНОЙ</i> <i>СЕРЫ ПО МЕТОДУ ЦИНАО (ГОСТ 26490-85)</i>	200
<i>Практическая работа № 8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНЫХ</i> <i>ФОРМ ФОСФОРА ПО КИРСАНОВУ В МОДИФИКАЦИИ</i> <i>ЦИНАО (ГОСТ 26207)</i>	202
<i>Практическая работа № 9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ</i> <i>МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВЕ</i>	205
<i>Практическая работа № 10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ</i> <i>ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВЕ</i>	209
<i>Практическая работа № 11. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ</i> <i>ВАЛОВЫХ ФОРМ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВЕ</i>	210
 ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	212
 СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	213
 ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ	216

ВВЕДЕНИЕ

Химия почв – раздел почвоведения, комплексная научная дисциплина, посвящённая изучению химических основ почвообразования и плодородия почв. Объектом исследования является почва как особое биокосное тело, её отдельные фазы (твёрдая, жидкая и газообразная) и компоненты. Химия почв занимается изучением химического состава, строения и свойств почв, природы и механизмов химических процессов и реакций, протекающих в почве и при её взаимодействии с окружающей средой.

Как самостоятельное научное направление химия почв окончательно сформировалась лишь к концу XX века, основы же ее были заложены в далеком прошлом. Первичные знания о химических свойствах почв связаны с успешным опреснением соленой морской воды в Древнем Египте, мелиорацией засоленных почв в Ассирии, Вавилоне и Шумере, с развитием земледелия в Древней Греции и Древнем Риме. Но настоящий прорыв в становлении химии почв произошел во время эпохи Возрождения, т. е. в период становления химии как фундаментальной научной дисциплины. Великий шведский химик Й.Я. Берцелиус в своем «Учебнике химии» (1839) отводит большой раздел изучению химии гумусовых веществ [18].

Помимо этого, изучение компонентов почвенного тела связано с именами таких ученых, как Ф. Ахард, И. Валериус, Дж.Т. Уэй, Я.-М. Бомеллен, Ю. Либих. Среди отечественных ученых необходимо отметить вклад М.И. Афониной, В.В. Докучаева, Д.И. Менделеева, В.А. Чернова, К.К. Гедройца, А.Н. Сабанина, Е.Н. Гапона, И.Н. Антипова, Каратаева, Н.П. Ремезова, Е.И. Аринушкиной, С.В. Зонна, И.В. Тюрина, М.М. Кононовой, В.В. Пономаревой, Л.Н. Александровой и многих других [17].

В настоящее время химия почв представляет собой самостоятельную научную дисциплину, включающую в себя следующие разделы: химия почвенных процессов, химия почвенной массы, аналитическая химия почв и химические основы почвенного плодородия.

Глава 1. ИСТОРИЯ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ХИМИИ ПОЧВ

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

В современной химии почв можно выделить четыре главных направления: учение о почвенной массе, химия почвообразовательных процессов, химические основы плодородия и аналитическая химия почв [47].

Знакомство с историей науки позволяет понять диалектику ее развития, оценить причины успехов и неудач, выявить движущие силы, связь науки с развитием общества в целом. Изучение прошлого необходимо для понимания настоящего. Как отмечал В.И. Вернадский, именно в старом таятся и подготавливаются элементы нового, часто проявляющиеся сразу и внезапно. Ближайшую и дальние перспективы развития науки легче увидеть и, следовательно, легче правильно планировать научные исследования, когда известны закономерности, определявшие движение науки в прошлом; сколько ошибок и ненужных повторений можно было бы избежать, опираясь на опыт предыдущих поколений ученых [24].

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

Согласно определению, предметом изучения химии почв является особое естественно-историческое тело – почва. Химия почв, как и

почвоведение в целом, использует сравнительно-географический и профильно-генетический методы, но не располагает особыми методами, позволяющими качественно отграничить химию почв от других разделов почвоведения. Разработаны методы и показатели, характеризующие специфические свойства почв. К их числу можно отнести показатели поглотительной способности почв, групповой состав гумуса, профильное распределение элементов, распределение элементов по группам подвижности и доступности растениям, нитрификационная способность почв, но все же эти методы не выводят химию почв за рамки почвоведения.

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

Химию почв можно подразделить на четыре главных направления: химия почвенной массы, химия почвенных процессов, химические основы почвенного плодородия, аналитическая химия почв [2].

В каждом из перечисленных направлений можно выделить ряд подразделов; иногда химию почв сводят к первому (химия почвенной массы) и четвертому из указанных разделов (аналитическая химия почв). Это неоправданно сужает химию почв и даже отвлекает внимание от ее главных задач – химии почвообразования и химических основ плодородия. Аналитическая химия почв поставлена в этом перечне на последнее место не случайно. Несмотря на исключительную важность методов, без которых невозможно решение проблем и задач первых трех направлений, аналитическая химия выполняет служебную роль, давая исследователю средства и инструменты для решения основных вопросов. И хотя методическая работа предшествует, собственно, эксперименту, не следует забывать, что метод должен подбираться и разрабатываться применительно к задачам исследования [31].

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

К настоящему времени накоплен обширный фактический материал, полученный преимущественно почвоведомы генетического и географического направлений. Хорошо известен средний элементный состав почв, состав различных генетических горизонтов, закономерности изменения элементного состава по профилю главнейших типов почв СССР, причем эти сведения касаются не только традиционных макроэлементов <Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, P, S, Cl, C, N), но и большого набора микроэлементов; в поле зрения почвоведов постоянно находится не менее 25 микроэлементов [47].

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

Методы идентификации разработаны для ряда почвенных компонентов: тонкодисперсных минералов, легкорастворимых солей, групп специфических гумусовых веществ, некоторых неспецифических органических соединений [3].

Идентификация индивидуальных соединений различных элементов - в нативных почвах возможна на основе изучения фазовых равновесий или стационарных состояний. Такие работы были выполнены на примере почвенных фосфатов, гидроокисей алюминия и железа, карбонатов и сульфатов. Но для большого числа активных в почвообразовании элементов пока преобладают общие фракционные характеристики, основанные на различиях в растворимости. Например, различают соединения железа силикатные, рыхло- или прочносвязанные в минералах, соединения несиликатные, включая сильно- и слабокристаллизованные, аморфно-свободные и аморфно-гумусово-желези-

стые. Такие классификации необходимы, но не могут заменить идентификации индивидуальных соединений. Разработка учения о вещественном (фазовом) составе почв — одна из главных задач химии почв.

В нашей стране и за рубежом все чаще появляются монографии, посвященные изучению отдельных элементов. Например, книга К. Е. Гинзбург «Фосфор основных типов почв СССР» (1981), монография С. В. Зонна «Железо в почвах» (1982). Систематическое изучение химии отдельных элементов в почвах составляет один из перспективных разделов химии почв. Это направление смыкается с проблемой фазовых равновесий, которая решается в настоящее время на основе принципов термодинамики; критерием равновесия в системе или направления процесса служит изменение свободной энергии Гиббса [15].

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

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

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

К числу важнейших показателей почвенного плодородия относится доступность элементов питания растениям и запасы доступных форм соединений [21].

Крупное направление химии почв – аналитическая химия почв. Особенность этого направления в том, что если в других разделах почвоведения методы исследования рассматриваются только как средство решения поставленных задач, то в химии почв они имеют и самостоя-

тельное значение. Поскольку задачи аналитической химии почв заключаются в разработке методов, то для этого необходима глубокая теоретическая проработка основ методов, поиски новых принципов. Поэтому аналитическая химия почв равноправна по своему положению и значению с другими направлениями химии почв.

К сожалению, полная история химии почв не написана, а основные этапы ее развития описаны ниже [1].

Накопление знаний о почве началось с того времени, когда человек перешел от сбора дикорастущих растений к выращиванию их на полях, к возделыванию почвы.

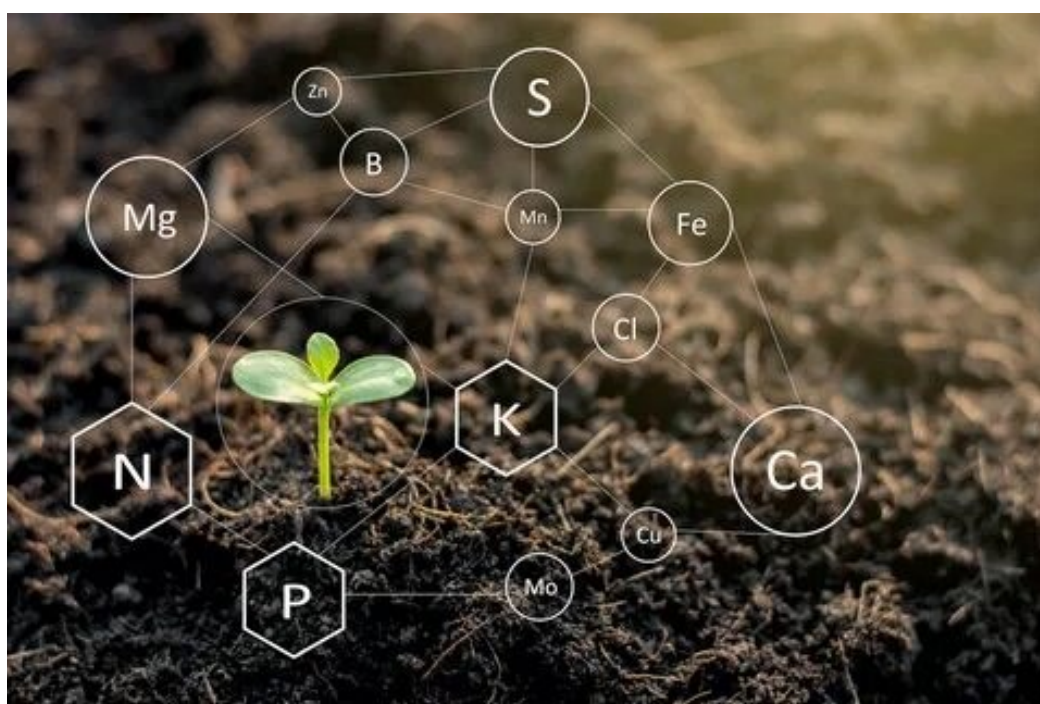


Рис. 1. Микроэлементы в почве

Первые попытки обобщения знаний о почве, накопленных земледельцами, относятся к античному периоду и связан с именами древнегреческих философов Аристотеля и Теофраста.

Однако развитие почвоведения как науки получило в конце XVIII в. и в первой половине XIX в.

В Западной Европе возникло два представления о почве – агрогеологическое и агрокультурхимическое [11].

Сторонники агрогеологического направления (Фаллу, Берендт, Рихтгофен и др.) рассматривали почву как рыхлую горную породу, образующуюся из плотных горных пород под влиянием выветривания.

Растениям отводилась пассивная роль перехватчиков высвобождающихся при выветривании элементов питания.

Агрикультурхимическое направление (А. Тэера, Ю. Либиха и др.) рассматривало почву лишь как источник элементов питания. Тэер сформулировал «гумусовую теорию». Либих указывал, что растения усваивают из почвы минеральные питательные вещества (1840 г.).

В России первые исследования почв были начаты М. В. Ломоносовым (1725 г.), который высказал мысль о том, что развитие почвы протекает во времени в результате взаимодействия растений и горных пород [15].

В.В. Докучаев (1846-1903 гг.) был создателем науки о почве, новой научной дисциплины – естественноисторического, или генетического, почвоведения. Он разработал новые принципы изучения почв как самостоятельного естественно-исторического тела, формирующегося под влиянием природных факторов почвообразования. Его перу принадлежит капитальный труд «Русский чернозем» (1883 г.). В нем он окончательно обосновывает растительно-наземное происхождение черноземов под степной растительностью [4].

В.В. Докучаев показал, что почва непрерывно изменяется во времени и пространстве; разработал принципы бонитировки почв – сравнительной оценки почвенного плодородия.

В труде «К учению о зонах природы» (1892 г.) Докучаев развил учение о закономерности связи между организмами и неживой природой вытекает его учение о зонах природы [38].

В.В. Докучаев разработал схему классификации почв северного полушария. В ней выделены пять мировых географических зон (бореальная, таежная, черноземная, аэральная, латеритная). Им разработаны методы исследования почв, созданы основы почвоведения, установлены закономерности почвообразования и предложил ряд практических мероприятий по повышению эффективного плодородия почв.

Последователем трудов В.В. Докучаева и его учеников был Н.М. Сибирцев (1860-1900 гг.), который написал первый учебник почвоведения, систематизировал и развил основы учения В.В. Докучаева о почве.

Одновременно с развитием школы В.В. Докучаева изучение почв проводилось П.А. Костычевым (1845-1895 гг.), который заложил

научные основы агрономического почвоведения, подчеркивал тесную связь образования почв с жизнью растений».

Он провел большие работы по изучению разложения растительных остатков в почве и роли микроорганизмов в этом процессе, оказавшие значительное влияние на последующее изучение органического вещества почв. В работе «Почвы черноземной области России» П.А. Костычев рассматривал особенности гумусообразования в почвах и намечал мероприятия по повышению их плодородия [12].

Новый этап в развитии русского почвоведения наступает в первые гг. XX в.

Выдающаяся роль в этот период принадлежит К.Д. Глинке (1867-1927 гг.). Он был руководителем почвенных исследований, выполнил ряд оригинальных работ по выветриванию горных пород, генезису, географии и классификации почв. Им был написан фундаментальный учебник почвоведения (1908 г.). Он был одним из организаторов Почвенного института имени В.В. Докучаева [34].

П.С. Коссович (1862-1915 гг.) – один из основоположников изучения физических, химических и агрохимических свойств почв. Написал много трудов. В 1914 г. было опубликовано первое издание «Почвоведение» В.Р. Вильямса.

Сущность почвообразования по В.Р. Вильямсу определяется как диалектическое взаимодействие процессов синтеза и разложения органического вещества, протекающее в системе малого биологического круговорота веществ.

Основными достижениями почвоведения в период после ВОВ являются:

- разработка общего почвенно-географического учения на биоклиматической основе о почвенно-биоклиматических поясах и областях мира, о почвенных зонах, фациях и провинциях (Прасолов, Герасимов, Иванова, Розов);
- разработка общего учения о корях выветривания и о геохимии ландшафтов на основе биогеохимических идей В.И. Вернадского (Б.Б. Польшов, В.А. Ковда, М.А. Глазовская и др.);
- крупные теоретические разработки в области питания растений и применения удобрений (Д.Н. Прянишников);
- развитие генетических и почвенно-агрономических исследований на основе:

- 1) изучения органических веществ почв (Тюрин, Орлов, Горовая и др.),
- 2) почвенных процессов и режимов (Роде, Скрынникова, Кауричев и др.),
- 3) агрофизических и мелиоративных исследований (Качинский, Егоров),
- 4) изучения физико-химических и химических свойств почв (А.Н. Соколовский, И.Н. Антипов-Каратаев, Н.И. Горбунов, Н.Г. Зырин и др.);

- совершенствование единой классификации и диагностики почв (И.П. Герасимов), методов почвенного картирования, изучение структуры почвенного покрова (В.М. Фридланд), разработка принципов и методов бонитировки почв и экономической оценки земель;

- развитие региональных исследований по изучению почв;
- рациональное использование почв, правильная их оценка для мелиорации, эффективного применения удобрений, разработки мероприятий по борьбе с эрозией и охране почв.

Развитие химии почв, как и многих наук, началось в глубоком прошлом [5].

Первый этап – по сути предыстория химии почв – заключался в накоплении коллективного опыта, знаний об особенностях почв, их свойствах по мере развития сельскохозяйственного производства. Среди большого набора свойств почв, которые различали и учитывали еще земледельцы древности, отчетливо прослеживаются и те, которые в настоящее время мы называем химическими свойствами. В практике земледелия применялись и химические средства улучшения почв.

Известный почвовед-историограф И.А. Крупеников приводит данные о том, что еще в начале II тыс. до н. э. в Ассирии, Вавилоне, Шумере применялись способы борьбы с вторичным засолением почв. Примерно в тот же период народы Центральной Америки использовали мергель, снижавший кислотность почвы [19].

Засоленные почвы были хорошо известны земледельцам и философам античного Рима. Вергилий (70 – 19 гг. до н. э.) в знаменитой поэме о земледелии, садоводстве, скотоводстве и пчеловодстве «Георгики» писал: «Почва соленая есть, она называется «горькой». Нехороша для хлебов (она не смягчается вспашкой)...» и даже описал способ определения солености почвы по вкусу водной вытяжки (цит. По Крупеникову, 1981).

Древнегреческий ботаник Теофраст (примерно 372 – 287 гг. до н. э.) наряду с глинистыми, песчаными и другими выделял также соленые почвы. Хорошо известна была и способность почв поглощать и

удерживать различные химические вещества, получившая впоследствии название поглотительной способности почв.

Об опреснении морской воды после ее соприкосновения с почвой писал древнегреческий философ Аристотель (384 – 322 гг. до н. э.), а позже очень образно охарактеризовал это явление в поэме «О природе вещей» римский философ-материалист Тит Лукреций Кар (99 – 55 гг. до н. э.): «Влага морская становится сладкой и пресной по вкусу. Там, где сквозь толщу земли проникает она в водоемы, там под землей свои горькие части вода оставляет, так как последним легко зацепиться в неровности почвы». Конечно, это описание выглядит сейчас несколько наивным, но если мысль Тита Лукреция Кара выразить современными терминами, то окажется, что она неплохо выражает существующие представления о механизме ионного обмена [41].

Ионообменная способность почв действительно использовалась жителями северо-западной Африки для опреснения морской воды. В земледельческой практике издавна различали кислые почвы и умели улучшать их качество. Мел, мергель и карбонатную глину в Англии использовали в качестве удобрений более 2000 лет назад, а первые документальные упоминания об известковании почв на Британских островах встречаются в «Естественной истории» римского писателя и натуралиста Плиния Старшего (24 – 79 гг.). Он описал шесть типов мергеля, использование которых должно соответствовать особенностям почвы. Песчаный мергель он рекомендует для влажных почв, «жирный» мергель – для сухих и упоминает о необходимости одновременного внесения навоза.

Сохранились старые законы и арендные договоры XII – XIII вв., которые регламентируют условия добывания и применения мергеля в сельском хозяйстве Англии [16].

Известкованию придавали большое значение и в других странах. Эдикт императора Италии Карла Лысого (824 г.) запрещал крестьянам отказываться возить мергель на поля.

В XV – XVI вв. начинают формироваться более определенные представления о химических свойствах почв, появляется сельскохозяйственная литература, в которой делаются попытки систематизации накопленных знаний и приводятся сведения о первых экспериментах по изучению химических свойств почв.

В 1580 г. Во Франции вышла книга Б. Палисси «Как находить и распознавать землю, называемую мергелем», в которой не только описаны разные типы мергелей и их месторождения, но приведены инструкции по разведке месторождений, добыче мергеля и внесения его на поля.

Определенный вклад в изучение почвы внес английский философ-материалист и государственный деятель Ф. Бэкон (1561 – 1626), который, опираясь на народный опыт, поставил специальные эксперименты и добился опреснения морской воды, пропустив ее через 20 сосудов с почвой. По-видимому, это было первое экспериментальное исследование поглотительной способности почв [10].

Начало систематических исследований химических свойств почвы и составляющих ее веществ относится к XVIII в. Многие исследования конца XVIII - начала XIX в. оказали существенное влияние на ход дальнейшего развития науки.

Основное значение имели исследования трех важнейших проблем:

- 1) почвенного гумуса;
- 2) поглотительной способности почв;
- 3) теории минерального питания растений.

В числе важнейших следует назвать работу Ф. Ахарда (1786), который действием раствора щелочи на почву и на торф получил темно-бурый раствор. Прибавление к щелочному экстракту серной кислоты вызвало выпадение темного, почти черного, осадка. Это вещество позже получило название гуминовой кислоты, а способ ее выделения, использованный Ахардом, с некоторыми модификациями сохранился до наших дней.

Десятью годами позже Л. Вокелен выделил аналогичное вещество из ствола старого вяза, из щелочного экстракта камеди, выделенной старым вязом. Т. Томсон в 1807 г. назвал это вещество ульмином (от лат. *Ulmus* – вяз).

Постановка экспериментальных работ по выделению и анализу специфических темноокрашенных органических веществ из почвы в той или иной мере была связана с гумусовой теорией питания растений, которую четко сформулировал шведский ученый И. Валлериус в книге «Основы сельскохозяйственной химии» (1761). Он считал, что главным питательным веществом для растений является гумус, тогда

как прочие составные части почвы только создают благоприятные условия для поглощения гумуса растениями [33].

Эту теорию широко пропагандировал профессор Берлинского университета А. Тэер (1752 – 1828), но после исследований Ж. Б. Буссенго во Франции и Ю. Либиха в Германии возможность прямого усвоения растениями сложных органических веществ почвы была практически отвергнута агрохимиками, хотя в середине XX в. эта проблема вновь приобрела дискуссионный характер.

Работы Л.А. Христовой, выполненные в 30 – 40-е годы, а также исследования 60 – 70-х годов XX в. с применением гуминовых веществ, меченных ^{14}C , подтвердили возможность поступления высокомолекулярных гуминовых кислот в растения через корневые системы, хотя размеры такого поступления и его роль в естественных или агробиоценозах остаются невыясненными.

Исследования Ахарда и его современников имели не только агрономическое, но и самостоятельное почвенно-химическое значение.

Уже с начала XIX в. появляется целая серия экспериментальных исследований своеобразных, не известных в то время, органических соединений – гумусовых кислот, которые извлекали из почв или природных вод. Подробные исследования состава, растворимости, взаимодействия гумусовых кислот с солями и аммиаком были выполнены И. Дёберейнером (1822), К. Шпренгелем (1826), Й.Я. Берцелиусом (1833), а в период с 1840 по 1860 г. – Г. Мульдером и русским исследователем Р. Германом.

Одновременно делались попытки получения искусственных гуминовых кислот (Булле, Малагути и др.).

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

Йене Якоб Берцелиус (1779 – 1848), великий шведский ученый, был одним из лучших химиков своего времени. Он был членом многих академий, в том числе иностранным членом Петербургской Академии наук. Берцелиус создал электрохимическую теорию химических соединений, с высокой точностью определил атомные массы около 50 элементов, подтвердил закон постоянных и кратных отношений, создал таблицу атомных масс, открыл ряд новых элементов, разработал

новые методы анализа и оборудование для химических работ (промы-валка, химические стаканы и др.). Им была создана номенклатура, предложены символы химических элементов и способы начертания химических формул, используемые с небольшими изменениями и до настоящего времени. Для химии почв наибольший интерес представляют его исследования минералов. Берцелиус впервые ввел термин «силикаты» для кремнийсодержащих минералов и установил, что соотношение оксидов металлов и кремния в силикатах различное и составляет 1:1, 1:2 и 1:3. Это позволило разделить силикаты на три большие группы. Разработанный им способ выражения состава минералов по числу входящих в них оксидов не утратил своего значения и теперь.

Второе важнейшее для почвоведения направление в работах Берцелиуса – изучение гумусовых кислот.

Из природных вод он выделил два новых вещества и предложил для них названия «креновая» и «апокреновая» кислоты, а из разлагающейся древесины выделил гуминовую кислоту.

В «Учебнике химии» (1839) Берцелиус отводит большой раздел химии гумусовых веществ. Он рассматривает процессы превращения растительных остатков в перегной, описывает свойства выделенных им гумусовых кислот и их соединений с калием, натрием, аммонием, барием, кальцием, магнием, глиноземом, марганцем, железом, свинцом, медью, ртутью, серебром.

В современных учебниках химии важнейшему классу природных органических соединений – гумусовым кислотам – не уделяется, к сожалению, практически никакого внимания.

Второй важнейший этап в развитии экспериментальной химии почв связан с изучением явления катионообменной способности почв.

Английский фермер Г.С. Томпсон установил, что если промывать водой колонку с почвой, к которой предварительно добавлен $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, то в вытекающем из колонки растворе появляется CaSO_4 .

Результаты опытов были опубликованы в 1850 г. Одновременно Томпсон сообщил о своих опытах химику Королевского сельскохозяйственного общества Дж.Т. Уэю, который немедленно приступил к экспериментальным исследованиям и в 1850 – 1852 гг. опубликовал полученные результаты. Уэй сделал следующие важнейшие выводы.

1. Катионы Na^+ , K^+ , NH_4^+ , добавленные к почве в виде солей сильных кислот, поглощаются почвой, и вместо них в растворе появляются эквивалентные количества кальциевых солей, т. е. происходит реакция, описываемая уравнением: почва + 2KCl $\rightarrow$ почва + CaCl_2 .

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

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

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

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

6. Поглощение происходит очень быстро, практически мгновенно.

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

8. Поглощение катионов происходит необратимо.

9. Почвы способны поглощать фосфаты.

Далеко не все выводы Уэя были впоследствии подтверждены. Так, явно ошибочным было заключение о роли органического вещества, о неспособности почвы поглощать кальций. В реакциях обмена, очевидно, участвовали ионы водорода, что могло создать впечатление о полном поглощении карбонатов и гидроксидов без сопутствующей обменной реакции.

Несмотря на это, основные положения остаются справедливыми и в наши дни, а выполненные Томпсоном и Уэем эксперименты послужили отправной точкой для развития нового научного направления, которое в настоящее время представлено не только учением о поглощательной способности почвы, но и широким применением в различных отраслях науки и производства методов и технологических процессов с использованием ионообменников. Значение работ Уэя для последующего развития науки оказалось столь большим, что профессор университета штата Кентукки (США) Г. Томас назвал его «отцом химии почв».

Открытие ионного обмена в почвах не сразу и далеко не полностью было оценено современниками. Даже такой опытный и эрудированный химик, как Ю. Либих, отказался признать эксперименты правильными. Потребовалось около 30 лет для того, чтобы сделать новый шаг в изучении закономерностей обмена.

Только в период 1877 – 1888 гг. Беммелен показал, что и другие катионы, кроме Ca^{2+} , могут быть вытеснены из почв растворами солей.

Якоб-Мартен ван Беммелен (1830 – 1911) – знаменитый голландский химик, один из основателей учения об адсорбции. Он провел обширные исследования химии природных тел, изучал почвы и природные воды. Опираясь на основные свойства коллоидных систем, Беммелен придавал особое значение физическому состоянию почвенного мелкозема в формировании поглотительной способности почв.

В почвах, по его мнению, содержатся коллоидные аморфные вещества, которые дают соединения переменного состава, не подчиняющиеся стехиометрическим законам. Такого рода соединения он назвал адсорбционными соединениями. В качестве конкретных носителей поглотительной способности почв Беммелен называл цеолитоподобные силикаты, коллоидную кремнекислоту, гидроокиси железа, гумус, остатки организмов.

К началу XIX в. относится и развитие представлений о кислотно-основных свойствах почв.

В 1813 г. вышла книга крупнейшего английского химика Гемфри Дэви (1778 – 1829), впоследствии президента Лондонского Королевского общества, - «Основы сельскохозяйственной химии». В этой книге подчеркивалась особая роль извести, которая, по Дэви, растворяет твердый растительный материал и тем самым улучшает условия питания растений и способствует созданию хорошей структуры почвы. Он предложил метод определения карбоната кальция в почве путем обработки почвы кислотой и последующего определения в кислотной вытяжке кальция (методом осаждения) или по объему выделившейся двуокиси углерода.

Американский исследователь Э. Руффин попытался применить метод Дэви к американским почвам и в результате специальных опытов пришел к выводу, что задача известкования заключается в нейтрализации почвенной кислотности.

Книга Руффина «Этюды об известковых удобрениях» вышла в 1832 г., но исследования почвенной кислотности были продолжены только в начале XX в.

Развитие третьего направления в химии почв – теории минерального питания растений – связано с именем Ю. Либиха. Юстус фон Либих (1803 – 1873) сыграл огромную роль в развитии теоретической и экспериментальной химии почв. Интересы Либиха были весьма разносторонними; его часто относят к специалистам в области органической химии, и считается, что его вклад в развитие органической химии сравним лишь со значением работ Берцелиуса в неорганической химии. Вместе с тем трудно переоценить значение его работ для развития физиологии, биохимии и агрохимии. Либих провел многочисленные исследования растений и опыты по влиянию калийных и фосфатных солей на развитие культурных растений на песчаной почве.

В книге «Органическая химия в приложении к земледелию и физиологии» (1840) он показал, что растения нуждаются не только в углероде, кислороде, водороде и азоте, но также в фосфоре, калии, кальции, сере, магнии, железе и даже кремнии. Изучая вопросы агрохимии, Либих не ограничился только решением теоретических вопросов, но на основе расплавов карбоната калия и натрия приготовил искусственное удобрение.

Первые фабричные удобрения, правда, оказались не эффективными. Было бы неверно сводить значение трудов Либиха в области агрономической химии только к проблеме минерального питания растений и внесения удобрений. Работы Либиха повлияли на последующее развитие исследований доступности элементов и минерального питания растениям, их подвижности в почвах и, как следствие, изучения химических равновесий минеральных компонентов в системе почва – почвенный раствор.

В России уже к XV в. был накоплен большой народный опыт в оценке свойств почв, и в материалах XV – XVII вв. можно найти немало рекомендаций по органическим удобрениям; упоминаются такие почвы, как солончаки, соленые озера.

Стоит сказать и о том, что в Древней Руси накопленные в области земледелия знания систематизировались и фиксировались. Известен, в частности, сельскохозяйственный календарь IV в. – глиняный

кувшин, на поверхности которого пиктографическим способом нанесены основные этапы сельскохозяйственных работ и благоприятные для них погодные условия.

Быстрым развитием знаний о свойствах почв характеризуется Россия XVIII в., когда издаются сочинения М.И. Афонина, И.И. Ковова, А.Т. Болотова, В.Н. Татищева, А.Н. Радищева и др. Особая роль в изучении почв принадлежит М.В. Ломоносову (1711 – 1765), который ввел в научную литературу термин «чернозем», используя его не только для обозначения определенных почв, но и как синоним термина «перегной». М.В. Ломоносов дал объяснение образованию перегноя и обрисовал условия его накопления. Наряду с органическим веществом почв он уделял внимание соленакоплению в почвах и влиянию солей на плодородие.

В 1755 г. был открыт Московский университет, созданный по замыслу и плану М.В. Ломоносова. Видимо, не случайно начало почвенно-агрономических исследований в Московском университете датируется уже 1770 г., когда был организован первый курс «сельскохозяйственного домоводства», который читал профессор М.И. Афонин (1739 – 1810).

Ученый уделял большое внимание химическим свойствам почв; он высказал представления о происхождении гумуса из остатков «трав и растений» под влиянием воды, атмосферного воздуха и населяющих почву живых организмов. Классифицируя «черноземы», он выделял почвы с повышенной кислотностью и указывал, что зола сожженного торфа может служить хорошим удобрением.

В начале XIX в., практически одновременно с западноевропейскими исследованиями, а зачастую и опережая их, в России развиваются взгляды на гумусовое и минеральное питание растений, начинаются экспериментальные работы по химии почв.

В 1825 г. профессор Московского университета М.Г. Павлов (1793 – 1840) издает книгу «Земледельческая химия», а в 1837 г. выходит его «Курс сельского хозяйства».

Первые глубокие исследования химии гумуса принадлежат, видимо, московскому химику Р. Герману, который сделал значительный шаг вперед по сравнению со своими предшественниками и современниками Берцелиусом, Мюльдером и др. Он внес важные усовершен-

ствования в методику химического исследования почв, в частности заменил высушивание гумусовых веществ при 195°C, которое вызывало их деструкцию, на сушку при 100 °C. Для характеристики гумуса черноземных почв ученый использовал водную вытяжку («чернозем был настоян с перегнанной водой и потом пропущен через цедилку») и вытяжку раствором углекислого натрия. Кроме того, он определял содержание углерода в нерастворившемся остатке почвы. Эти приемы близки к современным методам изучения качественного состава гумуса.

В числе теоретических выводов Германа следует отметить установление многообразия видов гумусовых веществ (что соответствует современным представлениям о групповом составе гумуса) и довольно стройную классификацию гумифицированных органических веществ, которая включала три обширных класса соединений: продукты гниения, продукты процесса углеобразования и продукты воздействия вулканического пепла на растительные остатки.

Продукты гниения были подразделены на ряд групп, различающихся по растворимости в щелочах, минеральных кислотах и уксусной кислоте. Р. Герману принадлежит также идея о конституционной роли азота в гумусовых веществах, причем если Мюльдер считал, что азот входит в состав гумусовых веществ только в аммонийной форме (т. Е. образуется гуминовокислый аммоний), то, по Герману, азот замещает кислород, образуя, следовательно, ковалентные связи.

Особенность исследований Германа состояла еще и в практической направленности; он выяснил причины снижения плодородия длительно распахиваемых почв и установил, что содержание перегноя в пахотных черноземах по сравнению с целинными снижается на 17 – 25 %.

О приемах химической характеристики почв в этот период свидетельствует перечень анализов чернозема, выполненных Германом. Кроме изучения органического вещества он определял в черноземе содержание кремнезема, глинозема, оксида железа, извести, магнезии, воды и фосфорной кислоты.

Во второй половине XIX в. внимание к химическим свойствам и химической характеристике почв возрастает.

В 1863 г. Кафедра сельского хозяйства в Московском университете заменяется кафедрой агрономической химии, которой с 1872 по

1890 г. заведовал профессор Н.Е. Ляковский. В этот период при кафедре была создана почвенно-химическая лаборатория. Идеи химии все больше проникают в описание генезиса и классификации почв.

Химические свойства почв широко использовал основоположник генетического почвоведения В.В. Докучаев для решения вопросов происхождения почв, закономерностей их географического распространения и правильного использования.

В трудах В.В. Докучаева изложены подробнейшие сведения о валовом химическом составе черноземов и других почв, включая данные о содержании органического вещества, K_2O , Na_2O , CaO , MgO , Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CO_2 , N , P_2O_5 , SO_3 . Оценено количество $NaCl$, $CaCO_3$.

Анализы почв выполнялись, в частности, в Петровской земледельческой и лесной академии, а также в лаборатории Петербургского университета под руководством Д.И. Менделеева.

Необходимо подчеркнуть, что Д.И. Менделеев проявлял большой интерес к проблемам сельского хозяйства. Это выражалось не только в многочисленных и разнообразных химических анализах сельскохозяйственных объектов, и постановке опытов, но и в критике концепции Мальтуса, а также в активной поддержке предложений В.В. Докучаева об открытии специальных кафедр почвоведения.

Характерно, что в трудах Докучаева можно встретить десятки ссылок на результаты работ Менделеева. Много занимаясь химическими анализами почв, Менделеев указывал, что тщательный анализ почвы составляет очень сложную процедуру, при которой всегда можно ожидать разнообразных случайностей.

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

В.В. Докучаев дал интереснейший анализ процесса гумификации как функции биоклиматических (экологических) условий, и сформулированные им принципы лежат в основе современных представлений о механизме данного процесса.

Закономерности гумусообразования Докучаев рассматривает как средство для раскрытия генезиса чернозема и границ его распространения, исходя при этом из двух основных положений:

- условий произрастания растений как фактора накопления биомассы для гумификации;
- условий разложения (трансформации) органических остатков и закрепления гумуса в почве.

Очень четко эти положения сформулированы, например, в связи с выяснением причин отсутствия черноземов на песках: «...пески... являются плохой почвой для растительности; следовательно, на почвах песчаных, при всех остальных одинаковых условиях растительности, всегда будет скопляться меньше гумуса, чем, например, на суглинках. Мало того, и тот гумус, который попал в песчаную породу, имеет сравнительно немного шансов, чтобы сохраниться там: во-первых, здесь гумусу не с чем соединяться, а во-вторых, благодаря пористости песков он скорее сгорит на воздухе и даст конечные продукты гниения» (Докучаев В.В. Избр. Соч., 1949. Т. 3. С. 103 -104).

Докучаев отмечает, что для накопления гумуса не столь важны видовые различия растений, сколько их масса, размеры годового прироста и условия перегнивания, причем как на воздухе, так и в самой почве. Отсутствие чернозема в северной части России, малогумусность северных почв он объясняет следующими причинами: меньшее количество растительных остатков, низкие температуры и излишек воды в почве при слабом доступе воздуха. При таких условиях конечные продукты гниения существенно отличаются от продуктов разложения органических остатков в черноземах.

Опираясь на работы предшественников, Докучаев указывает, что при неблагоприятных условиях гниение приводит к образованию болотного газа и свободного азота, тогда как при доступе воздуха образуются благоприятные для растений азотная и угольная кислоты и аммиак.

В южных и юго-восточных районах образованию чернозема (накоплению гумуса) препятствуют скудная растительность, недостаток влаги, особенный характер ее выпадения, избыток света и теплоты. В таких условиях растительные остатки окисляются на воздухе или разносятся суховеями. Эта очень четкая концепция лежит в основе последующих гипотез гумусообразования в зональном ряду почв, хотя

новейшие работы и отличаются значительной конкретизацией и детализацией химических механизмов гумификации.

Интересна и такая оценка Докучаевым природы гумуса: «Прежде всего здесь следует помнить, что перегной не есть какое-либо определенное тело, которое можно было бы выразить постоянной формулой; как известно, под гумусом разумеют смесь химически малоисследованных продуктов разложения организмов...» (Докучаев В.В. Избр. Соч., 1949. Т. 3. С. 210).

Наряду с глубоким использованием химических показателей для характеристики почв и решением генетических проблем Докучаев четко сформулировал свои представления о принципах отбора проб для химического анализа. Изучая характер географического распространения чернозема, он, в частности, показал неоднородность почвенного покрова как функцию рельефа: на вершинах холмов встречаются «почвы красноватые каменистые, редко – слабые следы чернозема», в низинках – чернозем толще нормального.

В связи с этим он писал: «..можно сделать десятки анализов почв, собранных на черноземной полосе России, можно строить на них самые остроумные и логические выводы о черноземе и в практическом и теоретическом отношении, но все это может оказаться напрасной, бесцельной работой, так как данный образчик, может быть, ничего общего с нормальным черноземом и не имеет.

Только анализ здорового организма, только признаки неискаленного животного, только исследование нормально построенного и нормально залегающего чернозема могут и должны лечь в основу и их определения, и их классификации, и, наконец, их правильного утилизирования. Сколько времени, труда и остроумия было бы сохранено, если бы исследователи чернозема не забывали этого простого правила!» (Докучаев В.В. Избр. Соч., 1949. Т. 3. С. 99).

На протяжении XIX в., несмотря на расширение химических знаний о почвах и большой объем экспериментальных исследований, химия почв как самостоятельная дисциплина еще не сформировалась.

Химические исследования почв выполнялись для решения генетических, классификационных или агрономических проблем, а задачи собственно химии почв, как правило, не ставились. Исключение составляют исследования катионного обмена и химии гумусовых веществ, о которых было сказано выше.

Только в конце XIX – начале XX в. химия почв приобретает черты, характерные для самостоятельной дисциплины, для особого раздела почвоведения. Это выражается прежде всего в тематике исследований, направленных на изучение химических свойств и строения составляющих компонентов почвы и на выявление законов, согласно которым протекают химические процессы в почвах.

Необходимость дифференциации почвоведения и обособление отдельных разделов, в том числе химии почв, были, конечно, обусловлены внутренней логикой развития науки: большим объемом накопленных знаний, совершенствованием теории и методов исследования.

Другой не менее важной причиной стала потребность в достаточно полной и теоретически обоснованной оценке химических свойств почв в связи с расширением сельскохозяйственного производства, освоением новых земель, внедрением в практику сельского хозяйства минеральных удобрений и средств химической мелиорации почв [26].

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

Отметим некоторые вехи развития этих проблем.

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

Были высказаны две противоположные гипотезы, объясняющие природу обменной кислотности.

Одна из них – гипотеза обменного водорода – объясняет кислотность присутствием способных к обмену ионов водорода, а появление в вытяжке Al^{3+} связывает с вторичной реакцией растворения некоторых соединений алюминия [20].

Другая – гипотеза обменного алюминия, сущность которой в признании прямого вытеснения обменного Al^{3+} катионами раствора и вторичного подкисления равновесного раствора за счет гидролиза алюминиевых солей. Сторонниками гипотезы обменного водорода в 30 – 50-е годы были К.К. Гедройц, С.Н. Алешин, Н.П. Ремезов. Гипотезу обменного алюминия развивали А.В. Соколов, Х. Каппен, К. Маршалл и др.

Фундаментальное исследование этой проблемы выполнил известный русский ученый В.А. Чернов (1901 – 1960). Его книга «О природе почвенной кислотности» (1947) определила направление дальнейших исследований, выполнявшихся в последующие годы учеными многих стран.

В результате тонкого химического эксперимента В.А. Чернов установил, что в большинстве кислых почв преобладают обменные ионы Al^{3+} , тогда как обменные ионы H^+ характерны преимущественно для высокогумусированных и торфяных почв. Эта точка зрения, несмотря на продолжающуюся дискуссию, в настоящее время наиболее широко распространена.

Второе важное направление в работах В.А. Чернова – исследование диффузионного передвижения в почвах различных солей. Его работами доказана применимость закона Фика к процессам диффузии ионов в почвах на примере перемещения в почвах анионов типа Cl^- и NO_3^- .

Проблема почвенной кислотности разрабатывалась не только в теоретическом, но и в прикладном направлении. Большой вклад в практику регулирования кислотности сельскохозяйственных почв внес Д.Л. Аскинази – один из инициаторов работ по известкованию почв и автор первой в нашей стране инструкции по известкованию. Он первым установил влияние рН на емкость поглощения и показал, что известкование влияет на фосфатный режим почвы [35].

Поглотительной способности почв были посвящены интереснейшие исследования А.Н. Сабанина (1847 – 1920). Алексей Николаевич Сабанин заведовал кафедрой агрономии Московского университета с 1890 по 1920 г. В 1906 г. он начал читать самостоятельный курс почвоведения и в 1909 г. выпустил учебник, озаглавленный «Краткий курс почвоведения». Круг научных интересов Сабанина был очень широк.

Он исследовал химический состав зерна, тепловые свойства почв, гуминовую кислоту. В 1908 г. он опубликовал статью о поглощательной способности почв, различая три типа поглощений: химическое, физическое и физико-химическое. Эта классификация впоследствии была развита К.К. Гедройцем. Немало сделал Сабанин и для разработки методов исследования почв. Хорошо известны и используются до сих пор модификации предложенных им методов определения механического состава почв и содержания гумуса в почвах.

В.В. Геммерлинг на протяжении почти 30 лет заведовал кафедрой почвоведения. Будучи почвоведом-генетиком, он выполнил немало интересных работ, прямо относящихся к химии почв. Он исследовал действие соляной и азотной кислот на почву, провел изучение продуктов распада растительных белков. Его учениками были Н.П. Ремезов, Л.П. Троицкий, И.П. Жолтинский, Р.М. Смирнова, С.С. Драгунов, А.Е. Возбуцкая, Н.П. Карпинский и многие другие; здесь названы только некоторые из его учеников, начавшие свои исследования еще перед Великой Отечественной войной.

В начале 30-х годов XX в. В.В. Геммерлинг выдвинул оригинальную гипотезу о полидисперсности гуминовых кислот. Разрабатывая идею полидисперсности гуминовых кислот, в частности, показал, что фракции гуминовых кислот, различные по молекулярным массам, существенно различаются и по элементному составу: содержание углерода от первой к седьмой фракции снижалось от 61 до 57 %, а содержание азота и водорода в том же направлении повышалось. Правда, эта работа, выполненная еще в конце второго десятилетия XX в., была опубликована только в 1952 г.

Многие из учеников Геммерлинга выполняли работы по химии почв; в частности, К.М. Смирнова в 1940 г. опубликовала в «Ученых записках МГУ» (вып. 27) свою кандидатскую диссертацию «Роль водородного иона в поглощательной способности почв» [37].

В числе его учеников был и Е.П. Троицкий, который еще в 1915 г. из продуктов окисления гуминовых кислот выделил терефталевую кислоту, положив тем самым начало глубоких структурно-химических исследований гумусовых кислот. Троицкий занимался проблемами химии и биохимии почв. Так, он впервые применил метод дробного окисления гуминовых кислот и высказал предположение, что гуминовая кислота является полициклическим соединением цепьевидной формы.

Эти исследования получили завершение в его докторской диссертации «Химические основы процесса гумификации» (1940 – 1941).

Позже он разрабатывал проблему микроэлементов, подчеркивая, что микроэлементы – это понятие физиолого-биохимическое, они по сути являются биохимактивателями. По инициативе Е.П. Троицкого еще в 1943 г. были начаты исследования микроэлементов в системе почва – виноградная лоза. Изучались почвы и виноградники в РСФСР, Узбекистане, Киргизии, затем в Крыму, Дагестане, Западной Грузии, Северной Осетии.

Дальнейшее развитие исследований в области изучения почвенных коллоидов и поглотительной способности почв по праву связано прежде всего с именем академика К. К. Гедройца. Константин Каэтанович Гедройц (1872 – 1932) – выдающийся российский ученый, агрохимик, физикохимик, почвовед, создавший фундаментальные основы химии и химического анализа почв. Он окончил в 1897 г. Петербургский лесной институт, а в 1903 г. экстерном и Петербургский университет, получив разностороннее образование [22].

Первую научную работу он выполнил под руководством крупного почвовед-химика П.С. Коссовича (1862 – 1915), заведовавшего кафедрой и химической лабораторией в Петербургском лесном институте. Эта работа была посвящена электрическим методам определения влажности почв, температуры и концентрации почвенного раствора.

Отличительной чертой научных исследований Гедройца было стремление познать почву, с тем чтобы управлять ее свойствами, добиваясь повышения плодородия и урожайности сельскохозяйственных культур.

Начиная с 1908 г. К.К. Гедройц опубликовал серию работ по вопросам коллоидной химии в почвоведении, а в 1922 г. вышла его книга «Учение о поглотительной способности почв», определившая направление развития физикохимии почв и оказавшая большое влияние на мировую науку. В этой книге он обосновал стройную классификацию видов поглотительной способности, сформулировал и экспериментально подтвердил важнейшие закономерности поглощения веществ почвой.

Многие из этих закономерностей вошли в число основных законов и понятий химии почв. В разработке и решении теоретических про-

блем химии почв Гедройц, как правило, исходит из практических задач. Так, в 1911 г. он публикует статью «На каких почвах действует фосфорит [6].

Почвы насыщенные и ненасыщенные основаниями», в которой выяснялось, на каких почвах и при каких их свойствах применение фосфоритов «будет давать положительный и экономически выгодный эффект». Решая эту практическую задачу, Гедройц не только определил главное условие эффективности фосфоритов – ненасыщенность почв основаниями, но объяснил химический механизм эффективности и дал научно обоснованное определение ненасыщенности почв.

Если ранее Раманн относил к адсорбтивно ненасыщенным почвы, имеющие кислую реакцию, то Гедройц кислую реакцию (по действию на индикаторы) считал лишь частным признаком и указывал, что основным признаком ненасыщенности почв надо считать способность таких почв освобождать из нейтральных растворов солей кислоты. Иными словами, как мы и понимаем в настоящее время, ненасыщенные основаниями почвы, по Гедройцу, обладают потенциальной кислотностью.

Анализ работ Гедройца показывает, что тесная связь с практикой позволяет ускорить решение теоретических проблем, способствует открытию новых закономерностей в природе.

Большой вклад внес Гедройц в решение проблем оценки потребности почв в удобрениях, доступности растениям различных элементов, химической мелиорации почв. В 1925 г. он сформулировал принципы классификации почв, основанной на составе поглощенных катионов и особенностях почвенного поглощающего комплекса. Им была разработана физико-химическая гипотеза генезиса солонцов [30].

Изучая действие обменных катионов на растения, он исследовал не только традиционные макроэлементы – Ca, Mg, Na, K, NH_4 , H, Al, - но и такие элементы, как Pb, Cu, Cd, Ba, Sr, Co, Ni, Mn, Fe, которые теперь относят к группе микроэлементов и тяжелых металлов. В частности, им было показано, что Cd при низких концентрациях вызывал повышение урожая овса (зерна и соломы), но повышение содержания Cd снижало урожай, а при полном насыщении поглощающего комплекса кадмием овес или не всходил вовсе, или всходы быстро погибали.

Сходные результаты давало полное насыщение почвы и рядом других элементов. Этими работами Гедройца были заложены основы методологии изучения микроэлементов и нормирования тяжелых металлов в почвах, т. Е. проблем, занявших одно из центральных мест в химии почв в 50 – 70-е годы XX в.

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

В те же годы издавались и другие руководства (например, в 1923 г. вышла книга В.И. Виноградова «Сельскохозяйственный анализ. Ч. 1. Анализ почв»), но книга и методы Гедройца вытеснили другие руководства. Это объясняется не только тем, что книга Гедройца была подготовлена на основе огромного лабораторного опыта автора и превосходного знания мировой литературы.

В «Химическом анализе почвы» Гедройц дал стройную группировку методов анализа в связи с характером решаемых задач («Валовый анализ почвы», «Исследование почвенного поглощающего комплекса», «Солянокислые вытяжки», «Водные вытяжки» и др.), раскрыл влияние условий определения на результаты анализа, изложил именно те методы, которые были в первую очередь необходимы для агрохимических и почвенно-генетических исследований [23].

Благодаря этой книге стало возможным проводить химический анализ почвы в любых лабораториях, пользуясь одинаковыми или сопоставимыми приемами. Это существенно расширило химические исследования в почвоведении. И хотя в современных лабораториях в большинстве применяются более совершенные методы анализа? Но до сих пор к «Химическому анализу почвы» К.К. Гедройца постоянно обращаются почвоведы.

В 1929 г. академик К.К. Гедройц стал директором Почвенного института. Научное значение трудов Гедройца и его международный авторитет были столь велики, что он был избран президентом Международной ассоциации почвоведов, его книги были переведены на немецкий язык.

Высокой оценкой его вклада в науку явилось и учреждение специальной «Золотой медали имени Гедройца», которая присуждается

ученым за выдающиеся работы в области агрохимии. Этой медалью были награждены академик Н.С. Авдонин, специалист в области физиологии и минералогии почв профессор Н.И. Горбунов, профессор Д.С. Орлов и другие ученые [14].

В первые десятилетия XX в. большой вклад в теорию коллоидной химии почв и ионного обмена внесли швейцарский ученый Г. Вигнер (1883-1935) и шведский ученый С.Э. Маттсон (1886-1945). В 1912 г. Вигнер публикует первую статью по ионному обмену в почвах и с этого времени почти полностью занимается только свойствами коллоидных систем почвы и закономерностями обмена катионов.

Для объяснения ионного обмена Вигнер использует представление о строении коллоидной мицеллы как шарового конденсатора с двумя ионными оболочками, содержащими ионы противоположного заряда (двойной электрический слой). Он развивает идею об экстрамицеллярном и интрамицеллярном ионных обменах, исследует суспензионный эффект (эффект Вигнера), дает математический анализ процессов коагуляции почвенных коллоидов.

Среди работ Вигнера следует особо выделить исследования химизма влияния почв на цемент и бетон, выполненные в связи с многочисленными актами разрушения цементных и бетонных труб и других технических сооружений, соприкасающихся с почвой. Вигнер доказал, что эти разрушения в природных почвах влажного климата обусловлены наличием в почвах ионов H^+ , Mg^{2+} и SO_2 ; разрушение цементных дренажных труб происходит при кислой реакции среды (pH ниже 6,0), высокой обменной кислотности и при содержании в почве более 0,2 % SO_3 и более 2 % MgO , переходящих в горячую солянокислую вытяжку. Тем самым были заложены важные разделы прикладного почвоведения, изучающего химическую агрессивность почв [8].

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

Взгляды Вигнера и Маттсона существенно повлияли на развитие химии почв и долгое время были господствующими в вопросах коллоидной химии и катионного обмена в почвах. Избранные труды

этих выдающихся ученых были переведены и изданы на русском языке.

30 – 40-е годы XX в. характеризуются интенсивными поисками уравнений, описывающих закономерности обмена катионов в почвах.

Большой вклад в решение этой проблемы внесли ученые Е.Н. Гапон, И.Н. Антипов-Каратаев, Б.П. Никольский. Евгений Никитич Гапон (1904 - 1950) – крупнейший специалист в области физикохимии почв. После окончания Харьковского института народного хозяйства он заведовал кафедрой общей химии медицинского института, а в 1930 г. был избран заведующим кафедрой физической химии сельскохозяйственной академии им. К.А. Тимирязева (ТСХА). Им были выполнены оригинальные работы по фиксации атмосферного азота, строению почвенных коллоидов.

Наибольшую известность получили работы по изучению закономерностей ионного обмена. Е.Н. Гапон дал объяснение нелинейного характера изотерм катионного обмена в почвах и предложил уравнение (уравнение Гапона), широко используемое исследователями всех стран мира. Немало сделал Гапон и для разработки теории ионообменной хроматографии.

Термодинамически обоснованное уравнение катионного обмена в почвах предложил в 30-е годы Б.П. Никольский. Решение задач ионного обмена, как и других химических равновесий в почвах, базировалось уже не на величинах концентраций, а на величинах активностей ионов и солей. Этому способствовало создание ионселективных электродов для прямого экспериментального измерения активностей катионов в почвах и почвенных суспензиях. Стеклянные электроды для измерения активностей водородных ионов были широко известны почвоведом [42].

Никольский разработал общую теорию стеклянного электрода и показал условия его применимости для измерения активностей ионов Na^+ . В период 1939 – 1948 гг. американский ученый К. Маршалл разработал глинистые мембранные электроды, приготовленные на основе бентонитовых мембран, насыщенных катионами одного рода.

Однако эти электроды не были достаточно селективны и не вошли в практику почвенно-химических исследований. Только ионселективные стеклянные электроды, а позже пленочные мембранные электроды позволили перейти к измерениям активностей катионов Na^+ ,

K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, других катионов и анионов в лабораторных экспериментах и к наблюдениям за их динамикой в полевых условиях.

Многие проблемы физикохимии почв разрабатывал в те же годы И.Н. Антипов-Каратаев. Иван Николаевич Антипов-Каратаев (1888 – 1965) – выдающийся исследователь в области химии и физикохимии почв, один из основоположников учения о химической мелиорации солонцов.

Он оценил вклад адсорбционных и хемосорбционных явлений в реакциях взаимодействия катионов с почвенным поглощающим комплексом. Кроме катионов щелочных и щелочноземельных металлов он изучал и поведение катионов таких металлов, как Hg, Си, РЬ, и установил для последних элементов в отличие от щелочей и щелочных земель характерное хемосорбционное поглощение соответствующих гидроксидов или основных солей.

И.Н. Антипов-Каратаев разработал методы электродиализа и электролиза почв, сорбции газов и паров почвами, предложил оригинальную методику изучения адсорбционных явлений в динамических условиях.

С его именем связано совершенствование методов выделения почвенного раствора, рентгеноструктурного и термического анализов почв. Исследования пептизации и коагуляции почвенных коллоидов, их перезарядки, ионного обмена привели Антипова-Каратаева к решению вопросов теории структурообразования и основ создания агрономически ценной структуры.

Важное значение имели многолетние исследования солонцовых почв. Были разработаны теоретические основы происхождения и географического распространения солонцов, вопросы их диагностики и классификации, практические приемы мелиорации солонцовых почв в богарных и орошаемых условиях. Итогом этих работ явилась монография по мелиорации солонцов (1953), научная редакция которой и первая часть принадлежат И.Н. Антипову-Каратаеву [46].

В 30-х годах начинает развиваться учение об окислительно-восстановительных процессах в почвах. Первые экспериментальные работы в этом направлении выполнил Н.П. Ремезов, который в 1929 – 1930 гг. опубликовал две статьи об измерении и динамике окислительных потенциалов почвы. Нил Петрович Ремезов (1899 – 1961) был разносторонним и очень одаренным ученым. Его перу принадлежит более

100 печатных работ, в том числе по вопросам генезиса почв и биологического круговорота элементов. Его исследования биологического круговорота элементов получили признание мировой научной общественности, и именно Ремезовым были созданы научные основы этого нового направления в почвоведении.

Первые работы его были посвящены вопросам химии почв. Он изучал кислотность почв, буферность (им предложен метод определения кислотно-основной буферности почв), известкование и окислительно-восстановительные свойства почв, состав органического вещества и обменных катионов в почвах. Интерес к химии почв Н.П. Ремезов сохранил до конца жизни. В 1955 г. он издал «Описание новых методов анализа почв» как дополнение к «Химическому анализу почв» К. К. Гейдройца. В 1957 г. вышла монография Ремезова «Почвенные коллоиды и поглонительная способность почв», до сих пор остающаяся крупным обобщением этой проблемы.

Много сделал он и для пропаганды новейших достижений физико-химии почв и их внедрения в отечественную науку. Говоря о вкладе Ремезова в науку, чаще оценивают его роль в развитии лесного почвоведения, однако мы вправе считать его одним из крупнейших почвоведов-химиков и физикохимиков.

Евдокия Васильевна Аринушкина (1899 – 1994) – известный почвовед-химик, доктор биологических наук. С 1936 г. вся научная и педагогическая деятельность Е.В. Аринушкиной была связана с МГУ им. М.В. Ломоносова. Ее научные исследования направлены на развитие учения о микроэлементах и разработку, совершенствование и систематизацию методов анализа химического состава почв. Она исследовала состояние микроэлементов в системе почва – растение, изучала формы соединений, динамику микроэлементов в почвах.

Одновременно Е.В. Аринушкина создала спецкурс о микроэлементах в почвах и растениях и читала его студентам, специализирующимся в области химии почв. В 40-е годы она начала читать курс лекций по химическому анализу почв и грунтов для студентов-почвоведов и грунтоведов [39].

Основу курса составлял валовой анализ, который знакомил студентов с приемами разложения почв и количественного определения содержания химических элементов. В 1949 г. вышло учебное пособие

«Валовой химический анализ почв и грунтов» - первое из серии руководств по химическому анализу почв, созданных Е.В. Аринушкиной. Эта книга оказалась полезной не только для студентов МГУ, но и для производственников – почвоведов и грунтоведов. В 1957 г. книга была переведена на китайский язык и издана в Пекине. В 1952 г. Е.В. Аринушкина выпустила новое учебное пособие «Химический анализ почв и грунтов».

Главный научный труд Евдокии Васильевны – вышедшее в 1961 г. «Руководство по химическому анализу почв», которое стало настольной книгой для почвоведов, агрохимиков, геологов и грунтоведов. Все методы, приведенные в этой книге, были тщательно проверены, многие – усовершенствованы. Именно Евдокия Васильевна ввела в практику анализа почв желатиновый метод определения кремниевой кислоты, облегчивший труд многих аналитиков. В 1970 г. вышло его второе издание. Имя Е.В. Аринушкиной благодаря этой книге известно не только в нашей стране, но и за рубежом. В 1969 г. она защитила докторскую диссертацию на тему «Методические исследования в области химического анализа почв и растений», разработала ускоренные методы химического анализа почв, создала новые варианты и модификации методов определения макро- и микроэлементов.

Начатые Н.П. Ремезовым исследования окислительно-восстановительных процессов в почвах приобретают особенно широкий размах в связи с развитием орошения, осушительных мелиораций, исследования затопляемых рисовых и орошаемых почв [7].

Разрабатываются два главных аспекта проблемы. Первый из них – типизация окислительно-восстановительных режимов, их влияние на свойства почв и роль восстановительных условий в развитии элювиально-глеевого процесса.

Основополагающие теоретические выводы в этом направлении были сделаны профессором И.С. Кауричевым и его учениками на основе полевых и экспериментальных работ, выполнявшихся во второй половине XX в. И.С. Кауричевым была разработана группировка почв по окислительно-восстановительному режиму и сформулирована концепция элювиально-глеевого процесса как основы формирования ряда почв. Второй аспект проблемы связан с изучением влияния окислительно-восстановительных условий на состояние и трансформацию соединений химических элементов с переменной валентностью в почвах.

Российские и зарубежные ученые – Г. Брюммер, СВ. Зонн, Ф. Поннамперума, У. Патрик, Д. Маклеод, И.П. Сердобольский, У. Линдсей и др.- установили параметры зависимости между окислительным потенциалом почв и окислительным состоянием элементов, определили граничные условия существования конкретных форм соединений и типы реакций, по которым осуществляется изменение форм соединений элементов при смене окислительного потенциала. Этими исследованиями был охвачен большой набор элементов: Mn, Fe, S, N, Si, Cг, Se, а также соединения фосфора и органические вещества. Результаты проведенных исследований позволили поставить задачу направленного регулирования окислительных условий в почвах средствами химизации и агротехники [44].

Результаты исследований отечественных и зарубежных ученых до 1980 г. были обобщены в монографии И.С. Кауричева и Д.С. Орлова «Окислительно-восстановительные процессы и их роль в генезисе и плодородии почв» (1982).

Отдельно следует остановиться на поистине выдающемся вкладе профессора СВ. Зонна в развитие разнообразных проблем почвоведения, в том числе химии почв. Сергей Владимирович Зонн (1906 – 2002) был глубоким и разносторонним исследователем, активным ученым, неутомимым организатором науки. С его именем связаны успехи нашего лесного почвоведения, широкое знакомство с достижениями тропического почвоведения.

Глубокое знание почв всех материков мира позволило ему много оригинальных гипотез о географии, классификации, генезисе и механизмах образования почв. СВ. Зонн еще в 1937 г. предвосхитил возможность использования крупнотоннажных органических и минеральных отходов в качестве мелиорирующих средств в опытах с солями железа, алюминия и кальция при химической мелиорации солонцов. На основании полевых опытов он установил ряд солей по интенсивности вытеснения обменного натрия из поглощающего комплекса:



что говорило в пользу кислования почв сульфатом железа и алюминиевыми квасцами. Эти исследования положили начало многочисленным последующим работам по кислованию солонцов.

В 1937 г. он опубликовал в «Трудах Комиссии по ирригации» работу «О типах рассоления почв при орошении», в которой была установлена связь состава поливных и фильтрационных вод, выделены типы рассоления.

В почвоведении и в химии почв очень мало монографических работ, посвященных отдельным элементам. Одними из первых работ такого рода были книга СВ. Зонна «Железо в почвах» (1982) и написанная совместно с А.П. Травлевым монография «Алюминий. Роль в почвообразовании и влияние на растения» (1992).

Наряду с проблемами физикохимии почв в первой половине XX в. интенсивно разрабатывались вопросы химии и биохимии органического вещества почв. Эти исследования велись широким фронтом и по различным направлениям [13].

Американские ученые О. Шрейнер и Е. Шори в 1908 – 1930 гг. идентифицировали в составе почвенного гумуса большой набор индивидуальных органических соединений, в том числе различные углеводы, органические кислоты, альдегиды, жиры и представители других классов веществ. Всего ими было найдено более 40 различных соединений. Эти работы продемонстрировали сложность состава органического вещества почв и необходимость разработки методов фракционирования почвенного гумуса в целях более глубокого понимания его свойств и происхождения.

Аналогичный вывод по отношению к специфическим гумусовым веществам сделал Р. Герман.

Второе направление было связано с изучением коллоидно-химических свойств гумусовых веществ, наиболее ярким представителем, которого был С. Оден. Он использовал метод потенциометрического титрования для оценки кислотных свойств гуминовой кислоты и на основе результатов кондуктометрического титрования пришел к выводу, что гуминовая кислота является трех- или четырехосновой кислотой. Эти работы Одена были выполнены в 1912 – 1919 гг.

В начале 20-х годов профессор Московского университета В.В. Геммерлинг выдвинул оригинальную гипотезу о полидисперсности гумусовых веществ, представленных коллоидными формами, и объяснил неодинаковую окраску гуминовых кислот, выделенных из различных почв, степенью их дисперсности [29].

Идеи В.В. Геммерлинга были экспериментально подтверждены уже в 50 – 60-е годы, и, в частности, была установлена зависимость окраски (коэффициентов экстинкции) гуминовых кислот от их молекулярных масс. В первой четверти XX в. формируются также теоретические представления и выполняются экспериментальные исследования по происхождению гумусовых веществ.

Экспериментальный синтез гуминовых кислот путем взаимодействия аминокислот с углеводами пытался осуществить в 1912 – 1917 гг. Л. Майард (реакция меланинообразования).

Модельные опыты по гумификации различных растительных остатков в 1914 – 1916 гг. выполнил А.Г. Трусов.

Несколько позже результаты оригинальных исследований строения и свойств гумусовых веществ опубликовал А.А. Шмук. К числу важнейших итогов его работ относится экспериментальное оказательство присутствия в гуминовых кислотах карбоксильных групп (по реакции этерификации этанолом) и фенольных групп (по реакции взаимодействия с хлористым бензолом – образование сложных эфиров бензойной кислоты).

А.А. Шмук сформулировал концепцию о конституционной роли азота в гуминовых кислотах и определил формы соединений азота в гумусовых веществах. В 1924 г. Шмук в продуктах сплавления гуминовой кислоты с КОН нашел ароматические соединения.

Необходимо отметить, что Е.П. Троицкий, будущий профессор и заведующий первой кафедрой химии почв Московского университета, а тогда молодой ученик профессора А.Н. Сабанина, еще в 1915 г. из продуктов окисления гуминовой кислоты выделил терефталевую кислоту [40].

Ароматические продукты окисления гуминовых кислот идентифицировали Ф. Фишер и Г. Шрадер только в 1921 г. В результате этих исследований было доказано присутствие в молекуле гуминовых кислот циклических бензоидных структур, что дало основание в последующем говорить об ароматической природе гумусовых кислот.

Интенсивное развитие проблемы почвенного гумуса с 40 – 50-х годов до нашего времени проходит под влиянием работ академика И.В. Тюрина и его учеников. Иван Владимирович Тюрин (1892 – 1962) – крупнейший российский почвовед-генетик и почвовед-химик. Он со-

здал стройную систему взглядов на органическое вещество почв, рассматривая гумус как группу высокомолекулярных веществ специфической природы, образование которых связано с биологическими процессами.

Им были разработаны методы определения органических соединений углерода и азота в почвах; определение содержания гумуса по И.В. Тюрину является в настоящее время основным методом и принято во всех лабораториях. Исследование гумуса почв Тюрин тесно связывал с практическими задачами земледелия. Им были сформулированы важнейшие принципы использования азотного фонда почвы, поставлена задача создания бездефицитного азотного баланса пахотных почв.

Наряду с химическими проблемами он решал многие генетические проблемы. В 1927 г. к I конгрессу Международного общества почвоведов в Вашингтоне Тюрин подготовил обзор «Успехи русской науки в области химии почв». Выдающаяся роль Тюрина в генезисе и химии почв получила высокую оценку. В 1946 г. он был избран членом-корреспондентом, а в 1953 г. – академиком АН. С 1949 г. и до конца жизни И.В. Тюрин был директором Почвенного института им. В.В. Докучаева, президентом Всесоюзного общества почвоведов. В монографии «Органическое вещество почв и его роль в почвообразовании и плодородии» (1937) он обобщил материалы по источникам органического вещества почв и процессам гумификации.

И.В. Тюрин и его ученики создали учение о групповом и фракционном составе гумуса, впервые раскрывшее качественные особенности почвенного гумуса. Согласно этому учению главными компонентами почвенного гумуса, отражающими зонально-генетические условия и особенности гумификации, являются специфические гуминовые вещества: гуминовые кислоты, фульвокислоты и гумин. Эта концепция оказалась весьма плодотворной и позволила выявить закономерности изменения состава гумуса по типам почв.

Ранние попытки выявить качественные особенности гумуса различных типов почв по содержанию в них неспецифических соединений не были успешными, тогда как метод Тюрина позволил установить общую закономерность изменения соотношения количества гуминовых кислот и фульвокислот (Сгк: СфК) как функции факторов почвообразования. Это позволило использовать величину Сгк: СфК как диагностический и классификационный признак почв.

В 1940 – 1950 гг. в исследованиях почвенного гумуса складываются три основных направления: эколого-биохимическое, структурно-аналитическое и синтетическое. Синтетическое направление характеризовалось поиском путей синтеза гуминовых кислот из простых мономерных соединений: фенолов, хинонов, моносахаров, аминокислот.

Такие опыты проводились во многих странах; наиболее яркий представитель этого направления – В. Фляйг (Германия), которому удалось выявить некоторые механизмы окисления и поликонденсации фенолов и аминокислот с образованием темноокрашенных гуминоподобных веществ.

Аналогичные опыты были выполнены в России и многих других странах [25].

Структурно-аналитическое направление характеризовалось углубленными исследованиями состава и строения выделенных из почв препаратов гумусовых кислот. В этих исследованиях были установлены: элементный состав гуминовых кислот и фульвокислот, функциональные группы, состав продуктов деструкции, молекулярные параметры (включая молекулярные массы). На основе полученных данных были предложены схемы строения гумусовых кислот.

В нашей стране большой вклад в развитие этого направления внесли А.А. Шмук, С.С. Драгунов, В.И. Касаточкин, Т.А. Кухаренко, Л.Н. Александрова. Аналогичные исследования за рубежом выполняли В. Фляйг, Г. Бейтельшпахер (ФРГ), Г. Фельбек, В. Форсит (США), М. Шнитцер (Канада), Т. Хаяси, Т. Нагаи, К. Кумада (Япония) и др.

В многочисленных экспериментальных работах этого направления широко использовались наиболее совершенная аппаратура и новейшие методы исследования.

Наибольшими успехами характеризовалось эколого-биохимическое направление (И.В. Тюрин, М.М. Кононова, В.В. Пономарева, Л.Н. Александрова), рассматривавшее реальные процессы трансформации органических остатков и гумусовых веществ в ходе почвообразования и использовавшее с этой целью все достижения химии почв.

К числу наиболее важных достижений эколого-биохимических исследований следует отнести две гипотезы формирования гуминовых кислот, предложенные М.М. Кононовой и Л.Н. Александровой. Эти гипотезы получили признание в нашей стране и за рубежом и лежат в

основе современных представлений о путях и механизмах превращения неспецифических органических соединений в специфические гумусовые вещества.

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

Мария Михайловна Кононова (1898 – 1979) – крупнейший исследователь органического вещества почв. Основные итоги работ М.М. Кононовой были изложены в монографиях «Проблема почвенного гумуса и современные задачи его изучения» (1951) и «Органическое вещество почвы. Его природа, свойства и методы изучения» (1963).

М.М. Кононовой была создана стройная схема процесса гумификации, основанная на представлениях о реакции конденсации хинонов и аминокислот, Схема включает первоначальные этапы превращений исходных растительных остатков под влиянием животных и микроорганизмов.

Взгляды Кононовой оказали большое влияние на развитие проблемы в 1950 – 1970 гг. и получили признание практически во всех странах мира. Характерной особенностью исследований Кононовой было применение новых методов для решения проблем географических закономерностей и биохимии гумусообразования. Книги М.М. Кононовой были удостоены Государственной премии, переведены на ряд языков и изданы в Англии, Германии, Польше, Японии, Китае.

Вера Владимировна Пономарева (1908 – 1978) создала основы учения о связи содержания, состава и свойств гумуса различных типов почв с их генезисом и плодородием. Ею были изучены процессы формирования гумусного профиля главнейших типов почв: черноземов, каштановых, серых лесных, бурых лесных, подзолов и других почв. На основе развития биохимических представлений о сущности почвообразования Пономарева выдвинула оригинальную концепцию теории подзолообразовательного процесса.

Очень велико значение методических работ Пономаревой; ею были созданы новые методы исследования группового и фракционного

состава гумуса, широко используемые всеми исследователями органического вещества почв в нашей стране и за рубежом.

Людмила Николаевна Александрова (1908 – 1983) выполнила фундаментальные исследования по механизмам органоминеральных взаимодействий. Она разработала теорию взаимодействия гумусовых веществ с катионами металлов, гидроксидами и слоистыми алюмосиликатами, а на этой основе создала классификацию органоминеральных производных гумусовых кислот.

Изучение закрепления гуминовых веществ в почве привело Л.Н. Александрову к выводу о необходимости систематического обогащения дерново-подзолистых почв органическим веществом. В 1966 г. Александрова сформулировала основы новой гипотезы процесса гумификации, согласно которой этапами этого процесса являются окислительное кислотообразование, формирование азотистой части молекулы, фракционирование и дальнейшая трансформация новообразованных гумусовых кислот. Итогом ее многолетних теоретических и экспериментальных исследований стала монография «Органическое вещество почвы и процессы его трансформации» (1980).

В первой половине XX в. были установлены основные положения химии почв. Подробно изучен химический состав главных типов почв, состав их илистых фракций, установлено кристаллическое строение минералов тонкодисперсных фракций и определен минералогический состав почв.

Выявлены важнейшие закономерности катионного обмена, поглощения фосфатов почвами, вскрыта природа и формы проявления почвенной кислотности, изучен состав почвенных растворов. Охарактеризованы закономерности гумификации, выявлена качественная неоднородность гумуса различных типов почв, вскрыты важнейшие элементы строения гуминовых кислот. Наконец, что очень важно, создана система методов химического анализа и химической характеристики почв [32].

В кратком очерке нет возможности перечислить все наиболее важные работы, выполненные в этот период; проблемы химии почв разрабатывались не только химиками, но также специалистами в области генезиса почв, географии, агрохимии и агрономии.

Но приведенные примеры в достаточной мере обрисовывают характер исследований, выполнявшихся в рассмотренный период.

Одно из направлений такого рода несомненно было связано с проблемой почвенной кислотности, которую внимательно и с большим талантом изучал известный почвовед Василий Андреевич Чернов (1901-1960).

Второе важное направление в работах В.А. Чернова было посвящено исследованию диффузионного передвижения в почвах различных солей, и этими работами была доказана применимость к процессам диффузии ионов в почвах закона Фика. Это было доказано на примере перемещения в почвах анионов типа СП и NO₃⁻. Конечно, были обнаружены некоторые отклонения от закона Фика, но им было дано достаточно удовлетворительное объяснение.

Третье и, пожалуй, важнейшее направление работ В.А. Чернова было посвящено физико-химическим закономерностям обмена катионов в почвах и природе почвенной кислотности. Последняя проблема потребовала от В.А. Чернова разработки ряда оригинальных методических приемов (в частности, метода одновременного определения в одном растворе ионов водорода и ионов алюминия).

С 30-х годов активно исследуются проблемы химии почв. Столь быстрое развитие химических исследований в почвоведении было обусловлено запросами планового сельского хозяйства, задачами освоения новых земель и повышения почвенного плодородия. С этой целью в нашей стране были созданы специальные химические и физико-химические почвенные лаборатории.

О повышении роли химии почв в решении важнейших практических задач сельскохозяйственного производства говорят публикации таких работ, как статьи А.Н. Соколовского «Задачи производственных анализов почв» (1932), И.В. Тюрина «Программы анализов при почвенных исследованиях, выполняемых с производственными целями» (1933) и др.

Многие теоретические разработки нашли широкое применение в практике сельского хозяйства, например рекомендации по известкованию кислых почв, гипсованию солонцов и другие приемы химической мелиорации.

Химическая характеристика почв все шире использовалась для оценки их плодородия и разработки рациональных приемов применения минеральных и органических удобрений.

Методы и законы химии почв являлись основой для классификации почв, теории их генезиса, для разработки проектов орошения и осушения почв, промывок засоленных почв.

В период 1930 – 1940 гг. происходило становление химии почв как самостоятельного раздела почвоведения. В это время создавались учебные курсы и учебные пособия по химии почв. Первый университетский курс химии почв начал читать в 1935 г. профессор Московского университета Е.П. Троицкий.

Химия почв как часть курса агрохимии читалась и в сельскохозяйственных институтах.

Курс химии почв в Пермском сельскохозяйственном институте в 1926 – 1931 гг. читал профессор А.Ф. Тюлин, а в 1932 – 1934 гг. – А.Е. Возбуждая, на основе этого курса А.Е. Возбуждой было создано первое учебное пособие «Химия почвы» (1935), выдержавшее несколько изданий.

Дальнейшее развитие химии почв шло как путем углубления знаний в области, ставших уже традиционными проблем, так и путем развития новых направлений. Для этого периода характерно особо быстрое внедрение в почвоведение новейших технических средств, новых приборов и методов. В то же время происходило быстрое проникновение в химию почв идей и принципов других наук, особенно органической и физической химии [27].

В почвоведении начали систематически использоваться термодинамические подходы; математические методы постепенно стали обычным средством решения почвенно-химических задач. Широко применялись теоретические основы и методы химии высокомолекулярных соединений и биохимии.

В числе новых проблем, быстрое развитие которых происходило в конце 40-х – начале 50-х годов, следует упомянуть проблему микроэлементов.

Актуальность изучения микроэлементов возникла в связи с тем, что была установлена их необходимость, а зачастую и незаменимость во многих жизненно важных физиологических процессах. Недостаток микроэлементов замедляет рост и развитие, вызывает многие болезни растений, животных и человека.

Практически единственным источником большинства микроэлементов для живых организмов служит почва. Постановка микроэлементной проблемы в нашей стране связана главным образом с именами академиков В.И. Вернадского и А.П. Виноградова, определенное внимание микроэлементам уделял К. К. Гедройц. В 1957 г. вышла книга А.П. Виноградова «Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах»; в том же году состоялось

Первое Межвузовское совещание по микроэлементам в почвах, которое наметило перспективный план совместных исследований различных вузов страны.

Например, В.А. Чернов опубликовал работу, посвященную микроэлементам в почвах Ярославской области. Большой вклад в микроэлементную проблему внес академик Я.В. Пейве. Ян Вольдемарович Пейве (1906 – 1976) – один из основоположников нового направления в почвоведении: биохимии микроэлементов. Еще в 30-е годы он исследовал роль бора, меди и других микроэлементов в повышении урожайности льна. Особенно активно эта проблема разрабатывалась в период 1946 – 1958 гг. в созданной им лаборатории биохимии почв и микроэлементов (Латвия).

Я.В. Пейве связывал содержание и распределение микроэлементов в почвах с процессами почвообразования и химическими особенностями самих элементов, выявил основные закономерности, управляющие состоянием микроэлементов в почвах. Основные итоги работы были изложены им в монографии «Биохимия почв» (1961). Я.В. Пейве разработал также новые методы определения в почве подвижных соединений калия, алюминия, гумусовых веществ, методы определения микроэлементов.

В этот период ученые определили необходимые для растений уровни содержания микроэлементов, изучали различные соединения микроэлементов, закономерности их миграции и аккумуляции в почвенном профиле. Для ряда регионов страны были составлены картограммы валового содержания микроэлементов в почвах и подвижных форм соединений.

Развивая учение академика В.И. Вернадского, известный ученый-геохимик В.В. Ковальский разработал принципы и схемы биогеохимического районирования и выделил биогеохимические провинции с избыточным или недостаточным содержанием микроэлементов.

В середине XX в. большой творческий вклад в развитие химии почв и учение о микроэлементах внес профессор Московского университета Н.Г. Зырин (1909 – 1997). Важная сторона его научной деятельности была посвящена почвенной химии тяжелых металлов, преимущественно это ртуть, медь, цинк, кадмий, свинец. Такие работы охватывали сложную систему почва – порода – природные воды – растения, что позволяло, в частности, обосновать принципы и теорию почвенно-химического мониторинга.

Были довольно подробно изучены механизмы воздействия промышленных объектов на уровни загрязнения природной среды и в первую очередь загрязнения целинных и пахотных почв рядом металлов: медью, цинком, свинцом, ртутью. По названной тематике опубликовано несколько книг - «Химия тяжелых металлов, мышьяка и молибдена в почвах» (1985), «Импактное загрязнение почв металлами и фторидами» (1980).

Под руководством Н.Г. Зырина были проведены обширнейшие исследования, которые поражают как размахом географических обследований, так и глубиной почвенно-химических разработок. В географическом аспекте были охвачены многие, даже очень отдаленные от Москвы регионы, изучены разные почвы от Карпат на западе до Сихотэ-Алиня на востоке, от Таймыра на севере до Чимкента и предгорий Тянь-Шаня на юге. Обладая огромным материалом, охватывающим почти все природные зоны страны, Н.Г. Зырин подготовил много студентов и аспирантов по названной тематике и поставил важнейшую задачу составления картосхемы техногенного загрязнения почв страны, но, к сожалению, не успел эту задачу выполнить.

Успехи в изучении микроэлементов были в значительной мере обусловлены широким внедрением в почвоведение экспрессных инструментальных методов анализа. Совершенствование техники исследований начинается еще в 40-е годы и быстро нарастает в 1950-1960 гг.

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

Бурное развитие промышленности, транспорта, широкое применение удобрений и ядохимикатов поставили перед химией почв новую задачу, которая становится особенно острой в 1960 – 1970 гг.

Это проблема химического техногенного загрязнения окружающей среды, в том числе и почв. К числу загрязняющих веществ относятся продукты сгорания различных видов топлива, атмосферные выбросы промышленных предприятий, промышленные и бытовые стоки, вынос и смыв компонентов минеральных удобрений и некоторые другие.

В настоящее время решаются вопросы о допустимых уровнях загрязнения почв в различных регионах страны, трансформации и закреплении в почвах химических веществ техногенного происхождения, устойчивости почв к загрязнению, влиянии техногенных веществ на растительный покров [24].

Ведется поиск путей предотвращения вредного влияния загрязняющих веществ на урожай и качество растительной продукции. Большой вклад в решение этой проблемы внесли ученые Московского университета Н.Г. Зырин, М.А. Глазовская, В.Г. Минеев, Ф.А. Тихомиров. Актуальной стала разработка системы почвенно-химического мониторинга фоновых и загрязненных территорий, совершенствование системы почвенно-экологических показателей (Д.С. Орлов, Л.А. Гришина, Г.В. Добровольский, Г.В. Мотузова, Л.К. Садовникова).

Контрольные вопросы

1. В чем заключается общепланетарное значение почвы?
2. Каковы функции почвы в литосфере?
3. Каково значение почвы в гидросфере?
4. Какое воздействие оказывает почва на атмосферу?
5. Какое значение почв в жизни и хозяйственной деятельности человека?
6. Какие основные этапы развития химии почв вы знаете?
7. Какие вопросы решались на первом этапе развития химии почв?
8. Какие направления изучения почв были в древнем Китае, странах Средней Азии?
9. Как изучалась химия почв в средние века?
10. Чем характеризовалась химия почв в период Возрождения?

11. Какие основные направления развития химии почв имеет в настоящий период?

12. История развития химии почв как науки.

13. Современная химия почв, ее содержание, задачи и дискуссионные проблемы.

14. Связь химического состава почвы с физическими и механическими ее свойствами.

15. Почвообразовательный процесс как совокупность элементарных химических и физико-химических процессов.

Глава 2. ЭЛЕМЕНТНЫЙ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОЧВ

Итогом почвообразовательного процесса является формирование почвенного тела. По элементному составу почв можно судить о ведущей роли того или иного фактора почвообразования. Считается, что неорганические вещества почвы наследуют от почвообразующих пород, а органические являются результатом «работы» живых организмов.

Элементный состав оказывается результатом совместного влияния всех факторов почвообразования на формирующееся почвенное тело. Так растения, например, особенно это относится к ксерофитам, являются не только поставщиками органического вещества в почвы (черноземы, каштановые почвы и др.), но и, накапливая минеральные соли в надземных органах, способствуют развитию процессов засоления.

Сложный механизм взаимодействия факторов почвообразования отметил еще В.В. Докучаев, назвав почвы «зеркалом ландшафта», т.е. результатом воздействия на них конкретных ландшафтных условий.

Определение элементного состава почв является следующим после морфологического описания этапом любого почвенного исследования, т.к. используется для уточнения классификационной принадлежности почв, дает представление о потенциальном плодородии почв, является основой для определения комплекса мероприятий по повышению и воспроизводству почвенного плодородия.

Практически все процессы, протекающие в почвах, имеют сложный комплексный характер, что обусловлено спецификой почвы как природного тела. В числе химических особенностей почв можно назвать следующие:

Полихимизм. Почва содержит очень большой набор химических элементов и веществ, причем один и тот же элемент представлен, как правило, несколькими соединениями, а одно и то же вещество может находиться в различных кристаллических или аморфных состояниях.

Гетерогенность и полидисперсность. Почва представляет собой многофазную систему с развитыми неоднородными поверхностями раздела, на которых происходят процессы сорбции и десорбции (включая хемосорбцию) органических и минеральных компонентов.

Органно-минеральные взаимодействия – одна из наиболее специфичных почвенных особенностей и существенная черта почвообразования. В почвах формируются не только простые и комплексные соли, но и сложные адсорбционные комплексы, состоящие из минералов и органических веществ.

Динамичность почвенных процессов. Для природных почв характерны суточная, сезонная, годовая и вековая динамика. Изменения происходят непрерывно, что заставляет трансформировать классические химические представления и понятия.

Пространственная неоднородность – неотъемлемое почвенное свойство, обусловленное исходной пространственной неоднородностью факторов почвообразования (первичная неоднородность); она может нарастать по мере развития почвообразовательного процесса (вторичная неоднородность).

Неравновесность состояний и термодинамическая необратимость процессов. Почва – открытая термодинамическая система, через которую непрерывно протекает поток энергии и вещества. Это не позволяет достичь равновесных состояний, что усугубляется и своеобразной кинетикой почвенно-химических процессов, в которых сочетаются и очень быстрые и крайне медленно протекающие реакции.

Основой понимания происходящих в почвах процессов является знание химического состава почв и его изменений при почвообразовании и использовании почвенного покрова. Химический состав почв характеризуется двумя показателями: элементным и фазовым (вещественным) составом.

2.1. Особенности элементного состава почв и способы его выражения

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

Элементным составом почв называют набор и количественное соотношение химических элементов в почвенной массе. В качестве синонима «элементного состава» иногда употребляют термин «валовой состав почвы», имея в виду все количество каждого элемента в почве независимо от форм его соединений.

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

Почвы содержат практически все природные элементы периодической системы Д.И. Менделеева. По набору элементов и их количественному содержанию почвы существенно отличаются от живых организмов, минералов и горных пород. Живые организмы состоят главным образом из элементов-органогенов – углерода, азота, водорода, кислорода, фосфора, серы; так называемые минеральные компоненты входят в их состав в сравнительно небольших количествах. Индивидуальные минералы содержат, как правило, небольшой набор элементов.

В почвах практически все входящие в их состав элементы являются обязательными и необходимыми. Большой набор элементов – первая отличительная особенность почв. Вторая особенность заключается в сочетании высокого содержания углерода и кремния, что отражает взаимное влияние двух факторов почвообразования: растительного и животного мира, с одной стороны, и почвообразующих пород – с другой. Третья особенность – большой диапазон концентраций, охватывающий 4-5 порядков и даже достигающий 9-10 порядков.

1. **Элементный состав отражает многие и наиболее важные итоги почвообразовательного процесса.** По элементному составу различаются генетические горизонты почв; в частности, **перегнойно-аккумулятивные** горизонты отличаются повышенным содержанием **C, P, N**; в **иллювиальных** горизонтах накапливается **Fe, Al** и ряд других элементов. В **элювиальных** горизонтах повышено количество **кремния** и понижено содержание многих других элементов.

Совокупность элементных составов генетических горизонтов одного почвенного профиля служит показателем направления почвообразовательного процесса.

Полный анализ элементного состава позволяет во многих, хотя и не во всех случаях определить главное направление процесса, результат почвообразования.

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

Практически полная мобилизация всех запасов невозможна, но даже мобилизация ближних резервов в течение десятилетий приводит к истощению почвы. Полная мобилизация элементов означает полную деградацию, разрушение почвы, превращение почвы в бесплодную смесь оксидов. Следовательно, даже из данных элементного состава почв вытекает необходимость обеспечения **бездефицитного баланса всех элементов** питания в пахотных почвах.

3. Элементный состав – один из важнейших факторов, который обуславливает выбор методов химического и физико-химического анализа почв. Любая почва содержит большой набор элементов, причем содержание их колеблется от десятков процентов до 10^{-9} – $10^{-10}\%$. Многие элементы оказывают взаимное мешающее влияние при химическом анализе, причем соотношение мешающих и определяемых элементов часто складывается очень неблагоприятно. Поэтому при химическом анализе почв широко используются методы концентрирования и различные приемы отделения определяемых элементов от мешающих выполнению анализа.

Элементный состав почвы и ее гранулометрических фракций может быть использован как дополнительный диагностический признак

при идентификации почвенных минералов, особенно в тонкодисперсных фракциях.

2.2. Мольные отношения элементов

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

В почвоведении широко используются вычисление отношений таких пар, как C : H, C : N, C : O, SiO₂ : Al₂O₃, SiO₂ : Fe₂O₃.

По отношению C : H можно сделать заключение о типе строения органических веществ почв,

отношение C : N характеризует обогащенность гумуса азотом и позволяет судить о некоторых особенностях гумусообразования, величина SiO₂ : Al₂O₃ характерна для различных типов глинистых минералов и может быть использована как дополнительный диагностический признак при определении минералогического состава, отношения SiO₂ : Al₂O₃ или SiO₂ : Fe₂O₃ используются для деления кор выветривания и почв на типы по их химическому составу.

Чтобы получить мольные отношения оксидов, необходимо вначале рассчитать их мольные величины, для чего найденные при анализе содержания оксидов (в процентах) разделить на массы их молекул. Затем мольную величину одного разделить на мольную величину второго.

Формулы для вычисления мольных отношений:

$$\text{для отношения SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 \quad \frac{\text{SiO}_2(\%) \times 102}{60 \times \text{Al}_2\text{O}_3(\%)} = \frac{\text{SiO}_2(\%)}{\text{Al}_2\text{O}_3(\%)} \times 1,7$$

$$\text{для отношения SiO}_2 : \text{Fe}_2\text{O}_3 \quad \frac{\text{SiO}_2(\%) \times 160}{60 \times \text{Fe}_2\text{O}_3(\%)} = \frac{\text{SiO}_2(\%)}{\text{Fe}_2\text{O}_3(\%)} \times 2,67$$

Кроме установления потери или прибавки вещества в генетических горизонтах по сравнению с материнской породой, отношения SiO₂ : Al₂O₃ или SiO₂ : Fe₂O₃ используют для деления кор выветривания и почв на типы по их химическому составу.

С.В. Зонн предложил разделение кор выветривания по молярным отношениям в илестой фракции на:

1. **аллитные** ($\text{SiO}_2 : \text{R}_2\text{O}_3 < 2,5$) с подразделением на аллитные (Al_2O_3 резко преобладает над Fe_2O_3), ферраллитные (Al_2O_3 преобладает над Fe_2O_3) и ферритные (Fe_2O_3 преобладает над SiO_2 и Al_2O_3 не только в илестой фракции, но и во всей массе коры);

2) **сиаллитные** ($\text{SiO}_2 : \text{R}_2\text{O}_3 > 2,5$) с подразделением на сиаллитные и феррсиаллитные. Для последних характерно суженное отношение $\text{SiO}_2 : \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Анализ молярных отношений в этом случае показывает, какие элементы накапливаются в породе в результате выветривания.

Также величина $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ характерна для различных типов глинистых минералов и может быть использована как дополнительный диагностический признак при определении минералогического состава (для идентификации глинистых минералов).

2.3. Фазовый состав почвы

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



Рис. 2. Многофазность почвы

Почвообразование осуществляется в результате множества

протекающих одновременно или последовательно процессов и химических реакций. Полной и достаточно стройной классификации этих процессов пока нет.

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

1. Процессы трансформации органических и минеральных компонентов почвы.

2. Процессы переноса вещества.

Специфические сложные процессы формирования отдельных почвенных горизонтов или почвенного профиля.

Процессы трансформации объединяют химические реакции разложения, синтеза и перестройки различных веществ, входящих в почвообразующую породу, в состав почвы или привносимых в почву извне.

К ним относятся все реакции выветривания (разложения) минералов и горных пород, идущие путем растворения, окисления, восстановления, гидролиза и т. П. Сюда же входят реакции минерализации органического вещества, процессы гумификации, реакции образования и растворения осадков.

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

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

Понимание всех этих процессов опирается уже не на элементный состав почвы, а на ее вещественный (молекулярный) состав. В конкретных реакциях участвуют не атомы, а ионы и молекулы, и поэтому химия почв реально базируется на свойствах молекул.

Характерная черта любой почвы – ее многофазность, когда молекулы одного типа могут входить в разные фазы и поэтому в неодинаковой степени участвовать в химических реакциях.

Фазой называется совокупность гомогенных частей гетерогенной системы, обладающих одинаковым составом и одинаковыми термодинамическими свойствами, независимо от массы.

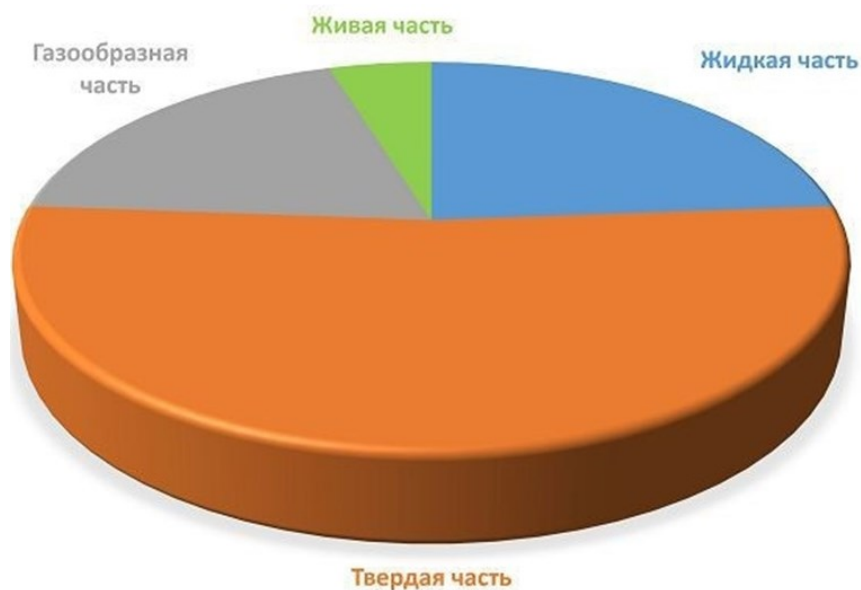


Рис. 3. Соотношение фаз почвы

Иногда фазу определяют как совокупность всех гомогенных частей системы, одинаковых во всех точках по составу и по всем химическим и физическим свойствам и отграниченных от других частей системы некоторой видимой поверхностью (поверхностью раздела).

Если исходить из этого определения, то становится ясно, что почва представляет собой многофазную систему. Излагаемые иногда представления о почве как о трехфазной системе (твердая, жидкая, газообразная фазы) не согласуются со строгим определением понятия «фаза».

Можно, очевидно, говорить о том, что почва представлена твердой, жидкой и газообразной частью, но термин «фаза» употребляется в химии и термодинамике в строго определенном смысле, и осуществлять подмену одного термина другим, несмотря на привычные для многих почвоведов представления, недопустимо.

2.4. Живая часть (фаза) почвы

Многообразные функции почвенных (организмов) проявляются в превращении веществ в почве, в их влиянии на питание растений, перемещение веществ и на структуру почвы.

Э. Рюбензам, К. Рауэ, 1969

Живая фаза почвы – это населяющие ее организмы, непосредственно участвующие в почвообразовательном процессе.

К ним относятся как микро так и макроорганизмы.

Макроорганизмы в свою очередь делятся на макрофауну и макрофлору. Наиболее распространенные представители макрофауны – грызуны, насекомые, насекомоядные, двупарноногие, равноногие, клещи, брюхоногие моллюски, многоножки, пауки и кольчатые черви. Макрофлора почвы в основном состоит из корней растений.



Рис. 4. Почвенная микробиота

Микроорганизмы включают микрофауну и микрофлору. Микрофауна делится на три группы: нематоды, простейшие и коловратки. Основными представителями почвенной микрофлоры являются бактерии, актиномицеты, водоросли и грибы.

Главными экологическими факторами, определяющими природу и количество заселяющих почву живых организмов, являются наличие органических остатков, температура и влажность почвы.

Основные характеристики живой фазы:

- общая биологическая (интенсивность биологических процессов, протекающих в почве),

- микробиологическая и ферментативная (способность почвы трансформировать химические соединения под влиянием ферментов) активность почвы,

- общая численность микро- и макроорганизмов в почве. С их деятельностью связаны три источника почвенного плодородия:

1) снабжение растений элементами зольного питания за счет разрушения минеральной части почвы;

2) вовлечение в биологический круговорот солнечной энергии, закрепляемой растениями в химических связях, путем ее освобождения и преобразования при разложении и синтезе новых органических соединений, что в конечном итоге приводит к формированию гумуса – основного энергетического фонда почвы;

3) связывание молекулярного азота и перевод его в доступные для растений соединения.

Кроме того, микроорганизмы, обладая большим разнообразным и лабильным ферментативным аппаратом, играют исключительно важную роль в формировании фитосанитарного состояния почвы.

Микрофлора почвы

Почва заселена огромным количеством микроорганизмов. В различных почвенно-климатических условиях их численность несколько отличается (табл.1.).

В зонах с низкими температурами количество микроорганизмов незначительно, существенно больше их в умеренных, субтропических и тропических зонах. В почвах, богатых органическим веществом, микроорганизмов больше, чем в бедных гумусом. Большая часть микроорганизмов сосредотачивается в верхнем слое почвы.

Таблица 1. Количество микроорганизмов в различных типах почв (Федоров М.В., 1963)

Почвы	Количество микроорганизмов, млн. шт.	
	На 1 г почвы	На 1 мг N почвы
Дерново-подзолистые	1000 – 2000	250
Черноземы	2500 – 3000	750
Сероземы	1800 – 3000	2400

В пахотном слое дерново-подзолистых почв масса микроорганизмов составляет 3,5 т/га, черноземов – 5,2 и сероземов – 5 т/га.

Микрофлора почвы представлена бактериями, актиномицетами, грибами, водорослями, вирусами и бактериофагами (рис. 53; Минеев В.Г., Ремпе Е.Х., 1990).

Бактерии – одноклеточные организмы с многочисленными и разнообразными морфологическими, анатомическими, физико-химическими и биохимическими свойствами.



Рис. 5. Микроорганизмы почв

Эта группа является наиболее распространенной и составляет 70 % от всех почвенных микроорганизмов. В 1 г плодородной почвы численность бактерий достигает нескольких десятков миллионов, а общая их биомасса превышает 0,5 т/га. [15].

Во всем мире не найдется почв, лишенных бактерий. Они присутствуют в почве даже на глубине около 5 м; но наибольшее их количество сосредоточено в верхнем 20 см слое.

Бактерии чрезвычайно малы – от 1 до 10 мкм в длину и от 0,2 до 1 мкм в ширину. Несмотря на свои маленькие размеры, бактерии играют важную роль в природе и обладают большой адаптивностью к внешним условиям и конкурентоспособностью. Эти организмы способны существовать как при очень низких температурах, так и при температуре, близкой к точке кипения воды. Они обладают способностью очень быстро размножаться – численность некоторых из них за 20 мин может удваиваться.

При необходимости бактерии резко снижают активность, образуют споры и в таком состоянии могут переносить продолжительное обезвоживание, действие высокого давления и вакуума, низких и высоких температур. Среди них встречаются автотрофы и гетеротрофы. Они являются активными участниками процессов аммонификации, нитрификации, фиксации азота, превращения серы, железа и ряда других элементов, способствуют повышению биологической активности почв, а вместе с тем и плодородия [17].

Актиномицеты – микроорганизмы, занимающие промежуточное положение между бактериями и плесневыми грибами. Их называют еще лучистыми грибами или плесневидными бактериями.

По численности в почве эти микроорганизмы занимают после бактерий второе место; составляя примерно 25 – 30 % почвенной микрофлоры.

Они присутствуют в нейтральных или щелочных, хорошо аэрируемых, не богатых влагой, но содержащих достаточное количество органического вещества почвах.

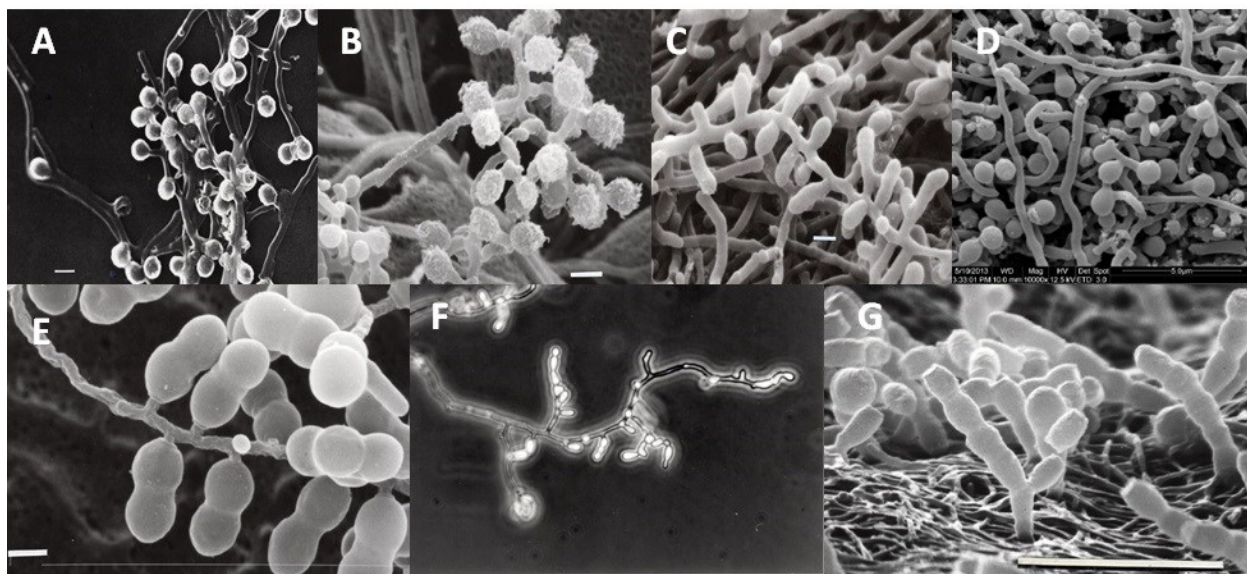


Рис. 6. Актиномицеты

Актиномицеты обладают богатым ферментативным аппаратом, позволяющим минерализовать труднорастворимые органические вещества. Они активно участвуют в процессах образования и минерализации гумуса.

Кроме того, актиномицеты являются продуцентами антибиотиков, тем самым способны оказывать губительное воздействие на различных возбудителей болезней, и, таким образом, играют важную роль в поддержании биологического равновесия в почве.

Грибы – обширная и разнообразная группа растительных гетеротрофных организмов, лишенных хлорофилла.



Рис. 7. Сапротрофные грибы

По численности они составляют 1-3 % от общего количества микрофлоры почвы. В 1 г поверхностного слоя почвы насчитывается до 1 млн. грибов, а их биомасса достигает 1,5 т/га.

Гетеротрофный тип питания обуславливает их активное участие в разложении растительных и животных остатков, благодаря чему они играют важную роль в образовании органических кислот и гумусовых веществ в почве.

Широкое распространение грибов в почве и значительная активность объясняются большой устойчивостью их к факторам внешней среды. Многие грибы способны развиваться в условиях высокой кислотности почвы, при которой ингибируется активная жизнедеятельность большинства бактерий.

Грибы, как правило, аэробы, поэтому развиваются обычно на поверхности субстрата. Они устойчивы к высушиванию, но для развития предпочитают влажную среду.

Грибы способны размножаться вегетативно и половым путем.

Водоросли – обширная группа микроскопических хлорофилл-содержащих растений.

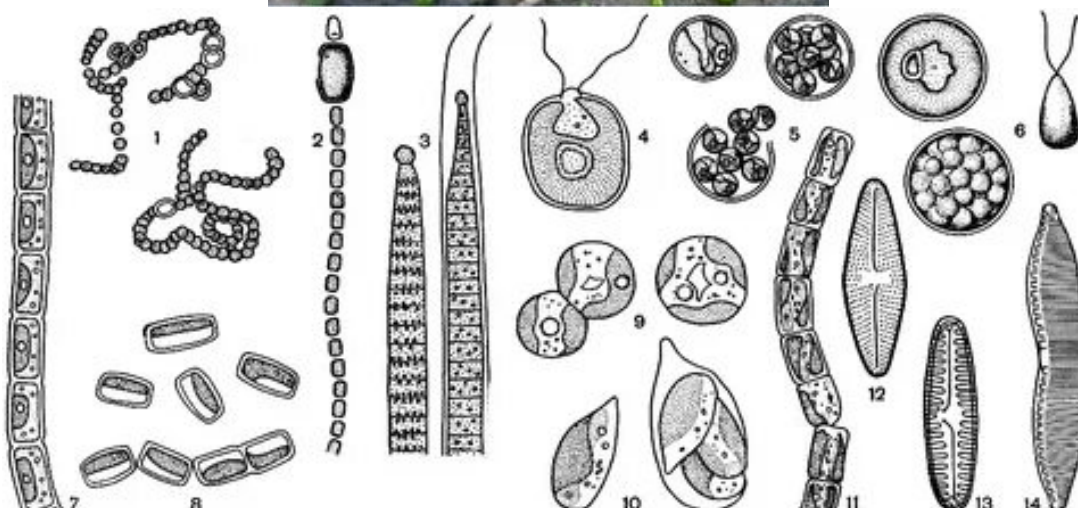


Рис. 8. Наиболее обычные водоросли, обитающие в почве: 1-3 – сине-зеленые водоросли (1 – *Nostoc microscopicum*, нити из колонии с гетероцистами и спорами; 2 – *Cylindrospermum licheniforme*, отдельная нить с гетероцистой и спорой; 3 – *Phormidium autumnale*, верхние участки двух нитей, одна из них с хорошо выраженным слизистым влагищем); 4-8 – зеленые водоросли (4 – *Chlamydomonas atactogama*, отдельная клетка в вегетативном состоянии; 5 – *Chlorella vulgaris*, отдельная клетка, образование автоспор и выход их из материнской клетки; 6 – *Chlorococcum humicola*, отдельная клетка, образование зооспор и зооспора отдельно; 7 – *Phormidium nitens*, участок нити; 8 – *Stichococcus bacillaris*, короткие нити, распадающиеся на отдельные клетки); 9-11 – желто-зеленые водоросли (9 – *Pleurochloris magna*, отдельные клетки разных размеров; 10 – *Monodus acuminata*, отдельная клетка и образование автоспор; 11 – *Heterothrix exilis*, участок нити); 12-14 – диатомовые водоросли (12 – *Navicula mutica*; 13 – *Pinnularia borealis*; 14 – *Hantzschia amphioxys*)

В отличие от других групп микроорганизмов, скопления водорослей легко заметить невооруженным глазом при их обильном развитии на почве. Особенно интенсивно развиваются водоросли на поверхности почв до посева и после уборки урожая сельскохозяйственных культур. При этом наблюдается позеленение почвы, которое получило название «цветения».

Чаще «цветение» почвы бывает весной и осенью при сочетании благоприятных условий влажности, температуры, освещенности и наличия элементов минерального питания.

Народные приметы связывают «цветение» почвы с хорошим урожаем. В этот период на 1 см² поверхности почвы может развиваться до 40 млн. клеток, а их биомасса достигает 1,5 т/га. После отмирания эта масса включается в биологический круговорот, используется другими микроорганизмами и через них – высшими растениями.

Велика роль водорослей в почвообразовательном процессе. Они первые заселяют вулканические пеплы и лаву, начиная, таким образом, процесс их превращения в почву. Пионерская роль водорослей, как первопоселенца проявляется и при их разрастании на чисто минеральных субстратах антропогенного происхождения – строительных выбросах, промышленных отвалах [25].

Водоросли обнаруживаются во всех почвах, включая почвы тундр и пустынь. Их численность варьирует в одной и той же почве в зависимости от влажности, солевого режима и условий освещения от 5 тыс. до 1,5 млн. клеток в 1 тонне почвы, а биомасса достигает сотен килограммов на гектар.

Годовая продукция водорослей в разных почвах колеблется в пределах 50 – 1500 кг/га. Водоросли повышают плодородие почвы, обогащая ее органическими веществами. Выделяемая ими слизь способствует оструктуриванию почвы. Водоросли обогащают почвенный раствор кислородом, выделяемым в процессе фотосинтеза, и тем самым создают благоприятные условия для развития аэробных микроорганизмов, играющих, в свою очередь, важную роль в процессе корневого питания растений. Наибольшее практическое значение имеют сине-зеленые водоросли, обладающие способностью связывать атмосферный азот и обогащать им почву.

Вирусы – группа ультрамикроскопических, облигатных внутриклеточных паразитов, способных размножаться только в клетках живых органов. Они являются возбудителями заболеваний человека, животных, растений, насекомых, простейших и микроорганизмов.

Вирусы обладают следующими характерными особенностями, отличающими их от других микроорганизмов:

- 1) не задерживаются бактериологическими фильтрами;
- 2) не имеют клеточного строения;
- 3) не способны к росту и бинарному делению;
- 4) не имеют собственных метаболических систем;
- 5) содержат нуклеиновые кислоты только одного типа ДНК или РНК;
- 6) для их воспроизводства нужна только нуклеиновая кислота;
- 7) используют рибосомы клетки-хозяина для образования собственных белков;
- 8) не размножаются на искусственных питательных средах и могут существовать только в организме восприимчивого хозяина.

Вирусы не размножаются в почве, но могут долго сохраняться в ней. Размеры вирусов колеблются в пределах от 15-20 до 300 – 400 мкм.

Бактериофаги – вирусы бактерий и актиномицетов. Своей внешней формой они напоминают запятую или ракетку для пинг-понга. Масса бактериофага примерно в 1000 раз меньше массы бактерии. Фаги специфичны, поражают только определенные виды клеток или группы близко родственных организмов.

Удобрения и **микрофлора почвы**. Внесение в почву органических и минеральных удобрений не только улучшает питание растений, но и изменяет условия существования почвенных микроорганизмов, которые для жизнедеятельности также нуждаются в минеральных элементах.

Совершенно очевидно, что удобрения могут оказывать на микроорганизмы не только прямое, но и опосредованное воздействие – через растения и животных. При благоприятных климатических условиях численность микроорганизмов после удобрения почвы значительно возрастает.

Удобрение почвы навозом способствует повышению общего содержания в ней микроорганизмов примерно в два раза. При этом увеличивается не только число бактерий, но также актиномицетов и грибов.

Положительное влияние на микрофлору почвы оказывают и минеральные удобрения. Однако их действие зависит от вида, дозы, срока и способа внесения.

При внесении аммония форм азотных удобрений, преимущественно возрастает численность бактерий. Удобрение почвы карбамидом создает лучшие условия для развития как бактерий, так и актиномицетов. Нитратные формы удобрений в большей степени стимулируют развитие грибов и бактерий, использующих минеральный азот [36].

Существенное влияние на почвенную микрофлору оказывают фосфорные удобрения, хотя и в меньшей степени, чем азотные. Эти удобрения повышают как общую, так и численность отдельных групп микроорганизмов. В наибольшей степени фосфорные удобрения увеличивают численность аммонифицирующих бактерий и актиномицетов, минерализующих органическое вещество почвы.

2.5. Биологическая активность почвы

Биологическая активность почвы – это совокупность происходящих в почве биохимических реакций, которые приводят к возобновлению запаса использованных или разложившихся составных веществ, благодаря чему она обладает своеобразным гомеостазом. Биологическая активность почвы зависит от численности и видового состава обитающих в ней живых микроорганизмов, типа почвы, времени года, климата и культуры земледелия. Поэтому, говоря о биологической активности почвы, нужно учитывать всю совокупность условий и факторов, в которых данная почва сформировалась.

Показателями биологической активности служат: выделение углекислоты, то есть дыхание почвы; способность почвы к аммонификации и накоплению нитратов; скорость разложения клетчатки; активность ферментов азотного и фосфорного обмена, а также ферментов, катализирующих окислительные процессы; абсолютное количество микроорганизмов, особенно азотобактера, эпифитных бактерий и неспоровых почвенных бактерий.

Показатели биологической активности почвы необходимы для ее характеристики как биологической системы и оценки степени изменения под влиянием антропогенного воздействия, в особенности от повреждения токсикантами и техногенными перегрузками.

Ни один из показателей биологической активности в отдельности не отражает сложности биологических и биохимических изменений, происходящих в почве. Для сравнительной оценки биологической активности почвы по совокупности предложена шкала показателей.

Таблица 2. Шкала сравнительной оценки биологической активности почвы (Кирюшин В.И., 1996)

Показатель	Активность				
	Очень слабая	слабая	средняя	высокая	очень высокая
Выделение CO ₂ , CO ₂ /10 г сутки	<5	5-10	10-15	15-25	>25
Каталаза, O ₂ , см ³ /мин	<1	1-3	3-10	10-30	>30
Дегидрогеназа по восстановлению ТТХ, мкл H ₂ /сут	<3	3-7	7-15	15-22	>22
Фосфатаза, мг P ₂ O ₅ /10 г/ч	<5	0,5-1,5	1,5-5,0	5-15	>15
Протеаза, мг альбум./10 г/ч	<0,5	0,5-1	1-2	2-3	>3
Инвертаза, мг глюкозы/г/сут	<5	5-15	15-20	50-150	>150

Примечание. ТТХ – 2,3,5-трифенилтетразолий хлористый.

Наибольшее влияние на биологическую активность почвы оказывают органические удобрения и особенно навоз. С навозом в почву поступает большое количество питательных веществ для почвенной микрофлоры и масса микроорганизмов, для которых, однако, в почве нет условий для развития. Только часть бактерий навоза сохраняется в почве и включается в ее метаболизм. Это микроорганизмы, разлагающие целлюлозу и пектин, а также аммонификаторы.

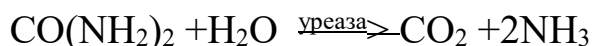
Такое же положительное влияние на биологическую активность почвы оказывают зеленые удобрения и компосты, поскольку с ними микроорганизмы получают усвояемые соединения углерода и азота.

Действие минеральных удобрений на биологическую активность почвы зависит от вида, формы, срока, способа и нормы их применения.

Здесь уместно напомнить, что микроорганизмы не только используют внесенные в почву удобрения, как источник того или иного элемента питания, но и активно участвуют в их переводе в

формы, доступные для растений. Например, мочевина в почве подвергается гидролизу до аммиака под влиянием уреазы – фермента, выделяемого микрофлорой. Сама по себе мочевина практически не поглощается растениями, но ионы аммония – превосходный источник азота для них [19].

Ферментативный гидролиз мочевины осуществляется по следующей схеме:



Аммиак взаимодействует в почве с минеральными кислотами, образуя соли, диссоциирующие в водной среде на ионы.

Некоторые удобрения губительно действуют на почвенные микроорганизмы. Примером может служить цианамид кальция, который после внесения в почву стерилизует ее. Однако уже через короткое время это соединение под действием ряда бактерий и грибов разлагается и превращается в водорастворимый нетоксичный карбонат аммония, используемый микроорганизмами и растениями как источник азота.

Повышают биологическую активность почвы калийные, кальциевые, магниевые, серные и железные удобрения. Таково же действие и микроэлементов. В общем можно сказать, что применяемые в сельском хозяйстве минеральные и органические удобрения повышают биологическую активность почв, т. е. способствуют увеличению численности и группового состава микроорганизмов, усилению дыхания почвы и ее ферментативной активности.

Однако применение высоких норм минеральных удобрений вызывает нарушение естественного круговорота основных органо-генных элементов в природе, что отрицательно сказывается на жизнедеятельности почвенных микроорганизмов.

Депрессивное влияние высоких норм минеральных удобрений на развитие активной микрофлоры связано с повышением концентрации почвенного раствора и наличием в больших количествах подвижных форм азота, особенно N-NO_3 , изменением pH почвы, а также накоплением нитратов, обладающих ингибирующими свойствами отношении к растениям и микроорганизмам.

В почвах с повышенным количеством нитратного азота наблюдается упрощение видового состава грибов рода *Penicillium*, увеличивается содержание стерильного мицелия, а у отдельных видов отмечается изменение некоторых морфологических признаков.

2.6. Газовая фаза

Газовая фаза почвы – это воздух, заполняющий поры, свободные от воды. Его количество зависит от общей порозности и степени увлажнения. Эта зависимость обуславливается типом почвы, структурным состоянием и степенью ее окультуренности.

В почве содержится воздух, состав которого отличается от атмосферного большим количеством углекислого газа, меньшим количеством кислорода. При недостатке воздуха в почве замедляется прорастание семян, ненормально развивается корневая система, подавляется микробиологическая деятельность.

Содержание воздуха в почве (ее воздухоемкость) зависит от скважности почвы и относительного количества пор, занятых водой.

Важно, чтобы непрерывно шел интенсивный обмен воздуха между почвой и атмосферой (аэрация), чтобы воздух, более богатый кислородом, поступал в почву, а бедный кислородом удалялся из нее.

Главным источником почвенного воздуха является атмосферный воздух и газы, образующиеся в самой почве. Попадая в почву, атмосферный воздух претерпевает значительные изменения. Поэтому состав почвенного воздуха отличается от атмосферного воздуха.

Таблица 3. Состав атмосферного и почвенного воздуха, %

воздух	O ₂	N	CO ₂	Прочие газы
атмосферный	20,95	78,08	0,03	1
почвенный (верхние 15-30 см)	11-21	78-86	0,3-8,0	-

Состав атмосферного воздуха достаточно постоянен, и содержание его основных компонентов практически не меняется. Почвенный воздух отличается значительной динамичностью.

Изменение состава почвенного воздуха происходит вследствие процессов жизнедеятельности организмов, дыхания корней растений и почвенной фауны, в результате окисления органического вещества.

Трансформация атмосферного воздуха в почве тем интенсивнее, чем выше ее энергетический потенциал и биологическая активность, а также зависит от сложности удаления газов из почвенного профиля.

Газовый режим почвы – совокупность всех взаимосвязных явлений: поступление газов в почву, передвижение по профилю, изменение содержания газов в почвенном воздухе в результате поглощения или выделения отдельных газов. При биологических и биохимических процессах.

Почвенный воздух находится в 4-х состояниях:

- свободном;
- защемленном;
- адсорбированным;
- растворенном.

Свободный почвенный воздух – свободно перемещается по системе почвенных пространств и обменивается с атмосферой. За его счет происходит аэрация почвы.

Защемленный почвенный воздух – находится в порах, зажат в двух сторон водой. Он неподвижен, не участвует в газообмене с атмосферой, препятствует фильтрации воды. Чем тяжелее механический состав почвы, тем больше эта часть почвенного воздуха.

Адсорбированный почвенный воздух – удерживается поверхностью твердых частиц. Адсорбция пропорциональна давлению газов и обратно пропорциональна температуре. Наибольшей поглотительной способностью обладают: органическое вещество почвы, полуторфные окислы и почвы тяжелого механического состава.

Растворенный почвенный воздух – газы, растворенные в почвенной воде.

Выделение из почвы в предземистый слой атмосферы углекислого газа называется **дыханием**.

Оно характеризуется скоростью выделения углекислого газа за единицу времени с единицы поверхности.

Дыхание почвы зависит как от ее аэрации, так и от интенсивности потребления O_2 и продуцирования CO_2 .

Кислород в почве потребляют корни растений, аэробные микроорганизмы и обитающие в ней животные. Небольшая часть его расходуется на химические реакции. Если газообмен между почвенным воздухом и атмосферой хороший, то вместо поглощенного кислорода почва выделяет в эквивалентном количестве CO_2 . Чем хуже газообмен, тем меньше выделяется углекислого газа. В связи с этим введено понятие **коэффициента дыхания**, под которым понимают отношение выделившегося O_2 к поглощенному CO_2 . У хорошо аэрируемых почв он приближается к единице, а у почв с плохим газообменом – значительно выше.

Увеличение коэффициента дыхания при затрудненной аэрации почвы объясняется образованием в ней большого количества пор, заполненных углекислым газом, накопление которого может превосходить поглощение кислорода.

Количество кислорода, которое поглощается почвой, зависит не только от интенсивности газообмена между почвенным воздухом и атмосферой, но и от биологической активности почвы, особенностей произрастаемых растений, фазы их развития, погодных условий.

Например, летом, в время наиболее интенсивного развития растений и более высокой температуры, почвы поглощают кислород и выделяют углекислый газ во много раз интенсивнее, чем весной или осенью.

Являясь в составе свободного почвенного воздуха преобладающим газом, азот считается одним из наиболее важных элементов, необходимых растениям. Он входит в состав белков, нуклеиновых кислот, ферментов, содержится в хлорофилле, алкалоидах и многих других органических веществах растений, микроорганизмов, почвенной фауны. Без него жизнь на планете невозможна.

В основном азот накапливается и сохраняется в почве в составе органического вещества [28].

Однако часть его в результате процессов минерализации и денитрификации переходит в газообразную форму и теряется из почвы в

виде молекулярного азота и сопутствующих ему микрогазов и теряется из почвы.

Кислород поступает в состав почвенного воздуха из атмосферы в результате **диффузии** (проникновения). Часть кислорода может попасть в почву с водой или по тканям растений. Он участвует в дыхании растений, микроорганизмов и почвенной фауны, без него жизнедеятельность многих почвенных организмов прекращается.

При содержании в почве менее 2,5–5 % кислорода начинают преобладать анаэробные процессы, которые сопровождаются образованием большого количества токсичных соединений, угнетающих развитие растений и почвенной биоты.

В целом концентрация O_2 в воздушной фазе почв в зависимости от сезонов года может колебаться в пределах от нескольких десятых долей до 21 %.

Основной источник накопления углекислого газа в почве – дыхание растений и животных. Кроме того, количество CO_2 в почвенном воздухе может пополняться за счет десорбции из твердой и жидкой фаз почвы, превращения бикарбонатов в карбонаты во время испарения почвенной влаги, окисления органического вещества и воздействия кислот различного происхождения на карбонаты почвы.

Часть CO_2 может поступать в почву вместе с грунтовыми водами.

В атмосфере CO_2 содержится значительно меньше, чем в воздушной фазе почвы. Однако благодаря его диффузии из почвы происходит обогащение надпочвенного слоя атмосферы углекислым газом. Это повышает количество CO_2 в приземном слое воздуха и способствует тем самым улучшению его ассимиляции растениями.

При растворении O_2 в почвенной влаге образуется угольная кислота, которая подкисляет почвенный раствор. При этом значительно усиливается растворяющее действие почвенного раствора, что способствует переводу многих минеральных соединений (фосфатов кальция, карбонатов кальция и др.) в более доступные для растений.

Для обеспечения наилучших условий газового состава почвенного воздуха, аэрации, роста растений и развития микроорганизмов необходимо, чтобы порозность аэрации верхних горизонтов почвы

находилась в пределах 15 – 20 % объема почвы. Соотношение в почвах O_2 и CO_2 постоянно изменяется в связи с сезонными и годовыми циклами развития растений и климатическими факторами.

Наиболее благоприятно воздушный режим складывается в структурных почвах, обладающих рыхлым сложением, способных быстро проводить и перераспределять поступающие в них воду и воздух. В улучшении воздушного режима нуждаются многие почвы, особенно с постоянным или временным избыточным увлажнением [36].

Регулирование воздушного режима почв достигается агротехническими и мелиоративными приемами.

Применяются такие мероприятия по обеспечению нормального газообмена, как разрушение почвенной корки и поддержание поверхности почвы в рыхлом состоянии путем глубокой вспашки, боронования, культивации, рыхления междурядий в период вегетации.

Воздушный режим в заболоченных и периодически переувлажненных почвах регулируют осушением. Повышение аэрации почв достигается уменьшением увлажнения верхних горизонтов. Однако для роста растений требуется оптимальное соотношение между почвенным воздухом и влагой, что достигается лишь в хорошо оструктуренных почвах добавлением органических удобрений при вспашке [27].

Хороший эффект дают осушение болот, создание микроповышений и лесомелиоративных насаждений.

Контрольные вопросы

1. Особенности почв как природного тела.
2. Элементный состав почв, сущность понятия, основные направления.
3. Особенности элементного состава почв: биофильные элементы, макроэлементы, переходная группа и микро – и ультрамикроэлементы (их биологическая роль)
4. Геохимическая классификация элементов В.М. Гольдшмидта (литофильные, халькофильные, сидерофильные и атмофильные элементы).

5. Особенности элементного состава почв: классификации элементов А.И. Перельмана по путям миграции в ландшафте (воздушные и водные мигранты) и степени биофильности, понятие коэффициента биологического поглощения.
6. Способы выражения элементного состава почв (моль, мольная доля, мольный процент, наиболее употребительные расчеты, расчет запасов элемента, мольные отношения элементов).
7. Каковы особенности расчета запасов веществ в слое почвы (0-20, 0-50 и 0-100 см)?
8. Фазовый состав почв, понятие фазы и группы почвенно-химических процессов.
9. Из каких частей (фаз) состоит почва? Каков состав минеральной части почвы?
10. Что понимают под поглотительной способностью почвы?
11. Каковы сущность и значение в плодородии почв обменной и биологической поглотительной способности.

Глава 3. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ОКРАСКА ПОЧВ

Окраска почвы является очень важным информативным признаком, так как связана с содержанием и состоянием вещественного состава почвы. Поэтому оценку окраски нужно рассматривать не как самоцель, а как способ исследования органических и минеральных соединений, составляющих почву.

На связь окраски со свойствами почв давно обратили внимание земледельцы. Поэтому народные названия почв отражают представления не только об окраске, но и о плодородии: слово «чернозём» означает не только чёрная, но и высокоплодородная земля, а название «подзол» ассоциируется не только со светлой, как зола, но и с бедной, малоурожайной землёй.

Опыт показывает, что при морфологическом анализе исследователи часто не в полной мере используют возможности этого признака. Причины этого: неправильное определение окраски из-за неясного представления законов её формирования, отсутствие чёткой схемы причинно-следственных связей между проявляющимися в почве цветами и определяющими их органическими и минеральными веществами.

Окраска почвы в первую очередь зависит от химического и минералогического состава, а всё разнообразие окрасок создаётся несколькими основными цветами – чёрным, красным, белым, жёлтым, реже – голубым или синим. Их смешивание в той или иной пропорции даёт многообразную цветовую гамму оттенков и промежуточных тонов – бурого, коричневого, каштанового и др. [32].

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

Описанные соединения или некоторые из них, находясь в почве, проявляют свои цвета, а все вместе образуют окраску почвы. Если расчленить окраску на составляющие цвета, то на их основе можно с определённой долей вероятности установить, какие вещества входят в состав почвы.

Определение цвета носит несколько субъективный характер.

Чтобы избавиться от субъективизма в описании цвета почв, на протяжении всей истории почвоведения различные авторы пытались унифицировать почвенные цвета. В нашей стране наиболее широкое применение получил треугольник цветов С.А. Захарова (1931).

В вершинах этого треугольника – белый, черный и красный цвета, а по сторонам и медианам нанесены названия различных цветов, производных от смешения трех основных.

За рубежом широко используются цветные таблицы Манселла, где каждый цвет характеризуется тоном (оттенком), интенсивностью (степенью осветлённости) и насыщенностью тона (чистотой спектрального цвета) и может быть обозначен буквенно-цифровыми индексами, удобными для создания базы данных с целью компьютерной обработки информации.

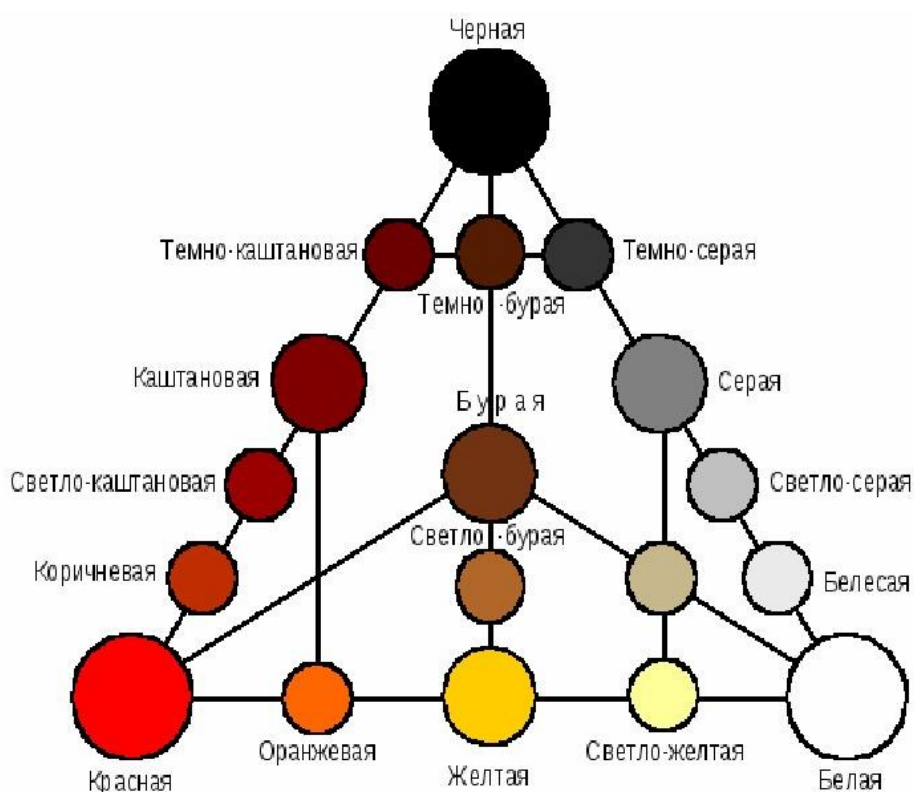


Рис. 9. Треугольник цветов С.А. Захарова (1931)

В почвах наиболее распространена бурая окраска. Она характерна для почв с высоким содержанием слюдястых и гидрослюдястых минералов и смеси гидратированных оксидов железа. Кроме того, она образуется при смешивании красного, чёрного, белого и жёлтого тонов в разных соотношениях.

В почвах часто встречается неоднородная пятнистая окраска, что имеет определённое диагностическое значение. В большинстве случаев она образуется при закономерном чередовании почвенных процессов, например, окисления и восстановления, или при разной интенсивности проявления этих процессов как во времени, так и в объёме почвенной массы.

Определение почвенной окраски на глаз всегда в той или иной степени субъективно, зависит как от психофизиологических особенностей наблюдателя, так и от элементарного его умения правильно дать название окраске. Поэтому точная количественная (объективная) её оценка в лабораторных условиях может быть получена с использованием специального оборудования, например, фотометра – прибора, позволяющего определить степень отражения или поглощения световых волн разной длины от образца почвенной массы.

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

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

Таблица 4. Разнообразие почв

Цвет почвы	Описание почвы
	Чёрный цвет принимается за цвет условно, так как в спектре его нет. В большинстве случаев он связан с присутствием в почве гумусовых веществ. Существует общая закономерность – чем больше в почве гумуса, тем она темнее окрашена, тем выше уровень её плодородия. Например, при содержании в почве гумуса не менее 4 – 5% для неё характерны серый или тёмно-серый цвета, при содержании 8 – 10% и выше – окраска почти не меняется. Однако при этом большую роль играет качественный состав гумуса. Наиболее тёмная окраска у группы гуминовых кислот, а среди них – у фракции чёрных гуминовых кислот; наиболее светлая – у группы фульвокислот. Поэтому при близком содержании гумуса, но разном его качественном составе почвы заметно различаются окраской. В некоторых

	случаях чёрный цвет почвы обусловлен высоким содержанием темноокрашенных первичных минералов, оксидов марганца, некоторых сульфидов, например гидрата сернистого железа ($\text{FeS} \cdot \text{H}_2\text{O}$), а также спецификой почвообразующей породы. Так, интенсивную темную окраску приобретают почвы, формирующиеся на чёрных шунгитовых породах и углекислых сланцах. Поэтому необходимо учитывать, что не всегда чёрный цвет почвы коррелирует с уровнем её плодородия.
	Бурый (охристый) – цвет содержания в почве красно-бурого соединения железа с кислородом и водой. Лучше проявляется на хорошо дренированных почвах.
	Белый цвет (как и чёрный, принят условно) связан с присутствием в почве первичных и вторичных минералов. В первую очередь это кварц, светлоокрашенные полевые шпаты и аморфная кремнекислота. Заметную роль играют также каолинит и гидроксид алюминия, а в почвах, формирующихся в условиях дефицита влаги, – карбонаты, гипс и легкорастворимые соли.
	Желтую окраску почве придают некоторые соединения железа, в первую очередь лимонита. Соломенно-жёлтый цвет имеет сульфат железа – ярозит.

Соединения углерода оказывают двойственное (и противоположное) влияние на почвенную окраску. Минеральные соединения углерода – почвенные карбонаты – белого цвета; это карбонаты кальция и магния преимущественно.

Карбонаты щелочных земель или диффузно распределены в почвенной массе (пропитывают ее), или образуют различного рода новообразования: псевдомицелий, белоглазку, дутики, журавчики и т. П. Их общее влияние заключается в осветлении окраски, но при дискретных скоплениях карбонатов (псевдомицелий, бело глазка) окраска приобретает еще и неоднородный, пятнистый характер.

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

Органические соединения углерода окрашивают почву в желтоватые, бурые или почти черные тона; эта окраска предельно выражена в черноземах [22].

Наиболее разнообразную и яркую окраску почвенному профилю придают соединения железа. Гамма цветов и оттенков, обусловленная соединениями железа, очень широка. Это желтые, палевые, красноватые, бурые, оливковые, зеленые, почти черные тона. Обычно почти все рыхлые почвообразующие породы в той или иной степени прокрашены соединениями железа. Этот общий палевый или буроватый тон сохраняется и в почвенном профиле, но в связи с перераспределением желе за по генетическим горизонтам эта окраска ослабевает или усиливается, а во многих почвах становится неоднородной за счет формирования железистых ортштейнов, различного рода примазок, прожилок и пр.

Особенно ярко неоднородность окраски, вызванная железом, проявляется в почвах с временными или постоянными восстановительными процессами, у верхней границы капиллярной каймы.

Контрольные вопросы

1. Градации содержания различных элементов.
2. Особенности миграции химических элементов.
3. Особенности аккумуляция химических элементов.

4. Классификация Гольдшмидта.
5. Классификация Перельмана.
6. Степень биофильности и коэффициент биологического поглощения.
7. Химический состав и окраска почвы.
8. Основные характеристики живой части почвы.
9. Газовая часть почвы.
10. Отечественные ученые и их роль в развитии химии почв.

Глава 4. СОЕДИНЕНИЯ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВАХ

В почвах содержатся элементы I и II групп периодической системы элементов Д.И. Менделеева, которые варьируют в очень широких пределах, еще разнообразней формы их соединений. Макроэлементы Na, K, Mg, Ca присутствуют в почвах в наибольших количествах и содержание их достигает целых процентов или 0,3 – 0,9 М/кг (табл. 5).

Таблица 5. Среднее содержание элементов I и II групп в почве и литосфере (%)

Элемент	Литосфера	Почва
Li	$2 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$
Na	2,0	0,63
K	1,1	1,36
Rb	$4 \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-3}$
Cs	$1 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$
Be	$n \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-4}$
Mg	2,1	0,63
Ca	2,6	1,37
Sr	$5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$
Ba	0,10	$6 \cdot 10^{-2}$
Ra	-	$8 \cdot 10^{-7}$

Все остальные элементы по своему количественному содержанию отнесены к макро- и ультрамикроэлементам.

К **щелочным металлам** относятся только элементы подгруппы Li - Cs, оксиды которых при взаимодействии с водой образуют щелочи. Для этих элементов характерны легкая отдача единственного внешнего электрона с образованием одновалентного катиона и отсутствие тенденции к присоединению электронов.

Внешняя электронная оболочка у них представлена одним электроном s^1 но у K, Rb и Cs имеются предшествующие незаполненные орбиты.

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

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

Соотношение разных форм соединений калия и натрия хорошо иллюстрирует схема распределения элементов по различным видам резервов, предложенная Н.И. Горбуновым.

Валовое содержание элемента Н.И. Горбунов называет общим резервом, который включает непосредственный, ближний и потенциальный резервы. Количество элемента, извлекаемое из почвы принятыми в агрохимии вытяжками, называется непосредственным резервом. В него входят катионы растворимых солей и обменные катионы.

Содержание элементов в илистой фракции почв составляет его ближний резерв. Это преимущественно катионы межслоевых позиций минералов с разбухающей или стабильной решеткой. Элементы потенциального резерва представлены преимущественно кислыми плагиоклазами и калиевыми полевыми шпатами, которые входят во фракции механических элементов более 0,001 мм.

Распределение К и Na по резервам некоторых почв представлено в табл. 6.

Таблица 6. Распределение К и Na по резервам, мг/100гр почвы

Почва	Глубина, см	Резерв			
		потенциальный	ближний	непосредственный	общий
Дерново-подзолистая	Калий				
	0-10	1408	236	7	1651
	29-37	1324	295	7	1626
	48-56	1273	378	9	1660
	100-110	939	520	10	1469
Чернозем	0-10	10082	622	14	1718
	70-80	950	671	15	1636
	270	934	739	12	1685
Солонец столбчатый	Натрий				
	1-3	361	129	6	496
	3-15	376	179	224	779
	15-30	343	199	316	858
	40-50	434	163	217	814
	60-75	465	119	74	658
	200	422	161	75	658

Солонец содово сульфат- ный	0-2	1002	94	7	1103
	2-20	904	145	195	1244
	20-30	924	186	207	1317
	30-40	1276	169	228	1673
	54-70	808	147	273	1228

Общее содержание (или общий резерв) зависит от механического и минералогического состава почв. В легких почвах все виды резервов ниже, особенно если фракция более 0,001 мм обогащена кварцем. В почвах, развитых на каолинистых глинах, резервы ниже, чем в почвах, обогащенных смектитовыми минералами.

Ближний резерв в значительной мере зависит от емкости катионного обмена. Доля непосредственных резервов калия и натрия максимальна в засоленных почвах.

Калий входит в состав полевых шпатов и алюмосиликатов группы слюд, особенно в состав иллитов. Калиевые полевые шпаты, встречающиеся в почвах, представлены микроклином, ортоклазом, санидином, адуляром, общая формула которых $K[AlSi_3O_8]$.

Санидин, как и анортотоклаз, содержит и калий и натрий - (K, Na) $_{xx}[AlSi_3O_8]$. Содержание калия в слюдах и полевых шпатах составляет 8 - 14 %, но может значительно варьировать в зависимости от наличия примесей или выветрелости минералов.

Натрий входит в состав конечного члена изоморфного ряда плагиоклазов - альбита $Na[AlSi_3O_8]$, расчетное содержание Na в котором составляет 7,8 %, а также в состав других плагиоклазов, представленных изоморфными смесями альбита и анортита $Ca[Al_2Si_2O_8]$. Натрий и калий образуют однотипные соединения, но геохимическое поведение их различно. Об этом свидетельствует уже то, что натрий содержится преимущественно в полевых шпатах и фельдшпатах, а калий - в слюдах и слюдоподобных минералах.

Эти различия обусловлены химическими особенностями элементов.

Контрольные вопросы

1. Макроэлементы и их вариабельность в почвах.
2. Содержание макро- и ультрамикроэлементов в почве.
3. Щелочные металлы, их характеристика.
4. Распределение K и Na по резервам.
5. От чего зависит общее содержание резерва?

Глава 5. ПОЧВЕННЫЕ РАСТВОРЫ

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

Почвенный раствор - это жидкая фаза почвы в природных условиях. Почвенные вытяжки - водную, солевую, кислотную и др. - так же можно рассматривать как жидкую фазу, но уже применительно к искусственно приготовленным в лабораторных условиях системам. Таковыми системами могут быть суспензии, пасты насыщения.

Водные, разбавленные солевые и разбавленные кислотные вытяжки до некоторой степени имитируют почвенные растворы. Более концентрированные растворы солей и кислот значительно изменяют твердые фазы почвы, и состав таких вытяжек очень далек от состава почвенных растворов.

В почвенном растворе осуществляются важнейшие почвенно-химические реакции; растения и микроорганизмы черпают необходимые им вещества главным образом из почвенного раствора [37].

Проблема почвенного раствора — одна из труднейших в химии почв как в теоретическом, так и в методическом отношении.

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

Все способы выделения почвенного раствора трудоемки, длительны, и, кроме того, ни один из методов не гарантирует полной тождественности составов нативного почвенного раствора и раствора, выделенного из почвы.

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

- 1) измерение свойств почвенных растворов непосредственно в живой почве *in situ* с помощью ион-селективных электродов;
- 2) эмпирический подбор таких растворов, состав которых не

изменялся бы после взаимодействия с почвой.

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

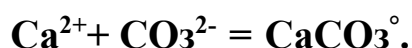
Состав почвенных растворов меняется в очень широких пределах. В незаселенных почвах концентрация почвенного раствора находится в пределах от десятых долей до нескольких целых граммов в литре, или примерно от 5 - 7 до 100 - 150 мг-экв/л катионов и анионов.

Обычные катионы в почвенном растворе - Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , NH_4^+ Na^+ , анионы - HCO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- .

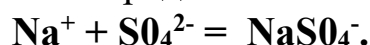
При изменении влажности почвы концентрация отдельных ионов изменяется по различным законам. Так, концентрация ионов Na^+ , Cl^- , NO_3^- нарастает пропорционально уменьшению влажности почвы, а концентрация фосфат-иона, обусловленная произведением растворимости фосфатов кальция, остается значительно более стабильной.

Для характеристики свойств почвенных растворов недостаточно знать только концентрации составляющих их веществ. Свойства растворов зависят от того, в каких формах находятся в них различные ионы и вещества [30].

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



Ионные пары могут нести заряд:



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



Отличие от слабых электролитов заключается в том, что взаимодействие в ионных парах вызвано кулоновскими силами, тогда как

ограниченная диссоциация слабых электролитов обусловлена наличием ковалентной связи.

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

5.1. Концентрация и активность ионов и солей в почвенных растворах

В почвоведении применяют различные способы выражения общей: концентрации почвенных растворов и вытяжек и содержания отдельных видов ионов.

Наиболее употребительны следующие: массовые (весовые) проценты; число граммов (миллиграммов) компонента (иона соли) в литре раствора (г/л, мг/л); число грамм (миллиграмм)-эквивалентов иона в литре (г-экв/л, мг-экв/л), число молей компонента в литре раствора (М).

По системе единиц СИ единицей количества вещества является моль, а концентрация выражается в М/л. Однако при равных молярных концентрациях растворы NaCl и CaCl_2 существенно различаются по числу ионов. Число г-ионов Cl^- (или молей Cl^- по СИ) в растворе CaCl_2 будет в 2 раза выше, чем в эквимольном растворе NaCl ; отсюда проистекает разница в осмотическом давлении и влиянии хлорид-ионов на растение.

Переход к нормальным концентрациям (г-экв/л, мг-экв/л) также не дает кардинального решения вопроса, так как величина г-экв зависит от типа реакции, в которой участвует вещество. Правда, нормальные концентрации, г-экв и мг-экв, удобны, когда надо проверить правильность анализа состава водных вытяжек.

При правильно выполненном анализе сумма миллиграмм-эквивалентов катионов равна сумме миллиграмм-эквивалентов анионов, если определены все виды ионов, присутствующие в растворе.

Миллиграмм-эквиваленты необходимы и при изучении ионообменной способности почв, поскольку при ионном обмене соблюдается правило равенства зарядов обменивающихся ионов.

Следует сделать вывод, что выбор способа выражения состава раствора обусловлен задачей исследования, а правильность выбора

влияет на интерпретацию результата.

Наиболее сложно решить вопрос о способе оценки общей концентрации почвенного раствора или вытяжек, когда этот показатель используется для характеристики степени засоления почв. На практике используют сумму процентного содержания солей (в пересчете на 100 г почвы), но при равной весовой концентрации разные соли обуславливают неодинаковое осмотическое давление [26].

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

$$\mu = \mu^{\circ} + RT \ln C,$$

где μ - химический потенциал в стандартном состоянии, C - концентрация.

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

$$\mu = \mu^{\circ} + RT \ln a,$$

где a - активность.

Зависимость между активностью и концентрацией выражается формулой

$$a = C \cdot \gamma,$$

γ - коэффициент активности.

Формально величина активности выглядит как некоторая «исправленная» концентрация, а коэффициент активности как поправочный множитель, позволяющий применять к реальным растворам законы, выведенные для идеальных систем.

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

Частицы растворенного вещества взаимодействуют между собой и с молекулами растворителя, что влияет на их энергию. Коэффициент активности, по сути дела, является мерой интенсивности взаимно действующих в растворе сил.

Величина коэффициента активности учитывает изменение концентрации раствора, заряды ионов, степень их гидратации, ионные радиусы, диэлектрическую постоянную среды и другие параметры, влияющие на интенсивность взаимодействия.

5.2. Молярная концентрация электролита

В разбавленных растворах активность обычно меньше концентрации, а коэффициент активности меньше единицы. При увеличении концентрации раствора до 0,5 - 1,0 М падение величины γ замедляется и для многих солей коэффициент активности, перейдя через минимум, начинает снова расти. При повышенной концентрации коэффициенты активности могут быть больше единицы и тогда величина активности становится больше концентрации.

Наиболее часто активности используют для решения следующих задач:

1. химической характеристики почвенного профиля;
2. диагностики почв и их группировки;
3. оценки подвижности ионов и солей в почвах;
4. оценки доступности элементов питания растениям;
5. расчета растворимости составных частей почвы в почвенном растворе, а также реакций ионного обмена, комплексообразования и т.п.

Преимущество определения активности, по сравнению с концентрациями, заключается также в том, что при потенциометрических измерениях с ионселективными электродами почва характеризуется в ее естественном неизменном состоянии без нарушения равновесия между твердой и жидкой фазой (почвенным раствором).

Даже при наиболее мягких воздействиях на почву, как в случае водных вытяжек, растворение солей твердых фаз и разбавление неизбежно сдвигают естественное равновесие в почве. Это вносит в результаты анализов некоторую неопределенность, поскольку найденные характеристики относятся уже не к нативным почвам, а к почве, свойства которой изменены действием растворителя.

Измерение активностей непосредственно в природе полностью лишено этого недостатка.

Наиболее полно в почвах и модельных системах изучены активности ионов водорода, натрия, кальция, хлора.

Для характеристики почв чаще используют не измеренные величины активностей, а их отрицательные логарифмы:

$$p_a = -\lg a.$$

Это обусловлено не только удобством (p_a выражены небольшими положительными числами), но и тем, что, как было показано выше, величина химического потенциала зависит от логарифма активности.

Наиболее широко распространены измерения

$$pH = -\lg a_{H^+}.$$

По величине pH выделяют группы почв, различающиеся по степени кислотности. Например, по значениям pH солевых (1 н. KCl) вытяжек М. Ф. Корнилов выделил почвы:

	pH
сильно- и очень сильнокислые	< 4,5
среднекислые	4,6 - 5,0
слабокислые	5,1 - 5,5
близкие к нейтральным	5,6 - 6,0
нейтральные	6,0 - 7,0

Активности ионов измеряют непосредственно в почве с естественной влажностью или в почвенных растворах, вытяжках, в почвенных пастах. Изменение влажности почвы (разбавление суспензии) влечет за собой изменение активности ионов. При увеличении влажности происходит несколько процессов.

Наиболее простой из них — разбавление почвенного раствора; вследствие разбавления концентрации компонентов (и, в первом приближении, активности) уменьшаются обратно пропорционально объему раствора. Этой простой зависимости подчиняются соли, ионные произведения которых в почвенном растворе ниже произведения растворимости.

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

измерения при естественной влажности почвы в ее природном залегании с учетом динамики свойств почвы[21].

Характеристика химического состава почвенных растворов будет неполной, если ограничиться только рассмотрением так называемых свободных ионов: Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} и т. п.

Одновременно со свободными ионами в почвенных вытяжках, суспензиях и растворах присутствуют, разнообразные ионные пары. Процесс ассоциации ионов приводит к образованию нейтральных или несущих заряд ионных пар.

В преобладающих количествах в почвенных растворах содержатся катионы металлов I и II групп: Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} .

Преобладающие анионы представлены Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- . В таких условиях Ca^{2+} образует нейтральные ионные пары CaSO_4° , CaCO_3° и заряженные пары CaHCO_3^+ , CaOH^+ , CaCl^+ .

Аналогично магний образует MgSO_4° , MgCO_3° , MgHCO_3^+ , MgCl^+ . Ионы натрия образуют NaCO_3^- , NaHCO_3° , NaSO_4^- , NaCl^0 и т. д. Количественное соотношение между различными ассоциатами определяется константами диссоциации ионных пар.

Для решения вопроса о составе раствора используют уравнение материального баланса и уравнение ионных равновесий (констант диссоциаций).

Общая концентрация каждого элемента в растворе равна сумме его количеств в частицах всех видов и обусловлена всеми видами взаимодействий в растворе. Это еще раз показывает, что для характеристики раствора нельзя ограничиться суммой солей при любом ее способе выражения или результатами определения общего количества Ca, Mg и т. д.

Решение задач растворимости почвенных солей, ионного обмена и других требует полного конкретного анализа всех форм соединений, присутствующих в растворе.

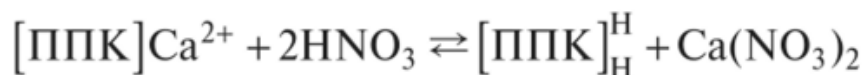
Активности ионов служат также количественной мерой, позволяющей оценить поступление элементов питания в растения.

5.3. Буферная способность почвы

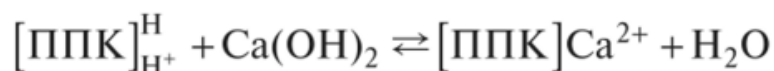
Буферностью называется способность почвы противостоять сдвигу реакции почвенного раствора под воздействием разных факторов в сторону кислого или щелочного интервала. Она определяется находящимися в почвенном растворе угольной кислотой и ее солями, органическими кислотами и их солями и в основном зависит от свойств твердой фазы почвы.

Среди этих свойств главными являются количество и состав почвенных коллоидов, состав обменных катионов и емкость поглощения.

Обменные основания не дают сдвигаться реакции в сторону кислого интервала:



Потенциальная кислотность является буфером против подщелачивания:



Буферная способность сильнее выражена в почвах, богатых органическим веществом. Очень низкой буферностью обладают дерново-подзолистые супесчаные и песчаные почвы, более высокой — суглинистые. В общем она наиболее высокая в чернозёмах, так как от других почв они отличаются высоким содержанием гумуса, насыщенностью основаниями при высокой емкости поглощения.

Буферность почв является одним из элементов почвенного плодородия. Это свойство необходимо учитывать при проведении химических мелиораций (известкования, гипсования), при выборе доз и сроков внесения удобрений. На почвах с низкой буферностью, отличающихся низкой емкостью поглощения, их надо вносить малыми дозами, так как может резко сдвинуться реакция, что вредно для растений.

Буферная способность дерново-подзолистых почв повышается после внесения извести, органических удобрений и при посеве бобовых культур.

Комплекс этих мер нейтрализует почвенную кислотность, повышает емкость поглощения и насыщенность почв основаниями, в результате чего в почвах повышается биологическая активность, улучшаются их агрофизические свойства и питательный режим.

5.4. Методы определения активности

Эти методы заключаются главным образом в изучении равновесий между реальными растворами и другими фазами, в которых активность компонента известна. Такими фазами могут быть смеси идеальных газов, разбавленные или совершенные растворы, а также и другие фазы, в которых активность определена независимым путем или описывается простыми законами. Наконец, могут быть использованы и чистые вещества, активность которых равна единицы.

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

Для прямого экспериментального определения активностей используют ионоселективные электроды. К настоящему времени разработаны электроды для определения большого набора катионов, в том числе H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , а так же ряда анионов: Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} , S^{2-} , PO_4^{3-} .

Конечно, не все виды электродов удастся использовать для прямого анализа почв, поскольку в почвенных растворах часто присутствуют вещества мешающие определению, а концентрации определяемых ионов могут быть ниже предела обнаружения для данного типа электрода.

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

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

$$E = E_0 - 2,303 \frac{RT}{nF} p a_i,$$

где E - скачок потенциала на границе раздела фаз, R - газовая постоянная, T - абсолютная температура, F - число Фарадея и a_i - активность i -того (определяемого) иона. Символом p обозначен отрицательный логарифм: $p a_i = -\lg a_i$.

Электрод должен обладать высокой селективностью, т. е. его потенциал должен быть обусловлен активностью определяемого иона и мало зависеть (или вовсе не зависеть) от активностей сопутствующих ионов. Селективность зависит от материала, из которого изготовлен электрод.

Ионоселективные электроды позволяют исследовать не только суспензии и вытяжки, но с их помощью можно измерять активности ионов непосредственно в природных почвах и наблюдать за их динамикой.

Контрольные вопросы

1. Что представляет собой почвенный раствор?
2. Как образуется и какими свойствами обладает почвенный раствор?
3. Каковы особенности почвенных растворов почв различных зон?
4. Чем может быть обусловлено негативное влияние почвенного раствора на сельскохозяйственные культуры?
5. В чем проявляется динамика почвенного раствора?
6. Какие методы используют для выделения почвенного раствора?
7. Какую роль играет почвенный раствор в генезисе и эволюции почв?

Глава 6. ТВЕРДАЯ ФАЗА ПОЧВЫ

Почва является многофазной полидисперсной системой. Она состоит из твердой части и пор, заполненных почвенным раствором, почвенным воздухом и живыми организмами.

Большинство почв является минеральными. На долю их твердой фазы, представленной, главным образом, минеральным веществом, приходится 40-65 % объема почвы (или 90-99 % и более ее массы).

Минеральная часть почвы обеспечивает условия закрепления корней растений, является, наряду с органической частью, источником питательных веществ, влияет на физические и физико-химические свойства почвы [16].

Минеральную часть почвы принято различать по минеральному, химическому, гранулометрическому (механическому) составу. Состав минеральной части почвы зависит от состава исходной почвообразующей породы и от условий, в которых развивается почва

Твердая фаза почвы - это ее основа, формирующаяся из материнской породы, наследующая состав и свойство данной породы.

Твердая фаза - органо-минеральная система, состоящая на 90-99% из минеральной части и 1-10% органической. В минеральной части содержатся все зольные элементы. Азот, углерод, кислород, фосфор и сера находятся в минеральной и органической частях почвы.

Твердая фаза почвы характеризуется гранулометрическим, минералогическим и химическим составом, сложением, структурой и порозностью.

Минеральная часть почвы

Горные породы, после их выхода на поверхность Земли, начинают разрушаться под воздействием различных факторов. Они изменяются химически, приобретают новые свойства, превращаются в рыхлые продукты.

Процесс разрушения массивных горных пород и превращение их в рыхлые продукты называют выветриванием. Выветривание всегда в той или иной мере предшествует почвообразовательному процессу.

В связи с разнообразием факторов выветривания горных пород различают три его формы: физическое, химическое и биологическое. В

природе все эти формы выветривания переплетаются в единый и многогранный процесс размельчения и преобразования горных пород и минералов.

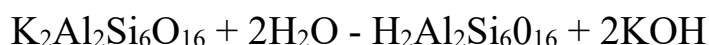
Основными факторами физического выветривания являются температура, механические силы воды, ветра, движения ледников. Они способствуют превращению горных пород в более мелкие обломки, щебень, песок и пыль, размельчают их механически, не изменяя петрографического и химического состава. Под влиянием физических факторов выветривания массивная кристаллическая горная порода становится рыхлой, проницаемой для воды и воздуха, что способствует более энергичному воздействию на нее химических и биологических факторов выветривания.

Под химическим выветриванием понимают совокупность таких явлений, в результате которых минералы, слагающие те или иные горные породы, подвергаются химическому распаду и изменяют химический состав и строение, при чем в результате этих процессов возникают новые соединения - минералы.

Факторами химического выветривания являются атмосферная вода, углекислый газ и кислород.

Вода - энергичный растворитель горных пород и минералов. Реагентоспособность воды возрастает с повышением температуры и насыщением ее углекислым газом. Последний придает воде кислую реакцию, что увеличивает ее разрушающее действие на минералы.

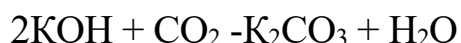
Основная реакция воды с минералами горных пород - **гидролиз** приводит к замене катионов щелочных и щелочноземельных металлов кристаллической решетки на ионы водорода диссоциированных молекул воды, т.е. происходит обменное разложение. Эту реакцию можно схематически рассмотреть на примере ортоклаза:



Образовавшееся основание (KOH) обуславливает щелочную реакцию раствора, при которой происходит дальнейшее разрушение кристаллической решетки ортоклаза с отщеплением части кремнезема и образованием каолинита:

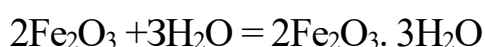


КОН при наличии CO_2 переходит в форму карбонатов:



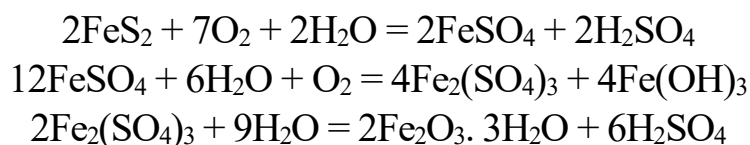
Другим процессом, связанным с водой и играющим важную роль в химическом выветривании горных пород, является **гидратация**.

Это химический процесс присоединения частиц воды к частицам минералов с образованием соединений с иными свойствами, нежели исходные. Так, при гидратации гематита (Fe_2O_3) образуется лимонит ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$):



В зоне выветривания также широко распространена реакция **окисления**. Этому процессу подвергаются многочисленные минералы, содержащие закисное железо или другие способные к окислению элементы.

В качестве примера окислительных реакций при выветривании рассмотрим взаимодействие сульфидов с кислородом в водной среде. Следует отметить, что процесс окисления металлов может происходить только при наличии влаги:



Биологическое выветривание - это механическое разрушение и химическое изменение горных пород и минералов под действием организмов и продуктов их жизнедеятельности.

Биологические факторы выветривания действуют на горные породы одновременно с физическими и химическими. При биологически выветривании организмы извлекают из пород минеральные вещества, необходимые для построения их тела, и аккумулируют их в поверхностных слоях. Тем самым создаются предпосылки для формирования почвы. С поселением организмов на горной породе возрастает интенсивность ее выветривания.

Живые организмы в процессе дыхания выделяют углекислоту и, создавая локальное повышение ее концентрации, усиливают ее действие.

Некоторые организмы способны выделять различные органические кислоты и другие органические соединения, воздействующие на минералы. Другие в процессе своей жизнедеятельности образуют минеральные кислоты, например: нитрификаторы - азотную кислоту, тионовые бактерии - серную. Эти кислоты растворяют многие минеральные соединения и усиливают процесс выветривания.

Группа силикатных бактерий, выделяющих CO_2 и органические кислоты, разрушает полевые шпаты и фосфориты. При этом высвобождаются в доступной форме калий и фосфорная кислота. Отдельные виды железобактерий окисляют и разрушают соединения железа.

В числе биологических факторов выветривания заметную роль играют водоросли. Так, установлено, что диатомовые водоросли, извлекая из горных пород кремниевую кислоту, способствуют их разрушению.

Энергично действуют как фактор выветривания многочисленные мхи и лишайники. Они воздействуют на горные породы как химически, благодаря выделению в процессе жизнедеятельности CO_2 и органических кислот, так и механически, разрыхляя их проникающими по плоскостям спайности зерен первичных минералов ризоидами и гифами.

Высшие растения, животные также обеспечивают биологическое выветривание благодаря разрыхлению пород и воздействию на них продуктов жизнедеятельности этих организмов.

Бактерии, водоросли, лишайники, грибы не только способствуют выветриванию горных пород биологическим путем, но и образуют на их поверхности первые следы органического вещества. Под воздействием биологических факторов в процессе выветривания в рыхлой породе в очень небольших количествах происходит концентрация элементов питания растений, в том числе азота.

В результате процессов выветривания происходит разрушение массивных горных пород и формирование коры выветривания с образованием обломков различной величины и формы. Те минералы в ее составе, которые претерпели только механическое разрушение, не изменяя своего химического состава и строения, называются **первичными минералами**. Так, в состав почвы входят кварц, слюды, полевые шпаты. В тех же случаях, когда под воздействием рассмотренных выше факторов эти параметры видоизменяются, формируются **вторичные минералы**.

Интенсивность и направленность процессов выветривания зависят не только от характера и состава горных пород, но и от среды, в которой они протекают.

Большое значение имеют концентрация и состав солевых растворов, реакция среды, окислительно-восстановительные условия и т.д. Заметную роль в этом играют климатические условия: интенсивность выветривания определяется главным образом температурой и количеством осадков.

В связи с этим выделяют сиаллитный и аллитный типы выветривания.

Сиаллитный тип развивается в умеренном климате при среднем количестве осадков. В таких условиях образуются преимущественно вторичные алюмо-и ферросиликаты.

Аллитный тип имеет развитие в условиях влажного тропического климата, где интенсивно протекает гидролиз с образованием гидратов оксидов кремния, алюминия и железа.

Таким образом, в процессе выветривания горные породы подвергаются глубоким физическим и химическим изменениям, и порода приобретает ряд новых свойств, благоприятных для жизни растений [41].

Минералогический состав почв и пород. Процессы выветривания изверженных горных пород, являются первым этапом к процессу почвообразования. В результате их действия формируются рыхлые горные породы, представляющие собой смесь продуктов физического и химического выветривания, т.е. смесь первичных и вторичных минералов.

Устойчивость первичных минералов к выветриванию определяется их химическим составом и кристаллической структурой, ионного типа, образованной противоположно заряженными ионами.

Пространственное расположение ионов в кристаллах минералов называется кристаллической решеткой. Она характеризуется геометрически правильным строением. Поэтому кристаллы минералов имеют форму правильных многогранников. Для каждого минерала она индивидуальна.

Взаимное расположение анионов и катионов в кристаллической решетке определяется их объемом или величиной радиуса.

Число ионов противоположного заряда, окружающих данный ион, называется координационным числом.

Выделяют три основные структурные формы: тетраэдр, октаэдр и куб.

Тетраэдр представляет собой трехмерную фигуру с четырьмя треугольными сторонами. Схематично его можно представить в виде пирамиды с треугольным основанием. В центре такой пирамиды располагается катион кремния Si^{4+} , реже алюминия Al^{3+} , а по вершинам ионы кислорода. Координационное число катионов, расположенных внутри тетраэдра, равно 4.

Октаэдр можно рассматривать как две четырехсторонние пирамиды, прикасающиеся основаниями. Он имеет восемь сторон и шесть вершин. По вершинам располагаются ионы кислорода. Пространство внутри октаэдра больше, чем в тетраэдре, связи в нем длиннее и менее прочные. Он содержит катионы средних размеров, такие как алюминий Al^{3+} , магний Mg^{2+} , железо Fe^{2+} . Координационное число катионов октаэдра равно 6.

Куб - самая простая из возможных форм расположения ионов кислорода. Он обеспечивает пространство для таких катионов как Na^+ , Ca^{2+} , K^+ . Координационное число такой структурной единицы равно 8.

Главным элементом структуры широко распространенных в почве кисло родных соединений кремния является кремнекислородный тетраэдр (SiO_4). Он обладает четырьмя свободными валентными связями, которые могут быть компенсированы присоединением катионов или соединением с другими кремнекислородными тетраэдрами.

Соединяясь между собой через кислородные ионы, тетраэдры образуют различные типы структур: островные, цепные, ленточные, листоватые (слоистые), каркасные. Каркасная структура распространена в полевых шпатах, кварце, цепная - в пироксенах, листоватая - в слюдах, глинных минералах, ленточная - в амфиболах, островная - в оливине.

В островные структуры входят кремнекислородные радикалы, включающие 1, 2, 3 и более, но конечное, число тетраэдров (рис. 9; Ремезов Н.П., 1957).

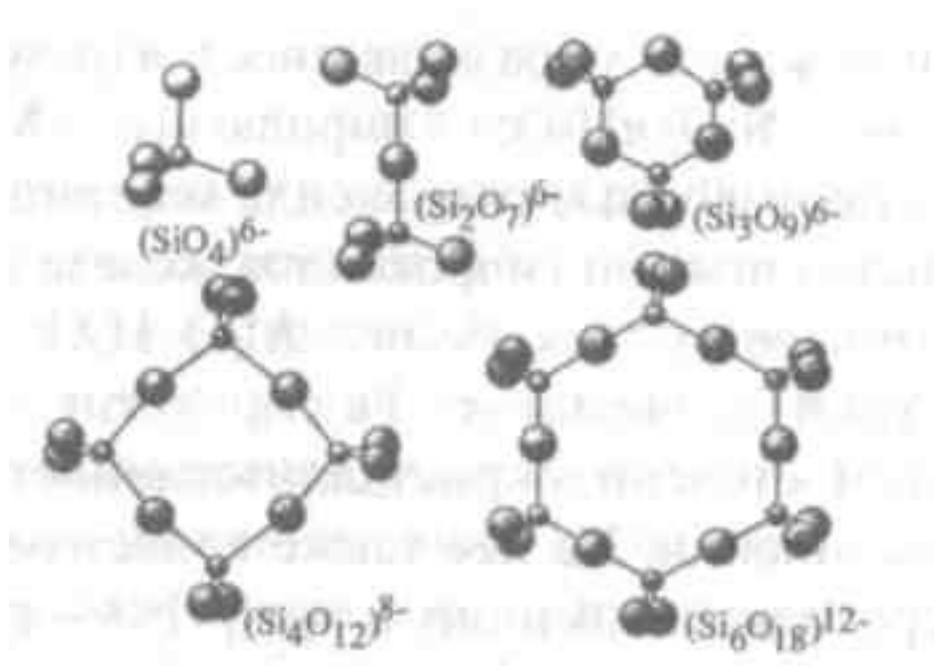


Рис. 10. Островные кремнекислородные радикалы

В цепных, ленточных, листовых, каркасных структурах кремнекислородные тетраэдры образуют бесконечные радикалы, сочленяясь в цепочки, ленты, листы, каркасы (рис. 10; Ремезов Н.П., 1957). Формула таких радикалов показывает число атомов в элементарном звене, которое бесконечное число раз повторяется в структуре [4].

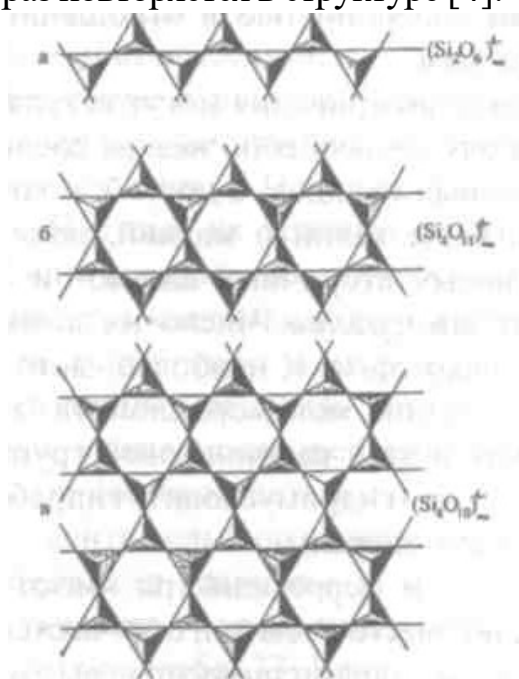


Рис. 11. Кремнекислородные радикалы: а - цепные; б - ленточные; в - листоватые

Вторичные минералы в почвах представлены тремя основными группами минералы простых солей, минералы гидроксидов и оксидов и глинные минералы.

Минералы простых солей образуются при выветривании первичных минералов, а также в результате почвообразовательного процесса. Они могут накапливаться в почвах в достаточно больших количествах в условиях сухого климата. К таким минералам относятся: кальцит CaCO_3 , магнезит MgCO_3 , доломит $[\text{Ca}, \text{Mg}] (\text{CO}_3)_2$, сода $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, мирабилит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, галит NaCl , сильвин KCl , фосфаты, нитраты и др.

Минералы гидроксидов и оксидов представлены гидроксидами кремния, алюминия, железа, марганца. Они образовались при выветривании первичных минералов в виде гидратированных высокомолекулярных гелей, затем прошли этап дегидратации и кристаллизации с образованием оксидов и гидроксидов кристаллической структуры.

Кристаллизации способствуют экстремальные температуры (как повышенные, так и пониженные), высушивание, окислительные условия почвы. К этой группе минералов относятся халцедон и кварц, образовавшиеся в результате преобразования гидроксид кремния $\text{SiO}_2/z\text{H}_2\text{O}$; пиролюзит MnO_2 и псиломелан $m\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - производные гидроксида марганца.

Первичные продукты выветривания могут вступать в химические реакции друг с другом. В этом случае особенно важны соединения кремнезема, с одной стороны, и полуторных оксидов, с другой, в которые также включаются некоторые основания, чаще калий и магний, реже кальций и натрий [13].

При этом образуется ряд новых вторичных алюмо- и ферросиликатов или, так называемых, **глинных минералов**.

К наиболее часто встречающимся относятся глинные минералы группы монтмориллонита (монтмориллонит, нонтронит, бейделлит, сапонит и др.), каолиновой группы (каолинит, галлуазит, диксит и др.), гидрослюды (гидромусковит, гидробиотит), вермикулит, хлориты, смешаннослоистые минералы.

Все вторичные алюмо- и ферросиликаты имеют различное строение кристаллических решеток, но вместе с тем они отличаются рядом общих свойств:

1. Глинные минералы характеризуются высокой дисперсностью.

2. Кристаллы этих минералов имеют пластинчатую форму, реже - игольчатую.

3. Глинные минералы обладают поглотительной способностью, которая заключается в способности катионов оснований, расположенных на поверхностях кристаллов, обмениваться на катионы, находящиеся в соприкасающемся с кристаллами растворе.

4. Присутствие в составе минералов химически связанной воды, которая выделяется лишь при нагревании.

5. Непостоянство химического состава. В кристаллической решетке глинных минералов, особенно в монтмориллоните и нонтроните, одни элементы могут замещаться другими. Например, кремний может быть замещен алюминием, алюминий - железом и магнием и т.д.

Гранулометрический состав почв. Поскольку почвы состоят из частиц различного размера, то их можно назвать полидисперсными системами. Такого рода системы нуждаются в характеристике их по гранулометрическому составу, так как от соотношения механических элементов в почве зависят их физические, физико-химические свойства, водно-воздушный режим, условия питания растений.

Различают три типа механических элементов: минеральные, органо-минеральные, органические; среди них преобладают минеральные, на долю которых приходится 80-90 % и более.

Относительное содержание в почве и породе механических элементов (фракций) называют их **гранулометрическим составом**. Его выражают в процентах на сухую навеску почвы, условно объединяя частицы в группы определенного размера. Группировка частиц по размерам называется классификацией механических элементов [26].

В Российской Федерации и странах ближнего зарубежья используется классификация Н.А. Качинского.

Сумму частиц больше 1 мм принято считать **почвенным скелетом**. Частицы мельче 1 мм называют **мелкоземом**. В пределах последнего все частицы крупнее 0,01 мм объединяют в группу **физического песка**, а все частицы мельче 0,01 мм - в группу, называемую **физической глиной**.

Отдельные группы механических элементов по-разному влияют на свойства почвы. Поэтому многочисленные количественные сочетания механических элементов обусловили большое разнообразие почв по гранулометрическому составу.

Почвы, свою очередь, объединяют в несколько групп по гранулометрическому составу, основываясь на соотношении физической глины и физического песка (Качинский Н.А., 1958). Данная классификация составлена с учетом типов почв.

Знание гранулометрического состава почв позволяет до известной степени предсказывать некоторые их свойства. Так, чем почва более глинистая, или, и принято говорить, чем она тяжелее по гранулометрическому составу, тем она должна быть более плотной, вязкой, менее водопроницаемой. И, наоборот, чем больше в почве песка, то есть чем легче по гранулометрическому составу, тем она будет менее вязкой, менее плотной, более водопроницаемой. Кроме этого, тяжелые почвы, как правило, богаче гумусом, зольными элементами и азотом, отличаются более высокой емкостью катионного обмена.

Однако это правило отражает явление лишь в самом общем виде. На перечисленные свойства почв большое влияние оказывает наличие у них **структуры**. Одна и та же глина в бесструктурном состоянии может быть совершенно водонепроницаемой, а при наличии прочной ореховатой структуры она будет хорошо пропускать воду.

Кроме гранулометрического состава почв, различают еще их **агрегатный состав**. Дело в том, что в естественных почвах отдельные минеральные зерна, из которых они состоят, т.е. отдельные механические элементы, склеены в комочки различной величины, которые называются агрегатами.

Агрегаты объединяют во фракции по их размеру в соответствии с той же шкалой, что и для гранулометрического состава. На основании этого определяют агрегатный состав почв.

Сопоставляя гранулометрический и микроагрегатный состав, можно найти объективный численный показатель, который характеризует способность почвы образовывать агрегаты. Таковым является **коэффициент дисперсионности почвы** (K_k), предложенный Н.А. Качинским. Он представляет собой выраженное в процентах отношение содержания илистых частиц в почве, определенное при микроагрегатном анализе (а), к их содержанию, установленному при гранулометрическом анализе (в):

$$K_k = \frac{a}{b} \times 100$$

Чем выше коэффициент дисперсности, тем более распылена почва и тем хуже ее водно-воздушные свойства и, как следствие, условия произрастания растений. Чем выше фактор дисперсности, тем менее прочна микроструктура почвы. Так, у черноземов фактор дисперсности не превышает 10, а у солонцовых горизонтов может достигать до 100.

Контрольные вопросы

1. Из каких частей (фаз) состоит почва? Каков состав минеральной части почвы?
2. Как классифицируют почвы по гранулометрическому составу? Какое влияние оказывает гранулометрический состав на агрономические свойства почвы и её плодородие?
3. Как классифицируют почвы по гранулометрическому составу? Какое влияние оказывает гранулометрический состав на агрономические свойства почвы и её плодородие?
4. Как классифицируют почвы по гранулометрическому составу? Какое влияние оказывает гранулометрический состав на агрономические свойства почвы и её плодородие?
5. Механические частицы почвы, их размер, свойства и влияние на различные свойства почвы.
6. Методы определения гранулометрического состава почв.
7. Если мы будем определять гранулометрический состав не в воде, а в керосине, как изменится метод пипетки? А метод дифрактометра? А если в спирте какие изменения?

Глава 7. ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО ПОЧВЫ

Важнейшей составляющей частью почвы является органическое вещество, которое представляет собой сложное сочетание растительных и животных остатков, находящихся на различных стадиях разложения, и специфических почвенных органических веществ, называемых гумусом.

Потенциальным источником органического вещества считают все компоненты биоценоза, которые попадают на или в почву (отмирающие микроорганизмы, мхи, лишайники, животные и т.д.), но основным источником накопления гумуса в почвах служат зеленые растения, которые ежегодно оставляют в почве и на ее поверхности большое количество органического вещества. Биологическая продуктивность растений широко варьирует и находится в пределах от 1–2 т/год сухого органического вещества (тундра) до 30–35 т/год (влажные субтропики) [10].

Растительный опад различается не только количественно, но и качественно. Химический состав органических веществ, поступающих в почву, очень разнообразен и во многом зависит от типа отмерших растений. Большую часть их массы составляет вода (75–90 %). В состав сухого вещества входят углеводы, белки, жиры, воски, смолы, липиды, дубильные вещества и другие соединения.

Подавляющее большинство этих соединений – высокомолекулярные вещества. Основная часть растительных остатков состоит главным образом из целлюлозы, гемицеллюлозы, лигнина и дубильных веществ, при этом наиболее богаты ими древесные породы. Белка больше всего содержится в бактериях и бобовых растениях, наименьшее его количество обнаружено в древесине.

Кроме того, органические остатки всегда содержат некоторое количество зольных элементов. Основную массу золы составляют кальций, магний, кремний, калий, натрий, фосфор, сера, железо, алюминий, марганец, образующие в составе гумуса органоминеральные комплексоны. Содержание кремнезема (SiO_2) колеблется от 10 до 70 %, фосфора – от 2 до 10 % массы золы. Название зольных элементов связано с тем, что при сжигании растений они остаются в золе, а не улетучиваются, как это происходит с углеродом, водородом, кислородом и азотом [44].

В весьма малом количестве в золе встречаются микроэлементы – бор, цинк, йод, фтор, молибден, кобальт, никель, медь и др. Наиболее высокой зольностью обладают водоросли, злаковые и бобовые растения,

меньше всего золы содержится в древесине хвойных пород. Состав органического вещества можно представить следующим образом.



Рис. 12. Составные части органического вещества почвы

Основным признаком, отличающим горную породу от почвы, является наличие в последней органического вещества.

Первоначальное накопление органического вещества происходит в результате жизнедеятельности низших организмов, поселяющихся на горных породах, а также локальная аккумуляция таких элементов как азот, фосфор, сера, кальций и др.



Рис. 13. Органические вещества почвы (по Д.С.Орлову)

С поселением высших растений значительно ускоряется процесс накопления образующегося органического вещества. После отмирания микроорганизмов, входящие в их состав соединения подвергаются процессам разложения и вторичного синтеза, образуя специфическую субстанцию, называемую почвенным гумусом.

7.1. Гумусообразование и влияние факторов почвообразования на его скорость и характер

Органическая часть почвы представлена сложным комплексом разнообразных органических веществ, которые подразделяются на две группы:

- **негумифицированные** органические вещества растительного и животного происхождения,

- **гумус**. Гумус, в свою очередь, состоит из собственно гумусовых (специфических) веществ, а также продуктов глубокого распада органических остатков и ресинтеза микроорганизмов (неспецифические вещества).

Продукты распада и ресинтеза представлены органическими соединениями индивидуальной природы (белки и аминокислоты; углеводы и их производные: жиры, воска, смолы, дубильные вещества, лигнины и пр.).

В сумме органические соединения индивидуальной природы составляют 10-15 % от общего запаса гумуса в почвах. Основная масса гумуса (85-90 %) представлена его специфической частью - собственно гумусовыми веществами.

Гумусовые вещества состоят из ряда высокомолекулярных соединений, имеющих кислотный характер. Большая часть из них находится в различных формах связи с минеральной частью почвы. Они образуются и накапливаются преимущественно в почвах, являются продуктами почвообразования и отражают его условия.

Представление о природе гумуса и путях его формирования изложено рядом авторов в различных гипотезах [31].

В работах М.М. Кононовой представлена конденсационная полимеризованная гипотеза образования гумусовых кислот. По М.М. Кононовой, процесс гумификации в две стадии. Сначала про-

исходит распад органических остатков до мономеров, а затем происходят их конденсация и полимеризация, ведущие к образованию гумусовых кислот. Теория имеет недостатки:

- не позволяет объяснить пути образования карбоксильных групп, а, следовательно, формирования собственно гумусовых кислот;

- не объясняет, почему молекулы гуминовых кислот имеют центральную и периферическую часть.

Наиболее полная и всесторонняя схема гумусообразования разработана Л.Н. Александровой - гипотеза окислительного кислотообразования. Она включает процессы распада органических остатков, микробный синтез, гумификацию, взаимодействие с минеральной частью почвы и, с другой стороны, процессы минерализации и вовлечение минеральных компонентов в биологический круговорот.

Согласно этой схеме, продукты микробного синтеза также являются источниками гумусовых кислот. С другой стороны, продукты полураспада могут взаимодействовать с минеральной частью почвы и вымываться за пределы почвенного профиля.

Таким образом, основным процессом, характерным, главным образом, для почв и приводящим к формированию специфического органического вещества - гумуса, является гумификация.

По определению Л.Н. Александровой, гумификация - это сложный биофизико-химический процесс трансформации промежуточных высокомолекулярных продуктов разложения органических остатков в особый класс органических соединений - гумусовых кислот.

Гипотеза подразделяется на несколько этапов [33].

Начальный этап - это окислительное кислотообразование, т. е. формирование гумусовых кислот, подвергающихся в дальнейшем длительным и сложным процессам трансформации. Одновременно формируется азотистая часть молекулы гумусовых кислот.

На первом этапе происходит и фракционирование образующихся гумусовых кислот по степени растворимости на группы гуминовых и фульвокислот. В результате взаимодействия с минеральной частью почвы образуются органоминеральные соединения.

Вторая стадия выражается в постепенном нарастании ароматизации вследствие частичной деструкции алифатических цепей путем

гидролиза и процессов окисления при участии окислительных ферментов.

Третий этап - стадия минерализации гумусовых веществ, которая завершает процесс их трансформации.

Д.С. Орловым предложена кинетическая теория гумификации. В основу положены факты различной биотермической устойчивости органических соединений разных классов.

Гумусовые вещества биотермодинамически более устойчивы, чем органические соединения попадающих в почву растительных остатков. Таким образом, процесс гумификации имеет направленность только в одну сторону: отбор устойчивых продуктов независимо от факторов почвообразования и типа почвы.

Второе важнейшее понятие – глубина гумификации, которая зависит от кинетических параметров и характеризует степень преобразования органических остатков в гумусовые вещества. Глубина гумификации увеличивается по мере накопления гуминовых кислот и нарастания их «зрелости». Количественно можно оценить глубину гумификации с помощью одного из показателей: содержание гуминовых кислот в составе гумуса, отношения $C_{гк} : C_{фк}$.

Скорость и характер гумификации зависят от множества факторов. Это количество и характер поступающих растительных остатков, их химический состав, режим влажности и аэрации, реакция среды и окислительно-восстановительные условия, интенсивность микробиологической деятельности и групповой состав микроорганизмов, а также гранулометрический, минералогический и химический состав минеральной части почвы.

Наиболее благоприятным органическим субстратом для гумусообразования являются остатки травяной растительности. При разложении их в почвах с высоким содержанием оснований, прежде всего кальция, образуется "мягкий" или мулевый гумус, равномерно пропитывающий минеральную часть почвы.

Остатки древесной растительности (хвоя, древесина) обогащены трудноразлагаемыми лигнином, клетчаткой, гемицеллюлозами, смоли и дубильными веществами, замедляющими гумификацию. Их разложение проходит в условиях сквозного промывания осадками с образованием большого количества органических кислот, нейтрализация которых затруднена вследствие интенсивного выщелачивания оснований.

Кислая реакция подавляет гумификацию и на поверхности почвы формируется "грубый" гумус (модер-гумус), содержащий много полуразложившихся остатков.

7.2. Состав и свойства гумусовых соединений

Гумус почв представляет собой сложный динамический комплекс органических соединений, образовавшихся при разложении и гумификации растительных остатков. Его содержание колеблется от 1-2 % в сероземах до 10-12 % в мощном черноземе, а за пашу в метровой толще изменяются от 50 до 650-800 т/га.

Качественные особенности гумуса различных типов почв характеризуются, по Тюрину, количественным соотношением групп и фракций его важнейших составных частей.

Под групповым составом гумуса понимают набор и количественное содержание специфических и неспецифических соединений, входящих в его состав. В свою очередь, группа веществ - это совокупность родственных по строению и свойствам соединений [17].

Важнейшими группами гумусовых веществ являются: гуминовые кислоты (ГК), фульвокислоты (ФК), гумин, различные группы неспецифических соединений.

Наиболее значительными как в количественном отношении (85-90 % в составе гумуса), так и по роли в почвообразовании и плодородии почв являются специфические соединения, входящие в первые три из перечисленных групп.

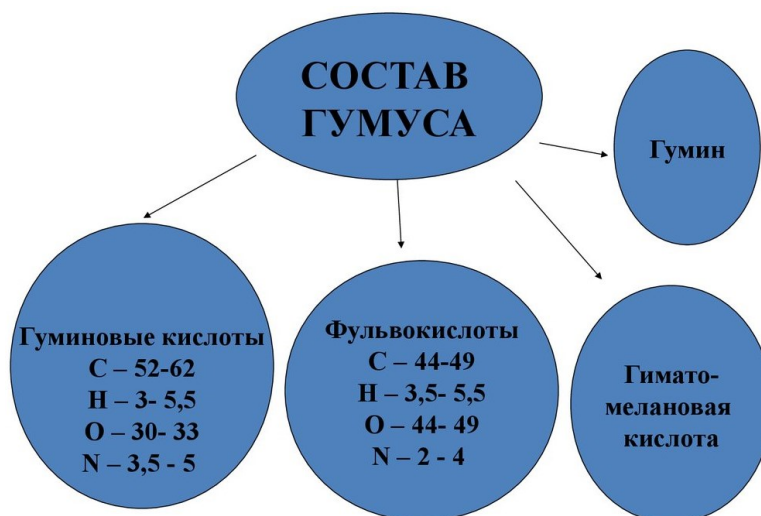


Рис. 14. Состав гумуса

Гуминовые и фульвокислоты выделяют в особый класс - гумусовые кислоты. Их определяют, как соединения переменного состава (гуминовые вещества) в пределах однородной группы (фракции), сохраняющие общий принцип строения; их физические и химические свойства практически не зависят от частичных изменений элементного, фрагментарного составов и функциональных групп конкретных молекул.

Гумусовые кислоты - это азотсодержащие высокомолекулярные оксикарбоновые соединения с интенсивной темно-бурой или красновато-бурой окраской. Из почвы их экстрагируют растворами щелочей, а затем по растворимости разделяют на гуминовые и фульвокислоты.

Гуминовые кислоты (ГК) представляют собой комплекс сложных органических соединений ароматической природы. Они выполняют в значительной мере консервативную роль, придавая почвам устойчивые признаки, существующие длительное время, и обуславливая их многие важнейшие свойства и функции: запас гумуса, емкость катионного обмена, буферность и пр.

Гуминовые кислоты отделяют от других компонентов щелочной вытяжки путем ее подкисления до $\text{pH}=1-2$. В кислой среде они выпадают в осадок. Строение молекулы гуминовой кислоты до настоящего времени окончательно не выяснено.

Гуминовая кислота содержит ядро, представленное ароматическими шестичленными кольцами, куда входят хиноны, кислородо- и азотсодержащие гетероциклы, спиртовые, карбоксильные и карбонильные группы. Ядро окружено периферическими алифатическими цепями, в том числе углеродного и полипептидного характера. За счет комплексообразования и сорбции частица ГК содержит также минеральные компоненты, в первую очередь железо, алюминий, кальций, фосфаты.

Элементный состав гуминовой кислоты, по Д.С. Орлову (1990), следующий (мас. %): углерод 46-62 %, азот 3-6 %, водород 3-5 %, кислород 32-38 %.

Кроме этих четырех элементов ГК практически всегда содержат серу, фосфор и катионы различных металлов. Содержание серы колеблется от десятых долей процента до 1,0-1,2 %, фосфора - сотые и десятые доли процента.

Серу можно считать обязательным конституционным элементом, она присутствует, в частности, в составе аминокислот метионина и цис-

стина. Кроме того, она входит в состав ГК и в виде адсорбируемых комплексов (сульфатная сера). Фосфор представлен остатками нуклеопротейдов, инозитолфосфатов, фосфолипидов, хемосорбированных фосфатов.

Фульвокислоты (ФК) представляют собой высокомолекулярные оксикарбоновые кислоты, содержащие азот, растворимые в водных, щелочных и кислых растворах [19].

Строение ФК менее изучено, чем гуминовых кислот. Однако точно установлено, что по сравнению с ГК фульвокислоты характеризуются преобладанием в их структуре боковых цепей линейно полимеризованного углерода, меньшим участием сеток ароматического углерода. Фрагмент ФК включает два ароматических кольца, группы COOH , кетонные группы C=O , фенольный и спиртовой гидроксилы. Сочетание этих структурных элементов может быть различным.

Элементный состав фульвокислот отличается от гуминовых кислот меньшим содержанием С и N и большим О (Орлов Д.С., 1990) (мас. %):

Таблица 7. Элементный состав фульвокислот

Элемент	Содержание (мас. %)
Углерод (C)	36-44 %
Азот (N)	3,0-4,5 %
Водород (H)	3-5 %
Кислород(O)	45-50 %

Соотношение С:Н всегда уже в фульвокислотах, чем в гуминовых. Гумусовые кислоты (ГК и ФК), характеризуются наличием функциональных групп, которые определяют их свойства и реакционную способность. В настоящее время идентифицировано около 15 видов различных функциональных групп, среди которых наибольшее значение имеют карбоксильные группы COOH , фенольные группы $-\text{OH}_{\text{фен}}$, аминогруппы $-\text{NH}_2$, спиртовые, метоксильные $-\text{O}-\text{CH}_3$, амидные группы.

Наличие кислых функциональных групп в гумусовых кислотах, в первую очередь ($\text{COOH}+\text{OH}_{\text{фен}}$), определяет кислотные свойства этих веществ и обуславливает участие в процессах обменного поглощения катионов. Диапазон содержания кислых функциональных групп в гумусовых кислотах почв различных природных зон велик.

Однако практически во всех случаях фульвокислоты значительно богаче кислыми группами, чем гуминовые кислоты. В ФК общую кислотность определяют преимущественно карбоксилы, тогда как в ГК это преобладание почти не выражено.

Еще одной большой группой гумусовых веществ является гумин. Выделение этой группы является наиболее дискуссионным вопросом, поскольку само понятие "гумин" до сих пор неоднозначно.

С одной стороны, термин "гумин" употребляется как синоним понятия "негидролизующий остаток". В этом случае гумин содержит две генетически разные группы соединений: наиболее устойчивую к щелочному и кислотному гидролизу часть биогенных веществ (лигнин, целлюлоза) и наиболее прочно закрепленные минеральной частью почв специфические почвенные вещества – гумусовые [2].

Последние представлены гумусовыми кислотами, прочно связанными с минеральной частью, а также декарбоксилированными гумусовыми веществами, утратившими способность растворяться в щелочах. С другой стороны, ряд авторов используют термин "гумин" для обозначения группы гумусовых кислот, которые наиболее прочно связаны с минеральной частью почв.

Согласно современной классификации гумусовых веществ, рекомендованной X Международным конгрессом почвоведов, гумин (негидролизующий остаток) - это совокупность органических соединений, остающихся в почве после экстрагирования лабильных компонентов щелочами и органическими растворителями, включающих специфические и неспецифические органические вещества и их органо-минеральные (и минерально-органические) производные.

Д.С. Орлов выделяет еще одну самостоятельную группу гумусовых веществ прогуминовые вещества типа "молодых" гуминоподобных продуктов, образующихся в культурных средах и при ферментативном синтезе.

В методах анализа качественного состава гумуса определение прогуминовых веществ не предусмотрено, но их присутствие обнаруживается при детальном фракционировании выделенных из почвы препаратов. Эти вещества являются продуктами современного процесса гумификации, имеют тот же принцип строения и свойства, что и гумус-

совые кислоты почв, но отличаются от последних по основным показателям, характеризующим состав макромолекул и некоторые элементы их структуры.

Прогуминовые вещества тесно смыкаются с промежуточными продуктами распада органических остатков, разделяющая их граница условна и расплывчата. Поэтому в принятой в настоящее время классификации их выделение не предусмотрено.

Таким образом, в составе гумуса или гумусовых веществ почв выделяют три самостоятельные группы: гуминовые кислоты, фульвокислоты и гумин (негидролизующий остаток). Все эти группы отличаются структурой и ролью в процессе почвообразования.

Групповой состав гумуса отражает специфику процесса гумификации в различных типах почв и является функцией их биохимической активности.

Под фракционным составом понимается распределение веществ, входящих в группу органических соединений, по формам их связей с минеральными компонентами почвы.

Фракционный состав является функцией содержания и состава солей, минералогического состава почв и условий протекания реакций взаимодействия, среди которых наиболее важны степень кислотности и щелочности почв.

Фракцией, по представлениям И.В. Тюрина и В.В. Пономаревой, называют часть группы, отличающуюся от других частей той же группы веществ формой связи с минеральными компонентами почвы. Выделяют следующие формы гумусовых веществ в почве:

- 1) свободные гумусовые кислоты (гуминовые и фульвокислоты);
- 2) гетерополярные соли гумусовых кислот;
- 3) комплексно-гетерополярные соли гумусовых кислот.

Гетерополярными солями называются соединения аммония, щелочных и щелочноземельных металлов с гумусовыми кислотами. Соли гуминовой кислоты называются гуматами, фульвокислоты - фульватами. Эти соли образуются за счет обменно-химической реакции между катионами металла и ионами водорода карбоксильных и фенолгидроксильных групп гумусовых кислот.

Гуматы щелочных металлов и аммония хорошо растворяются в воде и образуют истинные и коллоидные растворы, легко вымывающиеся из почвы. Постепенно, прочно склеиваясь с поверхностью минеральных частиц, они могут закрепляться в почве. Гуматы Ca и Mg нерастворимы в воде и образуют водопрочные гели, которые обволакивают минеральные частицы и склеивают их в водопрочные агрегаты.

Фульваты аммония, щелочных и щелочноземельных металлов растворимы в воде при любой реакции почвы и легко вымываются из нее.

Характерной особенностью гетерополярных солей гумусовых кислот является их способность к обменным реакциям с любыми другими щелочными и щелочноземельными катионами.

Комплексно-гетерополярными солями гумусовых кислот называются продукты взаимодействия гумусовых кислот и их гетерополярных солей с несиликатными формами полутораоксидов.

Это сложные алюмо-железогумусовые соединения комплексной природы, образовавшиеся в результате обменной реакции между водородом функциональных групп гумусовых кислот и катионами железа в форме $\text{Fe}(\text{OH})_2 \setminus \text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ или алюминия Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$.

В этих соединениях все железо и значительное количество алюминия находятся в анионной части молекулы и связывают часть карбоксильных и фенолгидроксильных групп, теряющих способность к обменному поглощению щелочных и щелочноземельных металлов. Часть функциональных групп в алюмо- и железогумусовых соединениях остается свободной и сохраняет способность к обменным реакциям. Подвижность железо- и алюмогумусовых соединений различна и определяется характером гумусовых кислот, составом обменных катионов, насыщающих свободные функциональные группы, степенью насыщенности их алюминием и железом, и степенью закрепления на поверхности твердой фазы почвы.

Наиболее подвижны алюмо- и железофульватные соли, не закрепленные на поверхности минеральных частиц. Именно они создают пленки на поверхности структурных отдельностей. Они могут выпадать в осадок при возрастании относительного содержания Fe или Al, образуя конкреции. Алюмо- и железогуминовые соли менее подвижны. Как правило, они

накапливаются в месте образования, однако, при насыщении их натрием возможна пептизация и перемещение этих соединений вниз по профилю.

Перечисленные формы гумусовых веществ могут быть свободными или более, или менее прочно связанными с кристаллической решеткой несиликатных полуторных оксидов и глинных минералов, формируя органо-минеральные коллоиды. Последние могут находиться в почве в относительно свободном состоянии в виде микроагрегатов или быть закрепленными на поверхности более крупных частиц [5].

Групповой и фракционный состав лежит в основе характеристики гумусного состояния целинных и пахотных почв.

7.3. Роль гумуса в почвообразовании, плодородии и пути регулирования гумусного состояния почв

Гумус играет значительную роль в почвообразовании и формировании почвенного плодородия. Основоположник отечественного почвоведения В.В. Докучаев придавал большое значение гумусу как компоненту, исключительно важному для генетической диагностики почв, и как источнику плодородия.

Гумус почвы - это многокомпонентный комплекс, который состоит из различных органических веществ, полученных в результате разложения и переработки органических частиц. Состав гумуса не является постоянным - он находится в состоянии постоянных трансформаций.

Количество гумуса в почве напрямую зависит от происхождения грунтовой породы и от особенностей почвообразующих процессов.

Гумус входит в почву как ее важнейшая составная часть и в основном определяет ее плодородие.

Органическое вещество и гумус - источники питательных веществ для растений. В гумусе почвы элементы питания сохраняются на продолжительный срок.

При постепенной минерализации гумуса в результате микробиологических процессов из него высвобождается азот, фосфор, сера и другие питательные элементы в доступной для растений форме

Велика роль гумуса в формировании почвенного профиля во всех природных зонах, причем характер этого участия обусловлен составом гумусовых веществ.

В.В. Пономарева отмечала, что типы почвообразования являются почти синонимами типов гумусообразования или, точнее, общего цикла превращения органических остатков растений. Так, в тех почвах, где образуются преимущественно гуминовые кислоты, аккумулирующиеся в зоне их образования, формируется хорошо выраженный гумусовый горизонт той или иной мощности (от 5-20 до 50-70 см) с высокой поглотительной способностью. В таких почвах ОТНОШЕНИЕ гуминовых кислот к фульвокислотам (ГК/ФК) больше 1.

Если в почвах преобладают фульвокислоты (ГК/ФК<1), что характерно для почв временного или постоянного избыточного увлажнения, то они легко обедняются кальцием, магнием, калием и другими основаниями. Это связано с тем, что фульвокислоты образуют с ними растворимые соли, мигрирующие вниз по профилю. Реакция такой почвы становится кислой, происходит разрушение силикатов и алюмосиликатов как первичных, так и вторичных минералов.

Гумус играет первостепенную роль в образовании и развитии многих свойств и режимов почв, и вряд ли его функции можно будет заменить другими средствами. Д.С.Орлов выделяет пять важнейших функций гумусовых веществ: аккумулятивную, транспортную, регуляторную, протекторную и физиологическую.

Аккумулятивная функция состоит в накоплении в почвах в форме органических соединений углерода, азота, фосфора, других необходимых для жизнедеятельности растений элементов, включая микроэлементы.

Все эти вещества могут быть внесены в виде минеральных удобрений, однако, гумус обеспечивает более постепенное их выделение и в то же время предохраняет от потери из почвы. Многочисленные исследования показывают, что до 60 % азота, потребляемого сельскохозяйственными культурами, гумусового происхождения, а минеральные удобрения не заменяют его [37].

Транспортная функция заключается в формировании геохимических потоков минеральных и органических соединений, преимущественно в водных средах за счет образования устойчивых, но сравнительно легкорастворимых (или пептизируемых) комплексных соединений гумусовых кислот с катионами металлов, гидроксидами, некоторыми биоорганическими молекулами, или образования адсорбционных соединений гумусовых кислот со слоистыми алюмосиликатами. Именно в этих

формах мигрирует в почвенных профилях преобладающая часть органических и неорганических соединений.

Регуляторная функция гумусовых веществ сложна и многопланова. К ней можно отнести:

1) формирование почвенной структуры и водно-физических свойств;

2) регулирование равновесий в реакциях ионного обмена, кислотно-основных, окислительно-восстановительных процессах;

3) урегулирование условий минерального питания растений за счет влияния гумусовых веществ на растворимость минеральных компонентов и доступность живым организмам;

4) регулирование теплового режима почв путем влияния на их спектральную отражательную способность, на теплоемкость и теплопроводность почвенной массы;

5) регулирование процессов внутрипочвенной дифференциации химического состава.

Протекторная функция заключается в способности гумусовых веществ связывать в малоподвижные или труднодиссоциирующие соединения токсичные элементы или вещества, в том числе тяжелые металлы, пестициды, радиоактивные изотопы.

Экспериментально установлено, что в почвах с большим запасом гуминовых кислот, гумина резко повышаются предельно допустимые концентрации тяжелых металлов, а также снижается и негативное влияние повышенных доз минеральных удобрений.

Физиологическая функция гумусовых веществ состоит в их стимулирующем действии на микроорганизмы, растения и животные ткани. В частности, гумусовые кислоты могут оказывать положительное влияние на функциональное состояние митохондрий и хлоропластов, что способствует активизации дыхания и фотосинтеза.

Таким образом, характеристика функций гумуса позволяет говорить о значительной и уникальной его роли в агроценозах. Поэтому важным является вопрос о влиянии сельскохозяйственной деятельности на гумусное состояние почв.

При освоении целинных земель в первые годы наблюдается резкое снижение содержания гумуса. Впоследствии происходит его стабилизация, а формирующийся уровень запасов гумуса определяется сложившейся в каждом конкретном случае культурой земледелия.

При этом следует иметь в виду, что, как правило, ухудшается качественный состав органического вещества почв. По различным оценкам, потери гумуса в основных типах почв Российской Федерации и ближнего зарубежья составили от 33 до 50 % от исходных запасов. По данным многолетних полевых опытов, в пахотном слое дерново-подзолистых почв ежегодно минерализуется 0,6-0,7 т, в черноземе типичном - 0,5-1,0 т, а под пропашными культурами - до 1,5 т.

Главные причины потерь пахотными почвами следующие:

1. Уменьшение количества растительных остатков, поступающих в почву при смене естественного биоценоза агроценозом.

2. Разложение и биodeградация гумуса под влиянием физиологически кислых удобрений и активизации микрофлоры за счет вносимых удобрений.

3. Усиление минерализации органического вещества в результате интенсивной обработки и повышения степени аэрации, а также в результате осушительных мероприятий переувлажненных почв.

4. Усиление минерализации гумуса орошаемых почв в первые годы орошения. При длительном орошении и высоких урожаях сельскохозяйственных культур: содержание гумуса в последующие годы стабилизируется или даже повышается.

5. Эрозионные потери гумуса, в результате которых его содержание падает до тех пор, пока не остановлена эрозия. Их размеры настолько велики, что могут существенно превышать потери за счет других причин.

Мнения исследователей о роли и функциях органического вещества в почвах при формировании урожаев неоднозначны. Связь между гумусом и урожаем пока плохо поддается математическому выражению. Сложность и не однозначность этой связи вызваны многосторонним влиянием гумуса на свойства почв и растения.

Однако бесспорным является тот факт, что при совместном внесении органических и минеральных удобрений получают более высокие урожаи сельскохозяйственных культур, чем при применении одни минеральных; а на высокогумусированных почвах значительно повышается эффективность высоких доз минеральных удобрений.

Необходимость регулирования гумусового баланса почвы становится особенно актуальной при высоких урожаях и применении минеральных удобрений.

Для реального управления гумусовым состоянием почв в современных условиях надо решить три основные задачи [39].

Первая - новые формы и виды органических удобрений, что позволит снять проблему их дефицита. В настоящее время основным органическим удобрением остается навоз, доля нетрадиционных материалов (отходы, лигнин и т. п.) невелика, не превышает долей процента общей структуре органических удобрений. По данным Почвенного института им. В.В. Докучаева, ВНИИ удобрений и агропочвоведения им. Д.Н. Прянишникова, ВНИПТИ органических удобрений и торфа, других научных учреждений, для создания бездефицитного баланса гумуса требуется ежегодно вносить среднем 6,5 т/га органических удобрений в пересчете на подстилочный навоз.

Однако животноводство не в состоянии удовлетворить эти потребности. Источниками новых видов органических удобрений могут стать любые органические материалы, остатки, отходы естественного происхождения. Чаще всего в качестве дополнительных источников используют торф, сапрпель, бытовые и коммунальные отходы, солому. Их доля в современном балансе удобрений не превышает нескольких процентов.

Вместе с тем не реализуют возможности органических удобрений таких крупнотоннажных отходов как кора, ветки, опилки, гидролизный лигнин, остатки хлопчатника и др. В этом качестве они могут быть использованы с высокой эффективностью после компостирования или другой соответствующей обработки.

Вторая задача - разработка агротехнических приемов сохранения и повышения запасов гумуса и его качества. Она предусматривает, прежде всего, теоретическое обоснование системы обработки почв и севообороты. Согласно кинетической теории гумификации, для достижения качества гумуса, близкого к гумусу черноземов (последний можно рассматривать в качестве эталона), необходимо соблюдение нескольких правил: пополнение запасов органического вещества в почве в количествах, несколько превышающих расход гумуса вследствие минерализации; сокращение непродуктивных потерь гумуса от минерализации и эрозии; ускорение процесса гумификации и полноты превращения вновь поступивших органических остатков в гуминовые вещества.

Все это достигается с помощью обычных агротехнических приемов: минимализация обработок, внесение органических удобрений; введение травяного клина в севооборот; оптимизация реакции почв путем известкования или кислования; оптимизация минерального питания. Наибольший успех достигается при одновременном, комплексном применении мер.

Третья задача - разработка более эффективных приемов внесения и заделки органических удобрений, обеспечивающих наиболее благоприятные условия для их гумификации.

Необходимо помнить, что в различных природных зонах, на различных почвах нужен индивидуальный комплекс мероприятий, направленный на регулирование количества и состава гумуса. Поэтому в каждом конкретном случае требуется изучение условий гумусообразования в почвах, используемых в сельскохозяйственном производстве, и разработка того комплекса мероприятий, который будет наиболее эффективным в данных условиях.

Контрольные вопросы

1. Что представляет собой гумус и гумусовое вещество?
2. Основные источники образования органического вещества почвы в различных почвенно-климатических зонах.
3. Состав (элементарный, групповой, качественный) гумуса.
4. Роль гумусовых веществ в плодородии почв.
5. Перечислите три основные задачи для реального управления гумусовым состоянием почв в современных условиях.
6. Главные причины потерь гумуса пахотными почвами.
7. Комплексно-гетерололярными соли и их характеристика.
8. Пять важнейших функций гумусовых веществ по Д.С. Орлову.
9. Фракционный состав и его функции.
10. Гумин и его характеристики.

Глава 8. АЗОТ, ФОСФОР, СЕРА В ПОЧВООБРАЗОВАНИИ

Элементам V и VI групп, наряду с углеродом, принадлежит очень важная роль в биохимии живых организмов и в химии почв. С углеродом связана материальная основа построения биоорганических соединений, скелет жизненных процессов; азот и сера - необходимые элементы для формирования белков, с фосфором связаны энергетические процессы в организме. Кислород формирует важнейшие функциональные группы: карбоксил, гидроксилы фенольные и спиртовые, хиноны и пр.

Элементы второго и третьего периодов V и VI групп играют конституционную роль в живых организмах и в почвах; элементы остальных периодов относятся к микроэлементам.

Азот, фосфор и сера - типичные и важнейшие органогены, но, несмотря на это, их среднее содержание в почвах мало отличается от средней концентрации их в осадочных породах (табл.8), причем максимум накопления серы приходится на осадочные породы.

Это не противоречит биогенности азота, фосфора и серы и объясняется следующим образом.

Сравнительно высокая концентрация фосфора в осадочных породах вызвана накоплением фосфора с органическими остатками и образованием фосфорных месторождений. Средняя концентрация этих элементов в почвах характеризует метровую толщу, тогда как в верхних, наиболее гумусированных и наиболее биогенных горизонтах, содержание N и P значительно выше.

В верхнем горизонте черноземов концентрация N достигает 0,25 - 0,5%, а концентрация фосфора и серы - 0,10 - 0,15%, что в 1,5 раза выше, чем средние значения для метровой толщи.

Соотношение между C, N, P и S в верхних гумусированных горизонтах почв одного типа сравнительно постоянно.

В органическом веществе отношение C : N колеблется чаще всего от 8 до 15; содержание органического фосфора в 4 - 5 раз меньше, чем содержание азота. В наименьших количествах содержится сера; отношение C:S близко к 100 : 1.

Таблица 8. Средняя концентрация N, P и S в почвах и породах, %

Элементы	Литосфера	Осадочные породы	Почвы
Азот	0,01	0,1	0,1
Фосфор	0,08	0,08	0,08
Сера	0,05	0,3	0,09

В живых организмах концентрация этих элементов, следующая: азот - 0,3%, фосфор - 0,07, сера - 0,05%.

В золе растений фосфора около 7%, а серы - 5%.

Азот накапливается преимущественно в живых организмах и в почвах. Причина этого довольно проста: органические соединения азота неустойчивы вне живых организмов и быстро разлагаются; образующиеся минеральные соединения азота легко растворимы, легко мигрируют и не образуют скоплений в биосфере, кроме областей безводных пустынь.

Поэтому азота много в организмах и в почвах, где он связан с живым органическим веществом или с гумусом. Только в форме гумусовых веществ органические соединения азота приобретают сравнительно высокую устойчивость вне живых организмов.

Фосфор и сера легко образуют трудно растворимые соединения, гипсы, фосфориты. Пройдя через стадию аккумуляции в организмах, они затем скапливаются в толще почв или осадочных пород.

Поскольку N, P и S - это органогены, то их аккумуляция связана с накоплением в почвах органического вещества, хотя для серы характерны и широко распространенные солевые аккумуляции. Эти три элемента - типичные металлоиды с большим числом валентных электронов и их поведение существенно зависит от окислительно-восстановительного режима.

Таким образом, у рассматриваемой группировки элементов имеется геохимическая общность, которая проявляется в том, что миграция и аккумуляция этих соединений, их подвижность и реакционная способность зависят от величины pH, присутствия органических веществ и окислительно-восстановительных условий [15].

Азот, фосфор и сера относятся к элементам, проявляющим различную (переменную) валентность, причем при образовании химической связи они могут выступать как доноры или как акцепторы электронов. Эти элементы проявляют в различных соединениях как положительную, так и отрицательную валентность.

Азот в природных соединениях может иметь валентности -3, +1, +2, +3, +4, +5.

Фосфор, как правило, образует соединения с валентностью -3, +3, и +5; для почв характерны соединения пятивалентного фосфора.

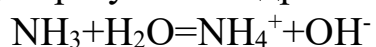
Сера проявляет валентность от -2 до +6, причем в почвах встречаются как наиболее окисленные, так и наиболее восстановленные ее формы.

Эти особенности обуславливают высокую химическую активность N, P и S, многообразие их форм соединений в почвах и участие в различных биохимических и абиотических почвенных процессах.

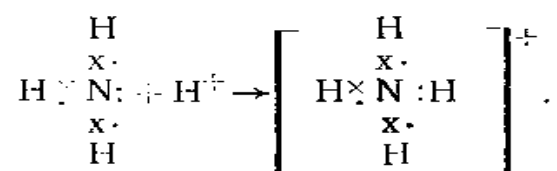
8.1. Соединения азота

Устойчивые, постоянно присутствующие в почвах соединения азота представлены его формами с валентностями -3 и +5. Соединения с иными степенями окисления азота встречаются в малых количествах.

Аммиак NH_3 в свободной форме в почвах практически не встречается. Он может продуцироваться при разложении органических удобрений, но в небольших количествах. Аммиак хорошо растворим в воде, образуются гидраты $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и частично происходит реакция:

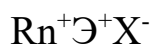


Атом азота в молекуле аммиака имеет неподеленную электронную пару, за счет которой возможно образование дополнительной ковалентной связи:



Такую связь (точнее, способ ее образования) называют донорно-акцепторной.

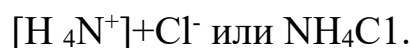
От названия «аммониевые соединения» образован термин «ониевые соединения». Эти соединения образуются путем обобщения свободной электронной пары с веществом, имеющим вакантную орбиту. Общая формула таких соединений:



где Э - атом N, P, O и т. п., n - его низшая степень окисления, R - водород или органический радикал, а X^- - анион.

В случае хлорида аммония соответствующая формула записывается

так:



Если Э представлен атомом Р, то такие соединения называют фосфониевыми, если S - сульфониевыми, О - оксониевыми и т. д.

Таким образом, формы соединений азота, представленные ионом NH_4^+ , следует называть аммонийными формами, но не аммиачным - азотом.

Преобладающая часть азота почвы представлена органическими соединениями. В гумусных горизонтах почв в органических формах сосредоточено 93 - 99% всего азота.

В глубоких горизонтах доля органического азота падает, часто за счет так называемого фиксированного аммония; до 30 - 60% всего азота малогумусных горизонтов может находиться в виде фиксированного аммония.

Отсюда следует, что оценка обогащенности гумуса азотом по величине С : N не всегда надежна. В глубоких горизонтах почвы отношение С:N снижается до 4 - 5 и даже до 2 - 3. Такие величины могут быть объяснены только присутствием минерального азота, в частности фиксированного аммония.

Минеральные формы соединений N, кроме аммония, представлены нитратами и нитритами. Нитритов очень мало - десятые доли миллиграмма азота на 1 кг почвы. В доступные растения минеральных соединениях находится, как правило, 1 - 3% общего количества азота почвы. Но не весь минеральный азот доступен растениям; недоступен, в частности, фиксированный аммоний.

Резервы азота для питания растений представлены органическими соединениями. Химическая или биохимическая трансформация этих веществ, в результате которой образуются доступные растениям соединения азота, называется мобилизацией азота.

Даже бедные дерново-подзолистые почвы содержат в пахотном слое 2 - 4 т/га азота, которого достаточно при условии мобилизации для формирования высоких урожаев в течение 50 - 60 лет. Запасов азота в черноземе хватило бы на 300 - 400 лет. Однако мобилизация азота допустима только в небольших пределах, поскольку в ее результате происходит постепенное разрушение гумуса и, как следствие, утрата почвой всех ее агрономически ценных свойств.

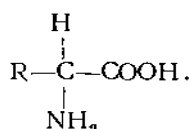
В органической части почвы главные формы соединений азота представлены следующими группами.

Азот аминокислот - преобладающая его часть - это азот аминокислотных групп

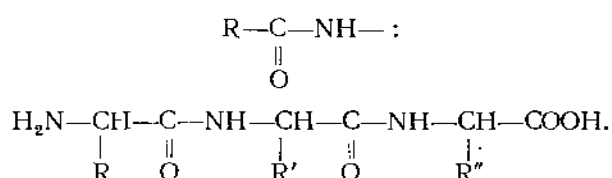
Азот амидов, общую формулу которых можно записать как



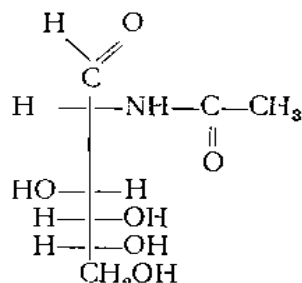
Амиды карбоксильных групп



При образовании полипептидов соответствующий азот аминокислотных остатков представлен амидогруппой



Азот аминосахаров изучен в почвах недостаточно. Наиболее вероятные соединения — это глюкозамин или ацетилглюкозамин:



Из ацетилглюкозамина построен хитин, составляющий основу панцыря насекомых. Хитин очень устойчивое соединение и может накапливаться в почвах, в том числе в составе негидролизуемого остатка гумусовых веществ («гумина»).

Азот гетероциклов. В почвах обнаружены различные азотистые гетероциклические соединения: пиридин, примедин, пиррол, пурин. В наибольшем количестве гетероциклические формы азота находятся в составе гуминовых кислот и «гумина».

Перечисленные формы органических соединений азота входят как в состав неспецифических соединений, так и в состав гумусовых кислот.

Все методы определения группового состава соединений азота основаны на предварительном гидролизе навески почвы. В гидролизатах определяют общее содержание азота и содержание различных групп его соединений.

Аммонийный азот в гидролизате определяют путем его отгонки из щелочного раствора. В щелочной среде амиды разрушаются с выделением NH_3 . После отгонки NH_3 количество его находят по методу Кьельдаля.

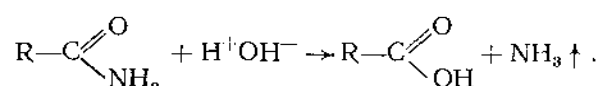


Таблица 9. Содержание различных групп соединений азота в некоторых почвах, кг/га в слое 0-20 см

Группа	Дерново -подзолистая почва	Типичный чернозем	Серозем
Весь азот	3560	9890	3420
Азот аминогрупп	425	1010	400
Аммонийный азот	500	1040	650
Азот аминосахаров	400	670	220
Негидролизующий азот	1080	4340	1400

Соотношение различных групп соединений азота даже в контрастных по свойствам и генезису почвах довольно устойчиво. Во всех случаях преобладают негидролизующие соединения азота.

В черноземе они составляют около 40 - 45% всего запаса азота, в сероземе немного меньше, около 40%, в дерново-подзолистой почве около 30%.

Та кое соотношение обусловлено повышенной биологической активностью чернозема и серозема, в которых более быстро разлагаются лабильные соединения азота и относительно накапливаются более устойчивые и негидролизующие формы.

Доля азота аминосахаров относительно понижена, а аммонийный и аминный азот находятся примерно в равном соотношении.

Неспецифические соединения, декальцинат, битумы вносят очень небольшой вклад в общий баланс азота, но зато соединения именно этих групп легче других подвергаются мобилизации. Главными источниками и резервами азота служат гумусовые кислоты и «гумин».

Трансформация соединений азота в почвах включает следующие процессы:

- фиксацию атмосферного азота свободноживущими и клубеньковыми бактериями;
- превращение азотсодержащих соединений органических остатков в гумусовые кислоты;
- аммонификацию органических азотсодержащих соединений;
- процессы нитрификации;
- денитрификацию и потерю азота в атмосферу;
- фиксацию иона NH_4^+ глинистыми минералами;
- вымывание различных соединений азота с внутрипочвенным и поверхностным стоком.

Цепь этих превращений, составляющих этапы круговорота азота в ландшафте, схематично показана на рис.15.

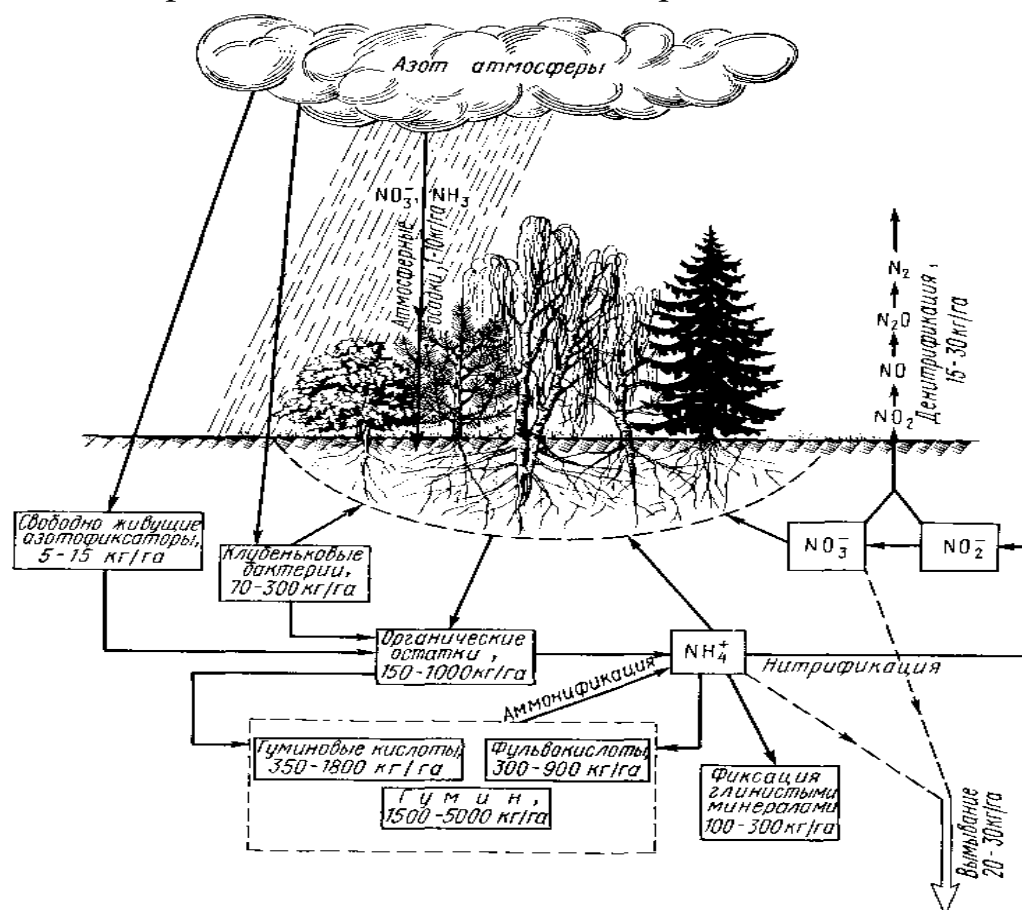


Рис. 15. Круговорот азота

Важнейшие процессы, влияющие на баланс и доступность азота растениям. Ион аммония попадает в почву с удобрениями (аммонийная селитра) или образуется в результате процесса аммонификации.

Аммонификация - это процесс разложения содержащих азот органических веществ, протекающий с участием специфических аммонифицирующих микроорганизмов и ведущий к образованию NH_3 или NH_4^+ .

Ион аммония почвенного раствора может быть потерян в результате вымывания, или он входит в почвенный поглощающий комплекс и таким способом закрепляется в почве.

Реакция NH_4^+ , как и K^+ , с ППК происходит по типу либо обменного, либо необменного поглощения. Необменные поглощения называют также фиксацией катионов.

Фиксация ионов K^+ и NH_4^+ обусловлена присутствием в почве трехслойных глинистых минералов.

В минералах с расширяющейся решеткой, как в монтмориллоните, связь между заряженным слоем и межпакетными катионами сравнительно слабая; в межпакетные промежутки легко проникают молекулы воды и некоторые органические вещества, вызывающие расширение решетки.

Катионы, компенсирующие избыток отрицательного заряда решетки и связывающие пакеты, вступают в обменные реакции.

В минералах с высоким отрицательным зарядом решетки межплоскостные катионы образуют прочные связи между пакетами. Например, в слюдах ион K^+ расположен между пакетами так, что он заполняет гексагональные пустоты расположенных выше и ниже его гексагональных сеток [32].

Силы взаимодействия между положительно заряженным ионом K^+ и отрицательно заряженными пакетами настолько велики, что ни вода, ни органические молекулы в межпакетные промежутки уже проникать не могут. Решетки не способны расширяться, слюды не набухают, а ион K^+ не вступает в обменные реакции.

Промежуточное положение занимают такие минералы, как иллиты (гидроslюды) и вермикулит. Заряд решетки у них ниже, чем в слюдах, но выше, чем в монтмориллоните. Поэтому они способны частично набухать. Если между пакетами находятся гидратированные катионы Mg^{2+} , то межплоскостные расстояния увеличены, а катионы Mg^{2+} способны к обмену если в межпакетных промежутках находятся

катионы K^+ или NH_4^+ , то решетка сжата (коллапсирована), межпакетные промежутки лишены адсорбированной воды, а катионы находятся в фиксированном, или необменном, состоянии.

Фиксация катионов зависит не только от свойств кристаллической решетки, но и от свойств катионов. В трехслойных минералах типа 2:1 на поверхности пакетов расположены сетки кремнекислородных тетраэдров, образующие закономерно повторяющиеся гексагональные полости.

Диаметр этих пустот (или полостей) около 2.8А. Почти такой же диаметр имеет ион NH_4^+ ; ион K^+ имеет диаметр 2,66А, что немногим меньше размеров гексагональной полости. Другие обычно встречающиеся в почвах катионы имеют значительно меньшие диаметры: Ca^{2+} -2,08 А, Mg^{2+} -1,48 А, Na^+ -1,96 А.

Катионы K^+ и NH_4^+ , размеры которых почти совпадают с размером гексагональных пустот, плотно в эти пустоты входят и расстояния между положительным зарядом катиона и отрицательными зарядами связываемых им пакетов оказываются минимальными. В таких условиях сила электростатического взаимодействия по закону Кулона будет наибольшей. Катионы удерживаются наиболее прочно и при обычных условиях не вытесняются другими катионами (рис.15).

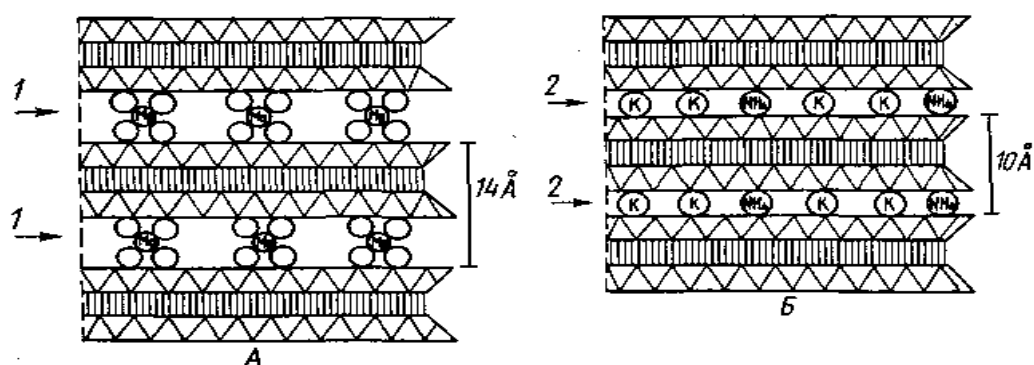


Рис. 15. Схема строения вермикулита (по Митчеллу): А - набухший минерал с гидратированными обменными ионами $Mg^{2+}(1)$ в интерламеллярных позициях; Б - коллапсированная решетка с фиксированными (2) катионами K^+ и NH_4^+

Расположение обменных и необменных катионов показано на рис. 15. На внешней поверхности кристалла, на сколах расположены различные обменные катионы. Внутренние области межпакетных промежутков заняты фиксированными ионами NH_4^+ и K^+ . Близ сколов

кристаллов формируются промежуточные, или переходные, зоны; это области частичного расширения решетки (рис.16).

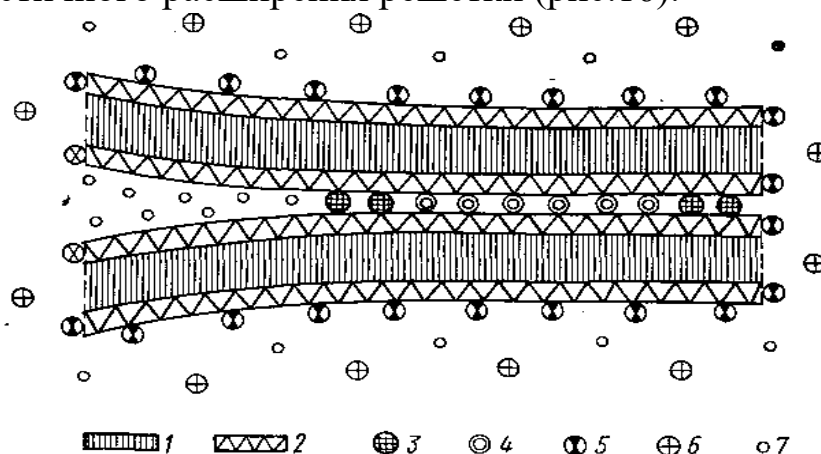


Рис. 16. Различные формы аммония в иллите (по Викландеру):
 1 - слой Al-O-OH, 2 - слой Si-O, 3 - фиксированный NH_4^+ , 4 - прочно связанный K^+ , 5 - обменный NH_4^+ , 6 - NH_4^+ в растворе, 7 - другие катионы

Наибольшей способностью к фиксации катионов NH_4^+ и K^+ обладает вермикулит; поведение иллитов зависит от степени их выветривания и насыщения решетки калием. Монтмориллонит во влажном состоянии не связывает необменно ион NH_4^+ , а каолиниты относятся к группе нефиксирующих катионы минералов.

Содержание фиксированного аммония в почвах меняется в широких пределах. Потенциальная способность почв и минералов фиксировать NH_4^+ составляет 1-10-12 мг-экв/100 г.

Аммонификацию можно рассматривать как первую стадию минерализации азотсодержащих органических соединений.

Следующая стадия - нитрификация. При нитрификации аммиак окисляется до нитритов и нитратов.

Этот процесс протекает в два этапа;

Первый, осуществляемый бактериями *Nitrosomonas*, заключается в окислении NH_3 до HNO_2 через гидроксиламин NH_2OH и гипонитриты (соли азотноватистой кислоты $\text{HO}-\text{N}=\text{N}-\text{OH}$) как промежуточные продукты.

Второй этап инициируется бактериями *Nitrobacter*; при этом трехвалентный азот окисляется до пятивалентного.

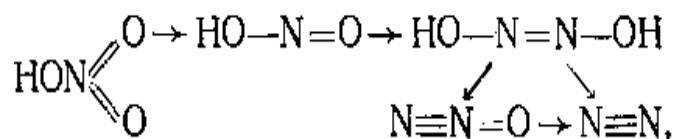
Скорость второго этапа значительно выше, чем скорость первого. Поэтому нитриты в почвах редки, за исключением щелочных почв.

Нитрификация протекает в почве при окислительных условиях, когда окислительные потенциалы близки к 0,4 - 0,5 В. Если аэрация почвы затруднена, а окислительно-восстановительные потенциалы падают ниже 0,35 В, то нитрификация сначала тормозится, а при развитии восстановительных условий прекращается и начинают господствовать процессы денитрификации, которые ведут к газообразным потерям азота. До 15% вносимых азотных удобрений подвергается денитрификации.

Денитрификация осуществляется или биологическим путем, с помощью бактерий денитрификаторов (*Pseudomonas*, *Micrococcus* и др.), или химическим путем.

Полная цепочка превращений при денитрификации включает кислородные соединения азота всех степеней окисления.

Биологическая денитрификация развивается наиболее интенсивно в плохо дренированных почвах, при реакции почвенного раствора близкой к нейтральной, достаточной обеспеченности почвы органическим веществом и температурах порядка 25°C.



Если денитрификация развивается ниже глубины распространения корневых систем в почвах с промывным водным режимом, то предотвращает загрязнение грунтовых вод нитратами. Концентрация нитратов в грунтовых и речных водах растет при увеличении доз азотных удобрений.

Денитрификация в корнеобитаемом слое снижает обеспеченность растений азотом. Газообразные потери азота происходят не только в форме N_2 , но и в виде закиси азота N_2O . Эмиссия увеличивается во влажные, дождливые периоды при теплой погоде. Общие потери азота за счет денитрификации только пахотными почвами России оцениваются ежегодно в 1,5 млн. т N.

Чтобы снизить газообразные потери азота, используют ингибиторы процесса нитрификации, т. е. вещества, подавляющие этот процесс.

Итак, общая схема круговорота азота, показанная на рис.1, включает следующие реакции. Азот в почву поступает с атмосферными осадками, вымываемыми из воздуха NH_3 и NO_3^- . Вторым источником

азота - азотфиксация свободноживущими микроорганизмами и клубеньковыми бактериями. К этим естественным источникам добавляется все в больших количествах техногенный азот, как в виде удобрений, так и в форме отходов. Источниками азота служат и остатки животных и растений, но это уже вторичный источник.

Органические остатки подвергаются гумификации и аммонификации. Ион NH_4^+ участвует в различных по значению и направлению процессах. Он усваивается растениями, вовлекается в гумификацию, частично вымывается или фиксируется, а также подвергается нитрификации. Нитрат-ион частично вымывается, активно поглощается растениями и частично подвергается денитрификации, замыкая тем самым биогеохимический цикл азота.

Биогеохимия азота в биосфере (М.М.Умаров):

- все превращения азота в природе осуществляются прокариотами (бактериями);
- азотфиксация – основной путь обеспечения азотом почв и растений во все периоды развития биосферы;
- азот, единственный из биофильных элементов, отсутствует в материнских горных породах;
- высокая подвижность всех природных соединений азота и большая скорость метаболизма являются основными причинами отсутствия заметных скоплений азота в природе (минералы и руды);
- только почвы из-за уникальности своих свойств могут накапливать азот в составе гумуса и являются единственным источником доступных форм этого элемента;
- в наибольших масштабах азотный цикл осуществляется в почвах, по суммарной биомассе экосистемы суши в 1000 раз превосходят океан, поэтому наземным экосистемам (почвам) принадлежит ведущая роль в поддержании азотного статуса всей биосферы;
- максимальной напряженности процессы трансформации азота достигают в микробно-растительных сообществах и в желудочно-кишечном тракте почвообитающих животных, являющихся природными концентраторами этого элемента;
- биогеохимический цикл азота в биосфере тесно сопряжен с биогеохимическим циклом углерода;

- деградация почв проявляется в нарушении биогеохимического цикла азота- сдвига равновесия между содержанием в почве и атмосфере (потери азота при дегумификации почв, поступление азота в атмосферу в виде N_2O -озоноразрушающий).

8.2. Соединения фосфора

Для фосфора наиболее характерны степени окисления -3 (например, фосфин PH_3), +3 (например, PCl_3) и +5 (ортофосфорная кислота H_3PO_4).

Несмотря на исключительно большое разнообразие минеральных и органических соединений фосфора, в природе в виде минералов встречаются практически только производные ортофосфорной кислоты - ортофосфаты.

Причем около 95% всех природных фосфатов - это фосфаты кальция. В живых организмах и продуктах их разложения важную роль играют сложные эфиры фосфорной кислоты (фосфолипиды), некоторые фосфорорганические соединения со связью P - C.

Фосфор образует различные кислоты.

Фосфорноватистая кислота - сильная одноосновная кислота $H[H_2PO_2]$

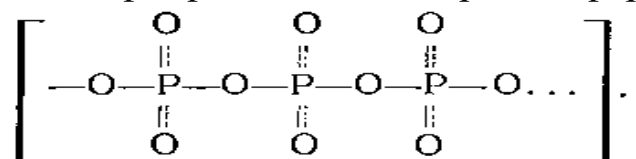
Фосфористая кислота $H_2[HP0_3]$ - двухосновная.

Фосфорноватая кислота $H_4[P_2O_6]$ - четырехосновная.

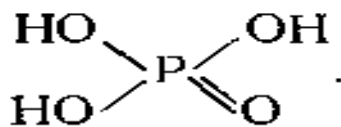
Для фосфора характерно также образование конденсированных фосфорных кислот. Если ортофосфорная кислота и соответствующие фосфаты построены из изолированных тетраэдров PO_4 , то в конденсированных кислотах и фосфатах тетраэдры объединены в фосфатные комплексы, содержащие от двух до десятков тысяч атомов P. Соединение тетраэдров PO_4 осуществляется через общие кислородные атомы в вершинах тетраэдров; образуется цепь:



Линейные цепи относят к группе полифосфорных кислот; в метафосфорных кислотах тетраэдры PO_4 образуют замкнутые кольца. Общую схему строения полифосфатов можно выразить формулой:



Важнейшую роль в почвенных процессах играют соли и эфиры ортофосфорной кислоты H_3PO_4 :



Ортофосфорная кислота образует различной степени замещенности соли с катионами NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} и другими.

Однозамещенные, например NaH_2PO_4 , двузамещенные Na_2HPO_4 , и трехзамещенные Na_3PO_4 ортофосфаты щелочных металлов и аммония хорошо растворимы в воде и в результате гидролиза создают щелочную реакцию раствора. В воде растворим также однозамещенный ортофосфат кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Двузамещенный ортофосфат $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяется в значительно меньших количествах. Трехзамещенные фосфаты двух- и трехвалентных катионов очень трудно растворимы.

Большая часть природных фосфатов представлена ортофосфатами, преимущественно кальциевыми. В природных образованиях насчитывается только фосфатов кальция около 60 разновидностей. Кроме фосфатов кальция существенное значение имеют фосфаты алюминия и железа.

Преобладающая часть неорганических фосфатов в большинстве почв представлена минералами апатитовой группы. Вивианит является важным минералом заболоченных почв. Его характерная особенность заключается в том, что в заболоченных почвах вивианит образует скопления, придавая целому горизонту белесоватую окраску. При соприкосновении с кислородом воздуха вивианит окисляется и приобретает голубую или синюю окраску [4].

В составе органической части почвы фосфор представлен фосфолипидами (около 1% органического фосфора), инозитолфосфатами и нуклеиновыми кислотами (2 - 3% органического фосфора). Кроме того, идентифицированы фосфопротеины, сахарофосфаты и фосфорилированные карбоновые кислоты. Значительная часть фосфора входит в состав гуминовых кислот и фульвокислот.

Ортофосфаты могут быть связаны с органическими веществами через катионные мостики - Fe, Al, Ca. Наиболее вероятна такая форма связи для гуминовых кислот и фульвокислот.

Главным источником соединений фосфора для почв служат почвообразующие породы. Некоторая часть фосфора поступает в почвы с атмосферными осадками, с космической и атмосферной пылью. Значительное количество фосфора вносится в почвы с органическими и минеральными удобрениями.

Соединения фосфора в почвах подвергаются различным превращениям. Из них наибольшее значение для генезиса и плодородия почв имеют минерализация органических соединений фосфора, изменение подвижности фосфорных соединений, иммобилизация фосфора и фиксация фосфатов.

Минерализацией называют превращение органических соединений фосфора в минеральные в результате деятельности микрофлоры. Под действием различных ферментов от органических фосфорсодержащих соединений отщепляются остатки ортофосфорной кислоты. Дальнейшая судьба их зависит от таких свойств почвы, как реакция почвенного раствора и обогащенность почвы полуторными окислами и кальцием.

На долю органических соединений фосфора в почвах приходится от 10 - 20 до 70 - 80% всех запасов фосфора. Поэтому органические соединения служат важным резервом обеспечения растений фосфором.

Увеличение подвижности фосфорсодержащих веществ (иногда употребляют термин «мобилизация») - это превращение труднорастворимых соединений в более легкорастворимые или переход их в почвенный раствор.

Главный путь увеличения подвижности связан с превращением трикальцийфосфата в ди- или монокальцийфосфат.

Эта реакция идет в присутствии свободных кислот, образующихся, в частности, путем биохимической трансформации почвенных углеводов в органические кислоты.

Иммобилизацией называют превращение неорганических соединений фосфора в органические формы (фосфолипиды, нуклеиновые кислоты) микробных клеток; в результате иммобилизованный фосфор оказывается недоступным для других организмов.

Фиксация фосфора заключается в потере растворимости фосфорсодержащих соединений за счет образования прочных связей с минеральными компонентами почвы.

В растворах ионы PO_4^{3-} преобладают только при сильнощелочной реакции (>12), редко встречающейся в почвах. С другой стороны, недиссоциированные молекулы H_3PO_4 превалируют при $\text{pH} < 1-2$. В более обычном для почв диапазоне pH 2 - 8 преобладает частица H_2PO_4^- , а при pH от 8 до 11-12 - частица HPO_4^{2-} . Таким образом, в реакциях взаимодействия с минеральными компонентами почвы при характерных для природных почв значениях pH участвуют главным образом частицы H_2PO_4^- .

В почвенный раствор фосфат-ионы поступают или в результате минерализации органофосфатов, или за счет удобрений. Если их концентрация повышается, то часть фосфатов фиксируется твердыми фазами.

Фактически бывает трудно отличить фиксацию за счет образования труднорастворимых конкретных минералов от фиксации за счет хемосорбции.

Хемосорбция осуществляется вследствие взаимодействия фосфат-ионов с атомами Al , Fe или Ca на поверхности твердых фаз. Те же типы реакций характерны и при формировании нерастворимых осадков, образование которых зависит главным образом от концентрации в почвенном растворе ионов Fe^{3+} , Fe^{2+} , Al^{3+} и Ca^{2+} , от величины pH и тех соединений железа и алюминия в твердых фазах, в равновесии с которыми находятся ионы почвенного раствора.

Адсорбция фосфатов почвами. Под адсорбцией фосфатов понимается их переход из раствора в твердые фазы почвы, независимо от механизма реакции (физическая адсорбция, хемосорбция, осаждение).

Многообразие видов взаимодействия фосфат-ионов с твердыми фазами почвы не позволяет оценить фосфатное состояние почвы только одним или двумя показателями.

С этой целью обычно прибегают к групповой характеристике почвенных фосфатов. В наиболее общей форме различают:

1) фосфаты почвенного раствора - наиболее доступные растениям и легко мигрирующие в почвенном профиле;

2) фосфаты твердых фаз - частично способные переходить в раствор; это адсорбированные фосфаты и некоторые ортофосфаты кальция и других металлов; практически нерастворимые фосфаты, окклюзированные минералами группы гидроксидов, карбонатами, гипсом и т. п.

Были предложены и используются различные методы определения групп минеральных соединений фосфора в почвах; все они основаны на различной растворимости фосфатов в растворах кислот и щелочей [11].

8.3. Фосфатный потенциал и потенциальная буферная способность почв по отношению к фосфатам

Для оценки доступности фосфатов растениям и их способности мигрировать в почвенном профиле важное значение имеет понятие подвижности элементов или их соединений в почвах.

По Л. А. Воробьевой, подвижностью химических элементов в почвах называют их способность переходить из твердых фаз почвы в почвенные растворы. Подвижность характеризуется интенсивными и экстенсивными показателями.

Интенсивными показателями вообще называют такие показатели, которые не зависят от массы; к ним относятся температура, окислительно-восстановительный потенциал, концентрация раствора, активности соединений и т. д.

Экстенсивные показатели зависят от массы; это - количество тепла в системе, количество вещества и т. д.

Интенсивным показателем (фактор интенсивности) подвижности химического элемента или соединения, в том числе фосфатов, служит концентрация или активность фосфат-иона в почвенном растворе.

Экстенсивным показателем в этом случае является содержание тех соединений в твердой фазе почвы, которые обеспечивают данный уровень интенсивного показателя (т. е. концентрацию элемента в почвенном растворе).

Фосфатный потенциал - химический потенциал монокальцийфосфата в равновесной жидкой фазе почвы. Оценка возможности перехода фосфата из твердых фаз почвы в почвенный раствор. Формально фосфатный потенциал можно выразить как произведение растворимости монокальцийфосфата, он равен отрицательному логарифму квадратного корня из произведения растворимости $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

Фосфатный потенциал выведен и применим только для гетерогенной системы твердые фазы почвы - почвенный раствор. Это показатель, качественно характеризующий способность почвенных фосфатов переходить в почвенный раствор.

Чем выше фосфатный потенциал, тем труднее переходит фосфор в почвенный раствор, тем менее благоприятные условия создаются для питания растений фосфором.

Потребляя фосфор, растения уменьшают его концентрацию в почвенном растворе. Уменьшение концентрации происходит и при промывании почв дождевыми осадками.

Поэтому характеристика фосфатного состояния почв будет неполной, если не оценить способность почвы поддерживать концентрацию фосфатов в почвенном растворе на постоянном уровне. Эта способность зависит от фактора емкости, т. е. запаса растворимых фосфатов в твердых фазах почвы, и от кинетических параметров - скорости растворения фосфорсодержащих минералов почвы.

Способность почвы поддерживать концентрацию фосфатов на постоянном уровне С. М. Драчев еще в 1928 г. назвал фосфатной буферной способностью почв.

В 1964 г. П. Бекетт и Р. Уайт ввели понятие потенциальной буферной способности почв по отношению к фосфатам ПБСР (Potential buffering capacity of a soil for phosphate - PBC). Величину ПБСР на ходят обычно одновременно с фосфатным потенциалом.

Смысл потенциальной буферной способности ПБСР заключается в следующем: если часть фосфора из почвенного раствора будет удалена вследствие его потребления растениями или по иным причинам, то твердые фазы почвы восполнят эту потерю.

При внесении фосфора извне, например, с удобрениями, твердые фазы почвы частично или полностью поглотят этот избыток. Чем выше буферность почвы, тем более постоянна активность фосфат-ионов в почвенном растворе.

8.4. Соединения серы

Сера в почвах представлена как органическими, так и неорганическими соединениями. Соотношение их зависит от типа почвы и от глубины залегания исследуемого генетического горизонта. Встречается в почвах и элементарная сера; она может быть продуктом трансформации серосодержащих соединений или унаследована от материнской породы.

В верхних горизонтах незаселенных почв содержание серы колеблется от 0,01 - 0,02% до 0,2 - 0,4%. Наименьшая концентрация и

запасы серы свойственны малогумусным песчаным и супесчаным почвам.

Наибольшее содержание и запасы характерны для торфянистых почв и торфяников. В верхних гумусовых горизонтах на долю органических соединений приходится до 70—80% всех запасов серы. Доля минеральных соединений серы нарастает по мере уменьшения запасов гумуса, повышения минерализации почвенно-грунтовых вод и накопления в почвах карбонатов и гипса [27].

Первая, важная, группа соединений серы - производные оксидов. Диоксид SO_2 и триоксид SO_3 серы легко растворяются в воде, раствор SO_2 в воде частично дает сернистую кислоту H_2SO_3 ; триоксид - серную кислоту H_2SO_4 .

Сернистая кислота - двуосновная, образует два ряда солей: средние - сульфиты, кислые - гидросульфиты. Сернистая кислота, сульфиты и гидросульфиты окисляются кислородом воздуха до серной кислоты или сульфатов и в почвах не накапливаются.

Вторая группа соединений серы - это сероводородная кислота H_2S и ее соли. Сероводородная кислота относится к слабым кислотам.

Окисление или восстановление соединений серы в почвах осуществляется химическим или биохимическим путями.

В составе органических веществ сера образует прямые связи с углеродом C-S или взаимодействует через кислородные мостики по типу эфиров. Наиболее важные органические соединения серы - аминокислоты.

В остатках высших растений и микроорганизмов или продуктах их жизнедеятельности содержатся и многие другие органические серосодержащие вещества, в том числе: тиамин, липоевая кислота, глутатион.

Наиболее распространенной формой нахождения минеральных соединений серы в почвах являются сульфаты. Общее число устойчивых и распространенных в земной коре минералов группы сульфатов сравнительно невелико.

По А. Г. Бетехину, это объясняется тем, что крупный анион SO_4^{2-} образует прочные кристаллические решетки только в сочетании с крупными двухвалентными катионами Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , тогда как одновалентные катионы щелочных металлов образуют непрочные струк-

туры, легко распадающиеся в воде на ионы. Сравнительно высокая растворимость сульфатов объясняет их накопление преимущественно в почвах аридных регионов.

Сульфаты могут пропитывать почвенную массу в виде мелкокристаллической порошкообразной присыпки; гипс часто встречается в виде крупных кристаллов и их скоплений (гипсовые «розы»). Кроме того, сульфаты находятся в почве в адсорбированном состоянии, в виде примесей к карбонатам кальция.

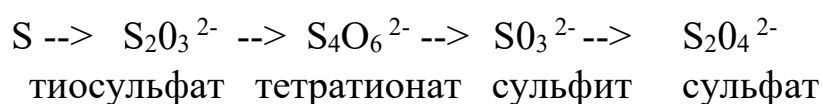
Превращения соединений серы в почвах представлены следующими процессами: минерализацией, иммобилизацией, окислением и восстановлением.

Под минерализацией понимают превращение органических соединений серы в ее минеральные формы (сульфаты). Минерализация наиболее интенсивно протекает при оптимальной для микроорганизмов влажности и температуре; скорость минерализации зависит от реакции и характера использования почв, примерно так же, как и общая минерализация органического вещества почвы.

Иммобилизацией называют превращение неорганических соединений серы в органические в результате деятельности микроорганизмов; это процесс - обратный минерализации. Используемая при этом сера сульфатов переходит в восстановленную форму и закрепляется в клетках в виде серосодержащих аминокислот [29].

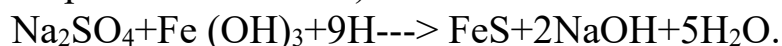
Реакции окисления восстановленных соединений серы протекают в почвах достаточно быстро при доступе атмосферного воздуха. Сульфиды и элементарная сера постепенно окисляются даже кислородом воздуха; в аэробных условиях в окислении участвуют различные группы тионовых и серобактерий.

Элементарная сера появляется в почве как промежуточный продукт окисления сульфидов железа или вносится с химикатами. Ее окисление протекает ступенчато, но конечным продуктом является серная кислота или сульфаты:



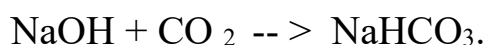
Особый интерес представляют реакции восстановления сульфатов сульфатредуцирующими бактериями. Сульфаты неустойчивы в

анаэробных условиях и при достаточном содержании органического вещества восстанавливаются, например, анаэробными бактериями рода *Desulfovibrio* так, что происходит подщелачивание среды (при окислении характерно подкисление):

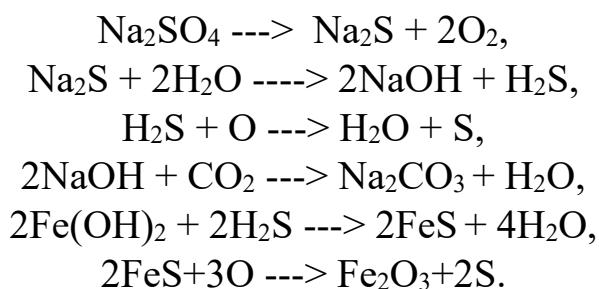


Участвующий в реакции водород отбирается из органических веществ почвы.

Деятельность сульфатредуцирующих бактерий приводит к накоплению в почвах сульфидов железа, придающих почве темную окраску, и соды, влекущее за собой формирование содовозасоленных почв и солонцов.



В илах, обогащенных органическим веществом, осуществляется цепочка сопряженных реакций:



В результате образуется целая гамма продуктов: сероводород, сульфиды, сода, оксиды железа и др. Одновременно появляются и продукты частичной переработки органического вещества, обладающие высокой физиологической активностью. Так формируются лечебные грязи.

Рассмотренные свойства соединений серы позволяют оценить роль серы в почвообразовании и плодородии почв.

В почвах с непромывным водным режимом и при аэробных условиях сера накапливается или в виде гипса, или в составе легкорастворимых солей. Сульфаты магния и натрия - важнейшие компоненты за соленных почв, отрицательно влияющие на плодородие почв. Такие почвы требуют промывки или других видов мелиорации.

Гипс оказывает положительное влияние при умеренном содержании, предупреждая солонцеобразование или способствуя мелиорации солонцов. При высоких уровнях накопления гипс образует плотные скопления, резко ухудшая физические свойства почв [47].

В анаэробных условиях образование H_2S ведет к снижению продуктивности почв. Восстановительные зоны можно рассматривать как геохимические барьеры для железа и многих других металлов, образующих труднорастворимые сульфиды.

Вместе с тем сера - необходимый для живых организмов элемент. Она обязательный компонент белков и жизнь без серы невозможна. Поэтому она является обязательным элементом питания растений.

Несмотря на это, вопрос о серосодержащих удобрениях изучен недостаточно. Для почв, давно используемых в культуре, особенно почв Средиземноморья, эффективность серных удобрений доказана. В вегетационных опытах было показано, что внесение в почвы гипса увеличивает количество белка в урожае клевера, потребление серы клевером при этом увеличивается в 3 - 5 раз, а фосфора - в 1,5 - 2 раза.

Одна из причин малой изученности серосодержащих удобрений связана с тем, что обычные минеральные удобрения содержат большие количества сульфатов; таковы суперфосфат, сульфат аммония, каинит $KCl-MgSO_4 \cdot 3H_2O$, калимаг $K_2SO_4-MgSO_4$ и др. Внесение этих удобрений компенсирует недостаток серы.

Другой источник серы - поступление в почву сульфатов и серной кислоты техногенного происхождения с атмосферными осадками. Окислы серы поступают в атмосферу с продуктами сгорания различных видов серосодержащего топлива. Образующаяся в атмосфере H_2SO_4 вместе с атмосферными осадками поступает в почву, вызывая в гумидных районах нежелательное увеличение почвенной кислотности.

В северном полушарии с осадками выпадает в среднем 3 - 15 кг S/га-год.

В промышленных районах эта нагрузка возрастает до 100 - 150 кг S /га-год.

Многие исследователи считают, что если ежегодно на 1 га пашни поступает 12 кг серы, то этого достаточно для обеспечения потребностей сельскохозяйственных культур [30].

Контрольные вопросы

1. В форме каких соединений находятся основные химические элементы в почве (кремний, углерод, кислород, водород, азот, фосфор, сера, алюминий, железо, кальций и др.)?
2. Содержание, запасы и формы соединений азота в почвах.
3. Органоминеральные вещества в почвах.
4. Трансформация соединений азота в почвах; аммонификация, нитрификация и денитрификация.
5. Простые и комплексные соли гумусовых кислот.
6. Минеральные и органические соединения фосфора в почвах.

Глава 9. МАРГАНЕЦ И ЖЕЛЕЗО В ПОЧВАХ

Марганец и железо занимают соседние места в периодической системе элементов и имеют сходное строение электронных оболочек.

В атомах марганца, железа и в других элементах d-семейства происходит достройка 3d-орбитали, тогда как на внешней 4s-оболочке атомов этих элементов находится по два электрона. Оба элемента относятся к переходным металлам, для которых характерны различные степени окисления. У переходных металлов чаще всего встречаются состояния окисления +2 и +3, но возможны и более высокие состояния окисления.

Соединения Fe в почвах представлены практически только наиболее типичными окислительными состояниями: Fe (II) и Fe (III). Для Мп характерны состояния окисления +2 и +4, это - ионная форма Mn^{2+} и оксид MnO_2 .

Менее стабилен в почвах Mn^{3+} . Соединения марганца высших степеней окисления +5, +6 и +7 в почвах не встречаются. Способность сравнительно легко изменять состояние окисления приводит к тому, что поведение Мп и Fe в почвах в очень большой степени зависит от окислительно-восстановительного режима почвы.

По содержанию в почвах железо занимает среди химических элементов четвертое место после O, Si, Al. Однако оно может уступать место калию (в супесчаных почвах) или кальцию (в карбонатных почвах и черноземах).

Высокое накопление в почвах углерода в виде карбонатов или органических веществ также может изменить порядок расположения элементов [35].

Среднее содержание Мп в метровом слое почвы колеблется от 0,01-0,02% до 0,15-0,20% (реже до 0,3%), и оно близко к содержанию P, Si, Ti.

Содержание Fe и Мп в почвах, их распределение по почвенному профилю и в пределах одного горизонта отражают направление и особенности почвообразовательного процесса. Минимальное содержание Fe, около 0,5%, свойственно торфяным и песчаным почвам.

В серых лесных почвах и черноземах железа содержится до 3-4%, в бурых лесных почвах оно повышается до 6, а в красноземе его среднее содержание в метровом слое достигает 11-12%.

Известны различные типы распределения соединений Fe и Mn в почвенном профиле. В черноземах и близких к ним почвах содержание этих элементов в пересчете на безгумусную и бескарбонатную навеску почти постоянно во всех генетических горизонтах.

Профиль таких почв по этому показателю можно отнести к недифференцированному. Контрастный вариант представлен элювиально-иллювиальным или аккумулятивно-элювиально-иллювиальным типом распределения, как в подзолистых и дерново-подзолистых почвах.

Одной из характерных особенностей педохимии железа и марганца является их неравномерное распределение в массе некоторых почвенных горизонтов. Это проявляется в форме видимых глазом скоплений или новообразований, имеющих форму выцветов, примазок, точек, раз личного рода конкреций. Железистые скопления имеют бурые, желтые, желто-бурые, красноватые окраски; скопления соединений марганца преимущественно черного цвета. Широко распространены смешанные железисто-марганцевые конкреции, гумусово-железистые и гумусово- марганцевистые новообразования [22].

По наблюдениям А.К. Оглезнева конкреции некоторых пойменных почв содержат до 12-32% Fe_2O_3 и от 0,8-1,0 до 15% MnO.

В конкрециях псевдоглеевых почв содержание железа, извлекаемое могодитионитовой вытяжкой, достигает иногда 20-25%, а Mn - до 8-10%. Это не означает, что все виды ортштейнов имеют именно такой состав, но тенденция к концентрированию Fe и Mn в новообразованиях вполне понятна, поскольку в восстановительных условиях образуются легкоподвижные соединения Fe(II) и Mn(II), которые мигрируют с токами воды; попадая в аэрированные зоны эти соединения окисляются и образуют скопления труднорастворимых соединений элементов в высших степенях окисления - Fe(III) и Mn(IV). Соотношение [Fe]: [Mn] в конкрециях неодинаково в различных горизонтах. В верхней части профиля конкреции обогащены преимущественно же лезом, вниз по профилю обычно постепенно нарастает доля марганца.

Железистые новообразования служат характеристическими признаками ряда проявлений почвообразовательных процессов. Например, местные восстановительные процессы вынуждают железо мигрировать в закисной форме, но встречающиеся на пути этих соединений поры (полости), заполненные воздухом, вызывают окисление Fe(II) и

по следующее выпадение в осадок гидроксида Fe(III). Таким путем формируются охристые трубочки, прослойки, крапинки в некоторых гори зонтах почв.

Особенно четко новообразования оксидов железа выражены в зоне капиллярной каймы, где прослойки окисного железа маркируют уровни подъема почвенно-грунтовых вод, обогащенных закисным железом, и их контакта с кислородной зоной.

В предельном случае охристые прослойки сливаются, образуя сплошной более или менее мощный железистый гор. В_{Fe}. Такие гори зонты встречаются, например, в пойменных почвах, и их формирование может быть объяснено следующим образом.

Почвенно-грунтовые воды, поступающие с водораздела, в при-террасной или центральной части поймы подходят близко к поверхности. Эти воды несут с собой много закисного железа (до 500-600 мг/л), концентрация которого повышается в зонах, обогащенных органическим веществом [18].

Попадая в зону аэрации Fe(II) переходит в Fe(III). Последнее образует гидроксид железа даже при pH 3-4, а в пойменных почвах нередко скопления карбонатов, и pH растворов в них повышается до 6-7. В результате интенсивного образования Fe(OH)₃ формируется сплошной гор. В_{Fe}, залегающий непосредственно под гор. Al. О составе таких горизонтов можно судить по анализам гор. В_{Fe} из пойменной почвы долины р. Вазузы.

В расчете на сухую навеску состав гор. В_{Fe} был следующий:

Сорг - 4,4%, SiO₂ - 0,32%, Fe₂O₃ - 62,3%, Al₂O₃ - 2,9%, TiO₂ - 0,7%, МпО - 0,4%, СаО - 1,4%, MgO - 0,4%, Р₂O₅ - 0,2%; по теря при прокаливании около 28%/

Железистые скопления в гор. В_{Fe}, вероятно, представлены ферригидритом Fe₂O₃-FeOOH-2,6 H₂O, гизингеритом (hisingerite) и другими сходными формами, гизингерит - это аморфный железистый землистый силикат с отношением Fe³⁺: Si= 1 : 1.

Нижняя граница горизонтов В_{Fe} совпадает с изменениями окислительного потенциала от 300 - 350 мВ до 400-450 мВ.

В железисто-марганцевистых конкрециях гидроморфных почв, в отличие от гор. В_{Fe}, железо чаще всего представлено гетитом, а марганец - бёрнесситом (Са, Mg, Ni, К) Мп⁴⁺, Мп²⁺ (О, ОН)₂. И наконец, в почвах аридных регионов может преобладать гематит.

Накоплению гематита способствуют высокие температуры. Для образования и накопления в почвах гетита благоприятны повышенная влажность, высокое содержание органического вещества и пониженные значения pH.

Оксиды и гидроксиды Fe и Mn принадлежат к числу важнейших минеральных пигментов, определяющих почвенную окраску.

Соединения Mn в форме пиролюзита MnO_2 придают почве черную окраску.

Окраска соединений Fe более разнообразна. Так, желто-бурая окраска может быть обусловлена гетитом $\alpha\text{-FeOOH}$, акаганеитом $\beta\text{-FeOOH}$, ферроксигитом $\delta\text{-FeOOH}$. Оранжево-бурый цвет имеет лепидокрокит $\gamma\text{-FeOOH}$.

Бурый цвет придает почве ферригидрит- $Fe_2O_3\cdot FeOOH\cdot 2,6 H_2O$, красно-бурый - маггемит $\gamma\text{-Fe}_2O_3$. С гематитом $\alpha\text{-Fe}_2O_3$ связаны красные тона, а магнетит Fe_3O_4 окрашен в черный цвет. Распознавание некоторых групп железистых минералов возможно по спектрам отражения почв.

Среди влияющих на окраску почв соединений Fe следует особенно выделить вивианит $Fe_3(PO_4)_2\cdot 8H_2O$ - белый в восстановительных условиях заболоченных почв (иногда образует сплошной горизонт белого цвета) и синеющий при контакте с атмосферным воздухом.

Соединения железа в почвах выступают также как достаточно активные структурообразователи. Но при высоких концентрациях или формировании сплошных орштейновых слоев, ортзандов они резко ухудшают фильтрационные свойства почвы и могут способствовать развитию временного или постоянного переувлажнения.

Железо и марганец необходимы растениям, и от подвижности их соединений зависит продуктивность почвы. Железо входит в состав ферментов и участвует в образовании хлорофилла. Недостаток доступного железа влечет за собой хлороз растений [3].

Марганец также входит в состав ряда ферментов; он стимулирует образование аскорбиновой кислоты, синтез хлорофилла, активирует ферменты белкового обмена. При недостатке Mn развивается ряд болезней у растений; серая пятнистость злаков, хлороз плодовых деревьев и др.

9.1. Групповой состав соединений железа

Формы соединений железа в почвах разнообразны. Железо входит в состав различных минералов и органических веществ почвы. Источниками железа служат железистые силикаты почвообразующих пород, в том числе амфиболы (роговая обманка - $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})_{2-3}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})_5[(\text{OH}, \text{F})_2(\text{Si}, \text{Al})_2\text{Si}_6\text{O}_{22}]$, актинолит - $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_5[(\text{OH}, \text{F})\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2$, пироксены (энстатит - $(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$, авгит - $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al})_2[(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6]$), различные слюды, гранаты (альмандин - $\text{Fe}_3^{2+}, \text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$) и др.

В некоторых случаях источником железа могут быть сернистые минералы: пирит FeS_2 , халькопирит CuFeS_2 , оксиды и гидроксиды железа.

Для почв характерны те же железистые минералы, что и для пород, но встречаемость их неодинаковая; широко распространенные в породах амфиболы и пироксены в почвах встречаются значительно реже и в меньших количествах.

Некоторая часть железа в почвах находится в составе слоистых алюмосиликатов: нонтронита, монтмориллонита, вермикулита, хлорита; значительная роль принадлежит рассмотренным выше оксидам и гидроксидам железа.

В анаэробных условиях заболоченных и затопляемых почв накапливаются вивианит $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и ярозит $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$.

Кроме минеральных соединений, железо легко вступает во взаимодействие со специфическими и неспецифическими органическими веществами почвы.

Разнообразие форм соединений, в виде которых железо находится в почве, приводит к тому, что определение содержания отдельных же лезистых минералов или веществ становится нецелесообразным. Как и в случае других элементов, более существенную генетическую и агро химическую информацию можно получить, определяя группы соедине ний железа [9].

Группа соединений железа — это совокупность сходных по свойствам веществ, содержащих железо, которые могут быть извле чены из почвы действием группового растворителя.

Групповой состав соединений железа, по С. В. Зонну, следующий.

1. Силикатное железо.

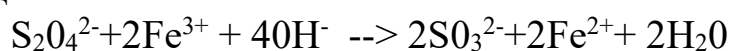
2. Несиликатное железо (свободное).

В состав несиликатного железа входят:

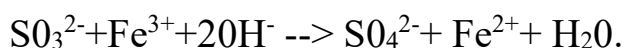
А) окристаллизованные соединения Fe: сильнокристаллизованные и слабокристаллизованные;

Б) аморфные соединения Fe: связанные с гумусом; не связанные с гумусом.

Несиликатные соединения железа находят методом Мера - Джексона; по этому методу почву обрабатывают сначала смесью цитрата натрия и NaHCO_3 при pH 7,3. Затем при нагревании добавляют дитионит (гидросульфит) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. В этих условиях несиликатное железо восстанавливается дитионитом:



и



Оксиды и гидроксиды железа при этом разрушаются, а в присутствии лимоннокислого натрия образуются устойчивые комплексы цитрата железа, предупреждающие выпадение осадка гидроксидов Fe. Количество железа, найденное в этой вытяжке, считается равным содержанию несиликатных форм соединений железа. Силикатное железо находят по разности между его валовым содержанием в почве и количеством несиликатного железа.

Чтобы подразделить несиликатное железо на окристаллизованные и аморфные формы соединений, используют метод Тамма. Для этого навеску обрабатывают раствором щавелевой кислоты и оксалата аммония с pH 3,2.

Благодаря образованию устойчивых оксалатных комплексов аморфные гидроксиды железа растворяются; извлекается Fe и из соединений с органическими веществами. Считается, что найденное в вытяжке Тамма железо отвечает аморфным формам его соединений.

По разности количеств железа в вытяжке Мера — Джексона и в вытяжке Тамма находят содержание окристаллизованных соединений несиликатного железа. Для подразделения окристаллизованных форм на сильнокристаллизованные и слабокристаллизованные, а также для нахождения железа, связанного с органическим веществом, используют вытяжку раствором $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и ряд дополнительных операций (метод Баскомба) [1].

Рассмотренная группировка, как и методы определения отдельных групп, до определенной степени условны, но они удобны для характеристики почв. Например, по соотношению силикатного и несиликатного железа С. В. Зонн предложил характеризовать почвы, принадлежащие к одной из трех групп: ферраллитных, феррсиаллитных и сиаллитных почв.

В ферраллитных почвах до 72-88% всего железа представлено несиликатными соединениями, но при большом накоплении А1 содержание несиликатного Fe может снижаться до 56% от валового. Резервы силикатного железа минимальны (табл.10).

Таблица 10. Соотношение групп соединений железа в профилях главнейших почв, в % от валового (по Зониу, 1982)

Почва	Железо	
	силикатное	несиликатное
Ферраллитные почвы		
Красная, Шри Ланка	24—28	72—76
Красно-желтая, Бирма	12—19	81—88
Желтая аллитная, Бирма	16—44	56—84
Латеритная, Бирма	44—56	44—56
Феррсиаллитные почвы		
Краснозем, Грузия	23—40	60—77
Бурая лесная, Эстония	21—63	37—79
Коричневая, Дагестан	59—63	38—51
Гумусово-железистый подзол, Югославия	22—68	32—78
Сиаллитные почвы		
Дерново-подзолистая, Московская обл.	56—60	40—44
Серая лесная, Орловская обл.	54—67	43—46
Чернозем типичный, Воронежская обл.	69—72	28—31
Серозем типичный, Узбекистан	70—83	17—30

В феррсиаллитных почвах на долю силикатного железа приходится 22-63% от Fe_{общ}, доля несиликатного Fe колеблется от 32 до 50-79%. Сиаллитные почвы содержат Fe преимущественно в силикатной форме (54-83% от Fe_{общ}).

9.2. Трансформация и подвижность соединений железа

Химические процессы в почвах с участием соединений железа включают главным образом следующие типы реакций:

- мобилизация соединений железа путем разложения (выветривания) железистых минералов и минерализации органоминеральных веществ;

- реакции окисления и восстановления;
- образование органоминеральных (преимущественно комплексных) соединений;
- адсорбционные взаимодействия;
- образование труднорастворимых соединений, и в первую очередь гидроксидов, сульфидов и фосфатов.

В почвенном растворе нормально аэрируемых почв концентрация железа регулируется реакцией осаждения — растворения гидроксида железа. Это первый продукт трансформации соединений железа в почвообразовательном процессе, и он неизбежно образуется практически во всех почвах, если только в почвенный раствор поступает свободное ионное железо.

Произведение растворимости гидроксида железа (III) $PP_{Fe(OH)_3} = 10^{-37.5}$

$-\lg PP_{Fe(OH)_3} = 37,5$ и железа (II) $PP_{Fe(OH)_2} = 10^{-15.1}$ $-\lg PP_{Fe(OH)_2} = 15.1$

Растворимость падает по мере старения гидроксида. Такие значения PP говорят о низкой растворимости гидроксидов и о существенно различном поведении закисного и окисного железа в зависимости от pH .

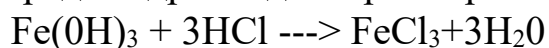
Для оценки растворимости труднорастворимых соединений пользуются различными величинами произведения растворимости: термодинамическая константа, концентрационная, эффективная, или кажущаяся, константа.

В табл. 11 приведены растворимость $Fe(OH)_3$ и $Fe(OH)_2$, рассчитанные на основе термодинамической величины PP .

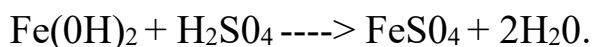
Таблица 11. Теоретическая растворимость $Fe(OH)_3$ и $Fe(OH)_2$ при различных pH

pH	$Fe(OH)_2$		$Fe(OH)_3$	
	г-ион/л	Fe^{2+} , мг/л	г-ион/л	Fe^{3+} , мг/л
2			$4 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^3$
3			$4 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10$
4			$4 \cdot 10^{-8}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$
5			$4 \cdot 10^{-11}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$
6	$4,8 \cdot 10$	$2,7 \cdot 10^5$	$4 \cdot 10^{-14}$	$2,2 \cdot 10^{-9}$
7	$4,8 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^3$		
8	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10$		
9	$4,8 \cdot 10^{-6}$	$2,7 \cdot 10^{-1}$		
10	$4,8 \cdot 10^{-8}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$		

В сильноокислой среде гидроксиды хорошо растворимы:



или



Но уже при рН 3 теоретическая растворимость $\text{Fe}(\text{OH})_3$ падает до $4 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л или 2,2 мг/л (в пересчете на Fe).

При рН 4 концентрация Fe^{3+} не превышает $2,2 \cdot 10^{-3}$ мг/л. Следует обратить внимание, что растворимость $\text{Fe}(\text{OH})_3$ уменьшается на три порядка, а $\text{Fe}(\text{OH})_2$ - на два порядка при увеличении рН на единицу. Следовательно, по этим данным, подвижность Fe^{3+} будет сравнительно высока при рН < 3, а Fe^{2+} - при рН < 8.

Реальная растворимость $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в почвенном растворе значительно выше, что обусловлено сопутствующими реакциями. На растворимость $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в почвенном растворе влияет образование частиц $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, $\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4^-$, FeHPO_4^+ , FeHCO_3^+ и др. (рис.17).

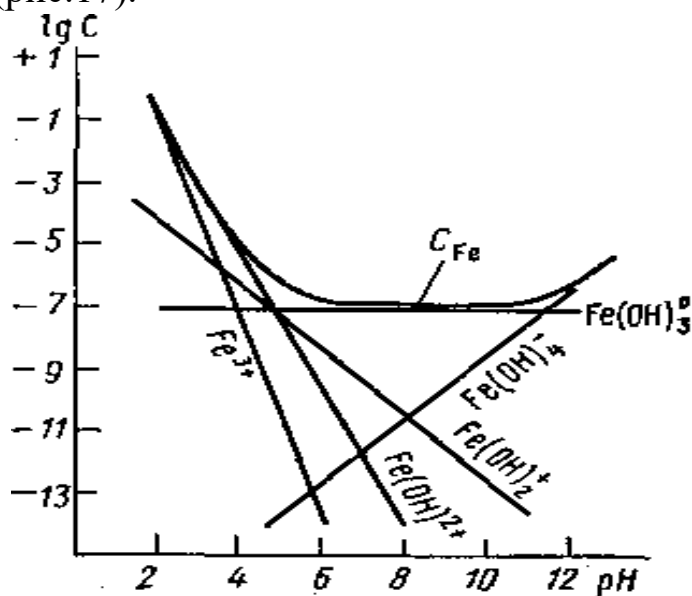


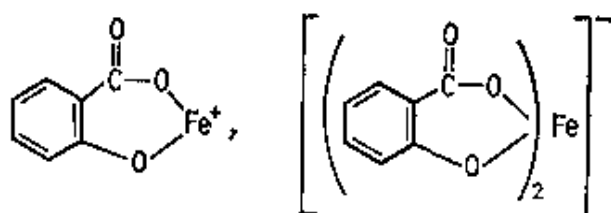
Рис. 17. Зависимость концентрации Fe^{3+} гидроксокомплексов и общего содержания железа в растворе от величины рН (по Воробьевой)

Рассчитанная и экспериментально найденная концентрация атомов железа в почвенных растворах и вытяжках при обычных для многих почв значениях рН от 4 до 9 близка к величинам 10^{-6} - 10^{-7} М/л, или 0,005-0,05 мг/л. Пользуясь этой величиной, можно рассчитать вероятную скорость элювирования железа, если в качестве единственного

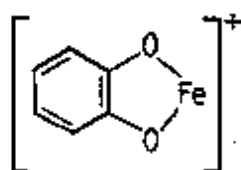
механизма допустить выщелачивание рассмотренных соединений железа с нисходящими токами воды. Расчет показывает, что гипотеза выщелачивания (при нормальном аэрировании) минеральных соединений железа недостаточна для объяснения генезиса элювиальных горизонтов [21].

К числу механизмов, ускоряющих процесс элювирования, следует отнести образование органоминеральных соединений и развитие временных восстановительных процессов.

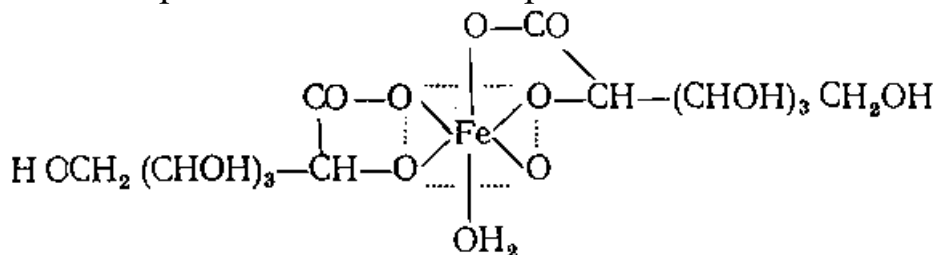
Железо легко образует комплексы со многими органическими соединениями. Известны различные салицилаты железа:



Типичны продукты взаимодействия с фенолами, например, с пирокатехином:



Значительный интерес для химии почв представляет глюконат железа:



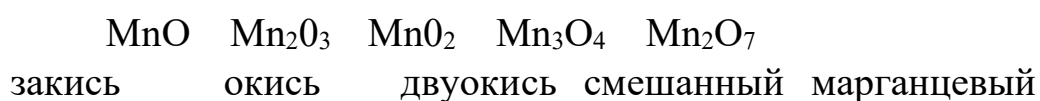
Известны также цитратные, тартратные и многие другие типы комплексов. Устойчивость комплексов различна, существенно зависит от величины pH, но их образование вполне возможно при разложении органических остатков, и это, существенно повышает миграционную способность железа в почвенном профиле. Комплексы образуются и с гумусовыми кислотами. Строение их, по Л. Н. Александровой, аналогично алюминиевым комплексам [19].

Прямыми опытами было подтверждено, что стерильные водные вытяжки из листьев и хвои сравнительно легко растворяют оксиды и

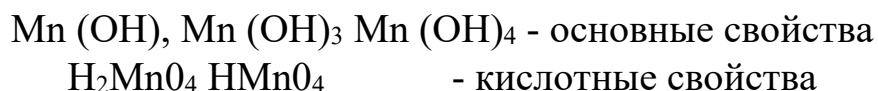
гидроксиды железа. Особенно значительно повышается растворимость почвенных соединений железа после инкубирования почвы с растительными остатками, сопровождавшегося падением окислительно-восстановительного потенциала и восстановлением железа.

9.3. Соединения марганца

Марганец более разнообразен по возможным формам соединений. Он легко образует серию соединений различных степеней окисления с валентностями от +2 до +7. Соответствующие оксиды имеют следующий состав:



Ряд оксидов интересен не только тем, что марганец представлен здесь разными степенями окисления. Эти соединения проявляют себя по-разному и с позиций кислотно-основного взаимодействия. Соответствующие гидраты выступают или как основания, или как кислоты:



Гидроксид $\text{Mn}(\text{II})$ выпадает в осадок при действии щелочей на растворы марганцевых солей. Осадок $\text{Mn}(\text{OH})_2$ на воздухе самопроизвольно окисляется, образуя бурый гидроксид $\text{Mn}(\text{OH})_4$.

Соединения марганца (VII) и (VI) образуют соответственно марганцовую кислоту HMnO_4 (сильная, полностью диссоциированная в водном растворе кислота) и марганцовистую кислоту H_2MnO_4 .

В почвах соединения марганца (VII) и (VI) существовать не могут из-за их высокого окислительного потенциала.

Наиболее стойким соединением марганца считается MnO_2 , он проявляет амфотерность, но и кислотные и основные свойства выражены у него очень слабо [11].

В породах и почвах широко распространены такие минералы, как пиролюзит $\beta\text{-MnO}_2$ (серый, до черного цвета), псиломеланы (например, $(\text{Ba}, \text{H}_2\text{O})_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$), манганит $\gamma\text{-MnOOH}$, гаусманит $\text{Mn}^{4+}\text{Mn}^{2+}_2\text{O}_4$.

Среди других минералов, преимущественно оксидов, следует упомянуть браунит, яковсит, бёрнессит, литиофорит, голландит, тодорит.

Кроме труднорастворимых оксидов и гидроксидов марганца в почвах встречаются легко- и труднорастворимые марганцовые соли, а также марганец в составе органических соединений и силикатов, в частности родонит MnSiO_3 .

К легкорастворимым солям относятся MnSO_4 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, MnCl_2 ; в малых количествах они могут присутствовать в почвенном растворе, причем катион Mn^{2+} вступает в обменные реакции и обнаруживается затем в составе обменных катионов почвы.

К труднорастворимым солям Mn относятся фосфаты, сульфиды MnS_2 и MnS (растворимость последнего не превышает 0,0005 г/100 г воды), карбонат MnCO_3 (растворимость около 0,0001 г/100 г воды). Карбонаты Mn образуются в карбонатных почвах аридных регионов, сульфиды — в переувлажненных почвах с развитием восстановительных процессов. В большинстве автоморфных почв главными формами соединений Mn в твердых фазах являются оксиды, гидроксиды и фосфаты [7].

Соединения Mn(II), включая легкорастворимые соли и обменный Mn^{2+} , присутствуют преимущественно в кислых и слабокислых почвах.

Увеличение pH почвенного раствора до 8,5-8,7 влечет за собой осаждение Mn^{2+} в виде $\text{Mn}(\text{OH})_2$ с последующим окислением до $\text{Mn}(\text{OH})_4$ или Mn_2O_3 . В этих же условиях образуется пиролюзит MnO_2 .

Пиролюзит почти нерастворим в воде, но обладает двумя важными свойствами: он является сильным окислителем и активным катализатором. Поэтому высокое содержание MnO_2 должно значительно влиять на интенсивность почвенно-химических реакций.

Марганец относят к микроэлементам. Он входит в состав ряда ферментов, стимулирует синтез хлорофилла. При недостатке развиваются болезни у растений. Избыток оказывает токсическое действие, особенно на кислых переувлажненных почвах (рис, пастбища) [14].

Вегетационные опыты показали, что растениям доступен Mn водорастворимых солей и обменный Mn. Потенциально доступны те соединения Mn, которые легко восстанавливаются и переходят в подвижные формы. В связи с этим при оценке обеспеченности почв марганцем

определяют водорастворимые соединения Mn, обменный и легковосстанавливаемый Mn.

Водорастворимый Mn определяют в водной вытяжке. Легковосстанавливаемые соединения его определяют, извлекая Mn из почвы 50%-ным спиртом, содержащим 0,05% гидрохинона. Иногда легковосстанавливаемый Mn извлекают 1 н. CH₃COONa, содержащим 0,2% гидрохинона.

По методу Я. В. Пейве и Г. Я. Ринькиса доступный растениям Mn определяют в 0,1 н. H₂SO₄ вытяжке из почвы.

Если общее содержание Mn в пахотных горизонтах главнейших почв СССР колеблется в пределах от 0,05 до 0,29 %, то количество подвижного (по Пейве) Mn в дерново-подзолистых почвах составляет 50—150 мг/кг почвы, а в почвах других типов - от 1,0-1,5 до 75- 125 мг/кг. [38].

В почвенных растворах при обычных условиях преобладают ионы Mn²⁺, который устойчив в кислой среде во всем диапазоне ОВ потенциалов. В нейтральных средах подвижен до Eh 300мВ.

Контрольные вопросы

1. Растворимость фосфатов кальция, железа, алюминия; влияние pH.
2. Трансформация и подвижность соединений железа.
3. Содержание, запасы и формы соединений марганца в почвах.
4. Содержание, запасы и формы соединений железа в почвах.

Глава 10. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ И ПРОЦЕССЫ В ПОЧВАХ

В формировании химических свойств почв, их генетических профилей и плодородия одно из ведущих мест занимают окислительно-восстановительные процессы.

Окислительно-восстановительные реакции и процессы наиболее часто изучают в связи с глееобразованием или изменением почв под влиянием избыточного увлажнения. Главное внимание обращается на восстановительную трансформацию соединений железа, марганца, азота.

Однако окислительно-восстановительные реакции протекают постоянно и в хорошо аэрированных почвах. Например, реакции окисления непрерывно осуществляются в ходе гумификации растительных остатков, изменяется окислительное состояние железа, марганца и ряда других минеральных элементов, поступающих в почву с органическими остатками.

Для большого набора входящих в состав почвы химических элементов характерны различные степени окисления. Различную степень окисления или различную валентность проявляют углерод, азот, сера, железо, марганец, медь, молибден, хром и др.

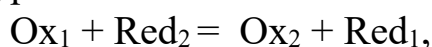
Окислительно-восстановительные реакции в почвах протекают в сложной обстановке; они осуществляются в гетерогенной многофазной среде, а участвующие в реакции вещества часто представлены труднорастворимыми соединениями; характерно непосредственное участие в окислительно-восстановительных реакциях органических веществ. Наряду с чисто химическими процессами в почвах широко развиты или даже преобладают биохимические процессы окисления и восстановления [25].

Слишком низкие потенциалы, складывающиеся при интенсивно идущих восстановительных реакциях, как и слишком высокие потенциалы, вызывающие накопление соединений с элементами в высших степенях окисления, создают неблагоприятную обстановку и снижают продуктивность большинства возделываемых культур.

Оптимизация окислительно-восстановительных режимов может быть осуществлена с помощью приемов обработки почвы, осушительной мелиорации, орошения, а также с помощью химических средств, в частности путем внесения органических удобрений.

10.1. Окислительно-восстановительный потенциал почвы

Реакции окисления и восстановления всегда протекают одновременно: окисление одного участвующего в реакции вещества сопровождается восстановлением другого; при этом взаимодействуют две сопряженные окислительно-восстановительные системы. В общей форме это записывается уравнением:



где Ox_1 и Red_1 представляют одну окислительно-восстановительную систему, а Ox_2 и Red_2 - другую.

По Б. П. Никольскому, под процессами окисления-восстановления понимают такие процессы, в которых происходит переход электронов от одной частицы к другой.

Окисление рассматривают как реакцию, при которой происходит присоединение кислорода к веществу, или потеря веществом водорода, или потеря веществом электронов. Реакции восстановления соответственно охватывают потерю веществом кислорода, присоединение к веществу водорода или приобретение веществом электронов.

Способность почвы вступать в окислительно-восстановительные реакции можно измерить с помощью окислительно-восстановительного потенциала[41].

Окислительно-восстановительная реакция с позиции электронной теории описывается уравнением:



где Ox - окислитель, Red - восстановитель, e - электрон и n - их число, участвующее в реакции.

Если в раствор, где протекает окислительно-восстановительная реакция, поместить электрод из инертного металла, то последний начнет играть роль сопряженной окислительно-восстановительной системы, принимая электроны от восстановленной формы вещества и передавая их окисленной форме.

В результате между металлом и раствором возникает разность потенциалов, называемая окислительно-восстановительным потенциалом данной системы.

Величина потенциала зависит от величины электрохимического потенциала электронов в растворе и в металле, и от соотношения окисленных и восстановленных форм вещества, принимающих участие в реакции. Она тем выше, чем больше окислительная способность раствора.

Уравнение Нернста:

$$E = E_0 - 2,303 \frac{RT}{nF} \lg a_i,$$

Уравнение Нернста справедливо для обратимых окислительно-восстановительных реакций, и его не всегда можно в обычной форме применять к таким сложным и неравновесным системам, какими являются почвы. В это уравнение входит константа E° - нормальный, или стандартный, окислительно-восстановительный потенциал. Этот потенциал характеризует окислительную (или восстановительную) способность системы, что позволяет классифицировать окислительно-восстановительные системы и определять направление реакции даже в том случае, если они протекают в гетерогенной и полихимической почвенной среде.

Нормальный окислительный потенциал равен окислительно-восстановительному потенциалу такой системы, в которой активности окисленной и восстановительной форм вещества равны. Тогда $E = E^\circ$

К числу наиболее сильных окислителей относится фтор (нормальный потенциал системы $F_2 + 2e^- = 2F^-$ составляет +2,77 В), озон. Наиболее сильные восстановители - щелочные и щелочно-земельные металлы.

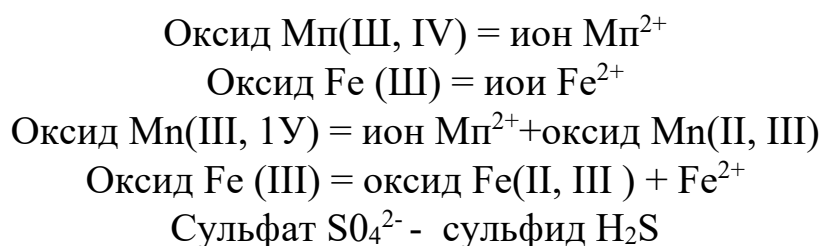
Интервал окислительно-восстановительных потенциалов, встречающихся в почвах, значительно уже, но системы с наиболее сильно выраженными окислительными или восстановительными свойствами важны для почвоведов, поскольку они используются в лабораторной экспериментальной практике (окисление органических веществ почвы при их количественном определении, окисление и восстановление гумусовых кислот в структурных исследованиях, перевод определяемого

элемента в высшую или низшую степень окисления, как при определении Mn, и т. п.

Если известна протекающая реакция, то по величинам нормальных окислительно-восстановительных потенциалов и измеренному потенциалу системы можно рассчитать отношение активностей или концентраций окислителя и восстановителя в системе [8].

В принципе решается и обратная задача: нахождение величины окислительно-восстановительного потенциала по составу системы.

Окислительно-восстановительные реакции в гидроморфных почвах для соединений марганца, железа и серы:



Чем выше pH почвы, тем меньше, при прочих равных условиях, будет величина окислительного потенциала. Подкисление почвы должно вызывать обратную - реакцию - повышение потенциала, если только этому не препятствуют сопутствующие процессы.

Окислительная (восстановительная) емкость почвы отвечает максимальному количеству восстановителя (окислителя), которое может быть связано с почвой. Для выражения емкости можно использовать любую размерность (г-экв/г, мг-экв/100 и т. п.).

В почвенных условиях значительная часть участвующих в ОВ-реакциях компонентов представлена твердыми фазами, активность которых постоянна и принята равной единице.

В реакциях с участием твердых фаз почва будет проявлять высокую буферность до тех пор, пока эти компоненты полностью не прореагируют [31].

В почвах в природной обстановке с малыми скоростями реагируют гумусовые вещества, минералы гидроокислов железа, особенно медленно реагируют компоненты, входящие в кристаллическую решетку алюмосиликатов.

10.2. Потенциалопределяющие системы в почвах

Почвы содержат большой набор окислительно-восстановительных пар. В их числе $\text{Fe}^{3+}—\text{Fe}^{2+}$, $\text{Mn}^{2+}—\text{Mn}^{3+}—\text{Mn}^{4+}$, $\text{Cu}^+—\text{Cu}^{2+}$, $\text{Co}^{2+}—\text{Co}^{3+}$, $\text{NO}_3^-—\text{NO}_2^-$, $\text{SO}_4^{2-}—\text{H}_2\text{S}$ и др.

Присутствуют и органические окислительно-восстановительные системы, например хиноны. Однако в почвенных растворах гумусных горизонтов всех автоморфных почв концентрации ионов Fe, Mn, Si, Co, нитратов и сульфидов весьма малы. Поэтому почвенный раствор должен обладать невысокой окислительно-восстановительной емкостью и буферностью, а величина окислительного потенциала не может быть устойчивой.

В число основных потенциалопределяющих веществ в автоморфных почвах входят кислород, растворенный в почвенном растворе, продукты жизнедеятельности почвенной микрофлоры и вода. Почти все почвенные реакции, за исключением окисления на контакте сухая почва — почвенный воздух, происходят в водной среде, а сама вода может выступать как в качестве окислителя, так и в качестве восстановителя [10].

При pH 7 устойчивость воды определяется интервалом величин ОВ-потенциалов от +0,8 до —0,3 В. Этот диапазон характерен и для почв; потенциалы выше +0,8 и ниже —0,3 В практически не встречаются ни в природных почвах, ни в лабораторном эксперименте, если, конечно, в почву не были искусственно внесены большие дозы очень сильных окислителей или восстановителей.

10.3. Окислительное состояние главнейших типов почв

Профильные кривые распределения ОВ-потенциалов для большинства автоморфных и гидроморфных почв можно подразделить на две основные группы. Почвы первой группы характеризуются сравнительно однородным окислительным профилем при некоторой общей тенденции к повышению или понижению окислительного потенциала вниз по профилю.

Во вторую группу входят почвы с дополнительным грунтовым увлажнением; в таких почвах наблюдается резкая смена окислительного режима по профилю и величины ОВ-потенциалов быстро падают в нижних оглеенных горизонтах: окислительные или умеренно окислительные условия сменяются в этих горизонтах восстановительными.

В дерново-подзолистых почвах летом потенциалы верхних горизонтов близки к 450—550 мВ и их изменения сильно зависят от конкретных погодных условий. Минимальные значения ОВП в верхних горизонтах почв обусловлены микробиологической деятельностью и влиянием органического вещества как фактора, стимулирующего развитие микрофлоры [26]. Повышение потенциалов в средней части профиля объясняется высоким содержанием свободных и слабо окристаллизованных соединений окисного железа.

В наиболее глубоких горизонтах дерново-подзолистых почв можно заметить тенденцию к падению ОВ-потенциалов; а этих горизонтах аэрация весьма ограничена. Наиболее ясно падение потенциалов выражено в подверженных оглеению горизонтах.

В профилях пойменных луговых и торфянистых почв величины окислительных потенциалов ниже, чем в дерново-подзолистых, и уже в верхних горизонтах часто находятся в пределах 400 - 440 мВ.

В верх ней части профиля этих почв, как и в дерново-подзолистых, потенциалы несколько неустойчивые; ниже 20 - 30 см заметно отчетливое повышение потенциалов. Характерным отличием от дерново-подзолистых почв служит резкое падение ОВ-потенциалов при переходе к водонасыщенным горизонтам почв. В них потенциалы падают до 250 - 300 мВ и ниже [3].

Отсюда следует, что водонасыщенность почвы прямо или косвенно влияет на уровень ОВ-потенциалов, в частности за счет снижения поступления кислорода воздуха. Однако связь ОВП с влажностью далеко не всегда однозначна. Например, дождевая вода, обогащенная O_2 , может способствовать повышению окислительного потенциала.

В черноземах, лугово-черноземных почвах, некоторых пойменных луговых и дерновых почвах окислительный профиль близок к профилю дерново-подзолистых почв. В верхних горизонтах этих почв потенциалы близки к 500 - 550 мВ.

Равномерность распределения величин ОВП по профилю зависит от глубины проникновения и равномерности пространственного распределения корневых систем, от степени перерытости профиля почвенными животными, скоплений карбонатов и других факторов.

10.4. Типы окислительно-восстановительных режимов

Классификация окислительно-восстановительных режимов основана на учете уровней окислительных потенциалов, при которых происходят качественные изменения ОВ-процессов в почвах, сопровождающиеся изменением условий питания растений и направленностью почвообразовательного процесса.

В первом приближении почвы можно разделить на две большие группы: почвы с преобладанием окислительных условий и почвы с преобладанием восстановительных процессов.

Первая группа включает автоморфные почвы и часть почв со слабо выраженным гидроморфизмом. Вторая группа включает болотные почвы, многие пойменные почвы, затопляемые рисовые почвы.

В классификации А. И. Перельмана выделено 3 варианта окислительно-восстановительной обстановки:

- 1) окислительную;
- 2) восстановительную без сероводорода (глеевую);
- 3) восстановительную серо водородную.

Окислительная обстановка характеризуется присутствием свободного кислорода или других сильных окислителей; такие элементы, как железо, марганец, медь, сера, находятся при этом в высоких степенях окисления.

При восстановительной глеевой обстановке в воде нет кислорода (или его очень мало), присутствуют CO_2 , CH_4 , сероводорода нет или его мало.

Для восстановительной сероводородной обстановки характерно отсутствие в водах свободного кислорода, присутствие значительных количеств сероводорода, метана, других углеводородов [16].

Соответственно этой классификации А. И. Перельман выделяет следующие три ряда почв по особенностям протекающих в них окислительно-восстановительных процессов.

Первый ряд - почвы с преобладанием окислительной среды. К ним автор относит автоморфные почвы (черноземы, каштановые, красноземы, буроземы, большинство почв пустынь и т. д.).

Второй ряд - почвы с восстановительной глеевой обстановкой, объединяет заболоченные почвы с развитием устойчивых восстановительных глеевых процессов в постоянно переувлажненных горизонтах их профиля.

Третий ряд - почвы с восстановительной сероводородной обстановкой, объединяет солончаки и солончаковые болотные почвы степей и пустынь, переувлажненные сильно минерализованные сульфатными водами.

И. С. Кауричев предложил другую группировку почв по окислительно-восстановительным режимам. Эта группировка наиболее полно охватывает различные почвы и позволяет различать 4 типа окислительно-восстановительных режимов в почвах (табл. 12);

- 1) почвы с абсолютным господством окислительных процессов;
- 2) почвы с господством окислительных процессов;
- 3) почвы с контрастным окислительно-восстановительным режимом;
- 4) почвы с господством восстановительных условий по всему профилю.

Таблица 12. Группировка почв по окислительно-восстановительным режимам (по И.С. Кауричеву)

Тип ОВР	Почвы
С абсолютным господством окислительных процессов	Черноземы, каштановые, бурые, полупустынные
С господством окислительных процессов	Дерново-подзолистые, серые, буроземы, солонцы, степные
С контрастом ОВР - с развитием сезонных восстановительных процессов в верхних горизонтах - с развитием оглеения в нижних горизонтах (грунтово-оглееные) - с развитием устойчивых восстановительных процессов в нижней части профиля - с контрастной сменой окислительной обстановки по всему профилю	Болотные-подзолистые, подзолистые глеевые, дерново-подзолистые глеевые, серые глеевые, буроземы глеевые, солоды, луговые солонцы Гумусово-гидрометаморфизованные, орошаемые с близким уровнем грунтовых вод Болотные торфяные мелиорированные Почвы под культурой затопляемого риса

С господством восстановительных условий по всему профилю - с господством восстановительной глеевой обстановки - с господством сероводородной восстановительной обстановки	Болотные торфяно-глеевые, иловато-болотные, дерново-глеевые Солончаки, солончаковатые почвы, переувлажненные сильно минерализованными сульфатными грунтовыми водами
---	---

Существенная особенность этой группировки в том, что она учитывает особенности не только общего уровня ОВ-потенциалов, характерного для группы почв, но и сезонную динамику окислительных процессов.

Она учитывает также профильное распределение ОВ-процессов, что не отражено в классификации Перельмана, но имеет исключительно важное значение для понимания генезиса почв, их диагностики и для решения вопросов о необходимости мелиоративного регулирования ОВ-режимов [19].

Трансформация и миграция химических компонентов в почвах связаны не только с общим типом окислительного режима, но и с его стабильностью, с характером переходов в ландшафте от одной окислительно-восстановительной обстановки к другой.

Важное значение приобретает растянутость или сжатость переходных зон, перепад, величин окислительных потенциалов, что отражается на распространении корневых систем растений, потоке элементов и формировании контактных горизонтов.

С этой целью группировка почв по ОВ-режиму может быть дополнена выделением характерных зон (областей) в пределах почвенного профиля или ландшафта, различающихся по устойчивости окислительных режимов. Эти зоны выделяются с учетом среднего уровня окислительно-восстановительного потенциала, свойственного данной зоне.

Для типичных ландшафтов средней и южной тайги по Д. С. Орлову различают следующие зоны.

1. Зона стабильного преобладания окислительных процессов. Характеризуется величинами ОВП в среднем более 450 мВ. С глубиной

окислительный потенциал изменяется сравнительно медленно, перепад потенциалов до глубины 1 м обычно не превышает 50-100 мВ.

2. Зона устойчивого развития восстановительных процессов. Для нее характерны величины ОВП меньше 350-400 мВ, чаще меньше 200-250 мВ. Перепады потенциалов могут быть более резкими, чем в зоне стабильных окислительных процессов.

3. Зона неустойчивых величин ОВП. Это те почвы, в которых развитие окислительно-восстановительных процессов существенно зависит от погодных условий; они характеризуются пятнистостью, очаговостью развития окислительно-восстановительных процессов. В сухие годы или сезоны пространственное распределение окислительно-восстановительных процессов в таких почвах приближается к распределению в зоне стабильных окислительных процессов.

4. Переходные зоны между устойчивыми окислительными и устойчивыми восстановительными полями. Эти зоны встречаются на периферии торфяников или почв с близкими грунтовыми водами, по берегам рек и водоемов, в местах выхода на поверхность почвенно-грунтовых вод.

В сельскохозяйственном отношении типизация окислительно-восстановительных режимов и состояний почв должна быть дополнена подразделением всего обычно встречающегося диапазона окислительных потенциалов (для почв это преимущественно интервал от -200' до +700 мВ) на более или менее узкие интервалы, благоприятные или неблагоприятные для развития отдельных культур [41].

Такая градация необходима для решения вопроса о необходимости мелиоративного регулирования окислительного режима используемых почв и для правильного выбора культур, выращиваемых на почвах с различной окислительно-восстановительной обстановкой.

10.5. Влияние окислительно-восстановительных процессов на химическое состояние почв

Состояние химических элементов и соединений в почвах тесно связано с уровнем окислительного потенциала. Эта связь двусторонняя; величина потенциала влияет на трансформацию химических компонентов почвы, но и химический состав почвы может способствовать или препятствовать изменению окислительного потенциала как в сторону его повышения, так и понижения.

В малогумусных почвах величина потенциала в значительной мере обусловлена абиотическим фактором. В богатых гумусом почвах, где условия для жизнедеятельности микрофлоры благоприятны, часто наблюдается интенсивное развитие глубоких восстановительных процессов за счет жизнедеятельности микроорганизмов. В этом случае очень сильное влияние на уровень окислительного потенциала оказывают температура и влажность, почвы.

Соединения железа. В окислительно-восстановительных реакциях, преимущественно участвуют ионные формы Fe(II) и Fe(III) , различные по составу гидроксиды, а также некоторые фосфаты и сульфиды, железа. Закисное железо в значительных количествах присутствует только в переувлажненных и затопляемых почвах.

Несмотря на высокое значение нормального окислительного потенциала системы $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+}$, равного +0,771 В при 25°C, в почвенных условиях закисные соединения железа в значительных количествах появляются только при развитии восстановительных процессов и значительном снижении потенциалов. Это вызвано тем, что железо представлено в почвах многообразными формами соединений, различающимися по растворимости.

В наиболее характерном для почвы интервале pH от 5 до 8 и при обычных потенциалах порядка 500 - 600 мВ преобладающей формой должен быть гидроксид железа (III). Развитие восстановительных процессов в первую очередь вызывает появление $\text{Fe}_3(\text{OH})_s$ и только при глубокой восстановительной обстановке - $\text{Fe}(\text{OH})^{2-}$.

Соединения марганца. Ион Mn^{2+} в кислой среде устойчив практически во всем диапазоне характерных для почв окислительных потенциалов, но в нейтральных средах область его существования ограничивается интервалами порядка 300 мВ. Двухокись марганца в умеренно окислительных условиях может присутствовать практически в любых почвах. Области существования Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , $\text{Mn}(\text{OH})_2$ и MnCO_3 ограничены сравнительно узкими диапазонами pH и Eh.

Соединения серы. Устойчивые соединения серы в почвах представлены в аэробных условиях сульфатами, в анаэробных - сульфидами. В незаселенных почвах при умеренно окислительном режиме практически вся неорганическая сера находится в виде сульфатов [32].

Соединения серы в обычных автоморфных почвах довольно быстро подвергаются окислительно-восстановительным трансформациям; направление процесса зависит от присутствующих в почвах форм соединений серы и величин ОВП. В почвах со слабощелочной реакцией окисление идет быстрее и преобладают конечные продукты в виде сульфатов.

В переувлажненных или в затопляемых почвах при потенциалах -100 мВ-200 мВ протекают биохимические реакции восстановления сульфатов до сульфидов.

При затоплении почв, когда ОВП снижается до -100 мВ, сульфиды образуются в измеримых количествах уже через 2-3 дня, в последующем появляется сода.

Восстановлению сульфатов препятствует внесение в почвы различных окислителей, в частности нитратов, двуокиси марганца.

Соединения фосфора. Поведение фосфатов в почвах зависит от величины рН, катионного состава почвенного раствора, содержания и степени окристаллизованности минералов полуторных окислов, в первую очередь окислов железа, от гумусного состояния почв. Эти показатели связаны с окислительно-восстановительным режимом почвы, и поэтому динамика, подвижность и доступность фосфора растениям также зависят от уровня ОВ-потенциалов, хотя фосфор в почвах представлен соединениями, в которых он имеет валентность +5. Например, сорбция фосфатов в затопляемых почвах зависит от соотношения закисных и окисных форм соединений железа.

В затопленных рисовых почвах сорбция фосфатов обусловлена гидроксидами Fe(II) и зависит от общего количества свободных окислов железа. При смене восстановительных условий на окислительные, главную роль в поглощении фосфатов начинают играть плохо окристаллизованные или аморфные свежесажженные гидроксиды Fe(III).

При развитии восстановительных процессов труднорастворимые формы соединений железа переходят в более мобильные закисные соединения, а это, в свою очередь, влияет на поглощение почвой фосфорной кислоты. Образование закисных соединений железа сопровождается повышением растворимости фосфатов. Но при смене анаэробных процессов аэробными (по мере просыхания почв) закисное железо переходит в окисное и растворимость фосфатов вновь уменьшается [39].

В результате периодической смены окислительных и восстановительных процессов в таких почвах накапливаются относительно более подвижные формы окисных соединений железа и отмечается преобладание труднорастворимых фосфатов Fe(III).

При развитии временных восстановительных процессов превращению подвергаются как минеральные соединения фосфора в почве, так и органические.

Соединения азота. Наиболее важными циклами превращений азота в почвах в связи с условиями их аэрации, а, следовательно, и особенностями ОВ-режима являются процессы нитрификации и денитрификации. Процессы нитрификации наиболее интенсивно развиваются при хорошей аэрации в почвах; оптимальные окислительные потенциалы для нитрификации лежат в пределах 0,35-0,55 В.

Затруднение аэрации резко подавляет нитрификацию, она затормаживается на стадии образования нитритов, а при развитии восстановительных процессов (анаэробнозис) полностью прекращается и в почве господствуют процессы денитрификации, с которыми связаны основные потери азота из почвы.

Регулирование окислительно-восстановительного режима достигается различными путями: осушением почв, затоплением, вспашкой, рыхлением, мульчированием, внесением в почвы органических компонентов, стимулирующих развитие микрофлоры. Если для переувлажненных почв главной задачей является усиление окислительных процессов, то для многих почв степных и сухостепных районов может быть поставлена и обратная задача снижения окислительного потенциала, что может способствовать мобилизации питательных элементов.

Одним из методов регулирования ОВП может быть изменение реакции почвенного раствора путем известкования кислых почв и кислотоудаления щелочных почв [20].

К весьма распространенным почвам с неблагоприятным водно-воздушным и окислительно-восстановительным режимом относятся почвы временного избыточного увлажнения, приуроченные к отрицательным элементам микрорельефа. Наиболее часто такие почвы встречаются среди дерново-подзолистых, развитых на покровных суглинках, и реже на морене.

Основными приемами регулирования ОВ-режима тяжелых почв является комплекс мелиоративных мероприятий, направленных на

устранение явлений сезонного переувлажнения верхних горизонтов. Первостепенное значение приобретает создание мощного пахотного горизонта, рыхление подпахотных горизонтов, сопровождаемые внесением органических и минеральных удобрений, известкованием.

Контрольные вопросы

1. Подвижные соединения. Фактор емкости и интенсивности.
2. Типы окислительно-восстановительных режимов.
3. Проблема засоленных почв, виды засоления, борьба с засолением.
4. В чем проявляется особенность почвы как сложной окислительно-восстановительной системы?
5. Какие факторы обуславливают развитие окислительно-восстановительных процессов в почвах?
6. Какие показатели используют для характеристики окислительно-восстановительных условий в почвах?
7. Какие окислительно-восстановительные системы присущи почвам?
8. Дайте сравнительную характеристику окислительно-восстановительного состояния разных почв.
9. Что такое окислительно-восстановительный режим почвы и какие его типы выделяют?
10. Какова роль окислительно-восстановительных процессов в генезисе и плодородии почв?
11. Какие приемы используют для регулирования окислительно-восстановительного состояния почв?

Глава 11. ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВЕ

11.1. Химическое загрязнение почв

К тяжелым металлам (ТМ) относятся около 40 металлов с атомными массами свыше 50 и плотностью более 5 г/см^3 , хотя в число ТМ входит и легкий бериллий. Оба признака достаточно условны и перекрещиваются. По ним не совпадают.

По токсичности и распространению в окружающей среде можно выделить приоритетную группу ТМ: Pb, Hg, Cd, As, Bi, Sn, V, Sb. Немного меньшее значение имеют: Cr, Cu, Zn, Mn, Ni, Co, Mo.

Все ТМ в той или иной степени ядовиты, хотя некоторые из них (Fe, Cu, Co, Zn, Mn) входят в состав биомолекул и витаминов.

Тяжелые металлы антропогенного происхождения попадают из воздуха в почву в виде твердых или жидких осадков. Лесные массивы с их развитой контактирующей поверхностью особенно интенсивно задерживают тяжелые металлы.

В общем, опасность загрязнения тяжелыми металлами из воздуха существует в равной степени для любых почв. Тяжелые металлы негативно влияют на почвенные процессы, плодородие почв и качество сельскохозяйственной продукции. Восстановление биологической продуктивности почв, загрязненных тяжелыми металлами – одна из наиболее сложных проблем охраны биосферы.

Важной особенностью металлов является устойчивость загрязнения. Сам элемент разрушиться не может, переходя из одного соединения в другое или перемещаясь между жидкой и твердой фазами. Возможны окислительно-восстановительные переходы металлов с переменной валентностью [27].

Опасные для растений концентрации ТМ зависят от генетического типа почвы. Основными показателями, влияющими на накопление ТМ в почвах, являются кислотность и содержание гумуса.

Учесть все разнообразие почвенно-геохимических условий при установлении ПДК тяжелых металлов практически невозможно. В настоящее время для ряда тяжелых металлов установлены ОДК их содержания в почвах, которые используются в качестве ПДК (приложение 3).

При превышении допустимых значений содержания ТМ в почвах эти элементы накапливаются в растениях в количествах, превышающих их ПДК в кормах и продуктах питания.

В загрязненных почвах глубина проникновения ТМ обычно не превышает 20 см, однако при сильном загрязнении ТМ могут проникать на глубину до 1,5 м. Среди всех тяжелых металлов цинк и ртуть обладают наибольшей миграционной способностью и распределяются равномерно в слое почвы на глубине 0...20 см, в то время как свинец накапливается только в поверхностном слое (0...2,5 см). Промежуточное положение между этими металлами занимает кадмий.

Особое место в химии почв занимают соединения тех элементов, которые присутствуют в микроколичествах, но играют важную физиологическую роль. Это так называемые микроэлементы.

Микроколичества элементов и соединений могут играть и положительную, и отрицательную роль. Многие вещества в малых концентрациях необходимы для нормального развития организмов, но в повышенных количествах оказывают на них токсичное действие. К числу микро- и ультрамикроэлементов относятся все элементы 5-, 6- и 7-го периодов системы Д. И. Менделеева, большая часть элементов 4-го периода.

Недостаточное или избыточное содержание этих элементов в почвах обусловлено двумя группами причин:

- биогеохимическими особенностями почв и ландшафтов, с одной стороны, и
- влиянием техногенных потоков вещества - с другой.

Те районы, в которых концентрация химических соединений по природным причинам оказывается выше или ниже оптимального для различных организмов уровня, были названы А. П. Виноградовым биогеохимическими провинциями. Многие биогеохимические провинции были выявлены, и карта-схема их расположения на территории СССР была составлена В. В. Ковальским [11].

Формирование биогеохимических провинций с пониженным содержанием отдельных элементов связано с особенностями почвообразующих пород или с интенсивным проявлением элювиального процесса.

Провинции с повышенным содержанием элементов формируются в районах с преобладанием аккумулятивных ландшафтов, а также вблизи рудных месторождений.

Повышенные концентрации в почвах элементов техногенного происхождения обусловлены выбросами промышленных предприятий, бытовыми отходами, влиянием транспорта.

Почвы существенно различаются по податливости к химическому загрязнению. Аккумуляция поступающих в почву химических соединений зависит от таких свойств почвы, как механический состав, содержание гумуса, карбонатность, pH, емкость поглощения и непосредственно связана с водным режимом.

Основы теории устойчивости почв к химическому загрязнению и принципы соответствующей классификации были разработаны М. А. Глазовской.

Все техногенные вещества, являющиеся химическими загрязняющими веществами, М. А. Глазовская объединяет в две группы.

Первая группа - педохимически активные вещества, способные повлиять на кислотно-основные или окислительно-восстановительные условия в почвах. К ним относятся минеральные кислоты, щелочи, карбонаты, сероводород, метан.

Вторая группа - биохимически активные техногенные вещества, действующие непосредственно на живые организмы. Это токсичные микроэлементы, пестициды, углеводороды и т. п.

Опасность загрязнения почв слабоподвижными формами соединений биохимически активных элементов увеличивается при высоком содержании гумуса и высокой сорбционной способности. Накоплению этих форм соединений в почвах, по М. А. Глазовской, способствуют следующие процессы.

1. Изоморфные замещения в решетках глинистых минералов.
2. Сорбция ионов металлов глинистыми минералами, особенно аллофаноидами.
3. Соосаждение со свежевыпавшими оксидами и гидроксидами, особенно железа.
4. Образование малоподвижных комплексных органометаллических соединений.

Для почв содержание микроэлементов принято выражать в мг/кг (в англоязычной литературе в качестве соответствующей единицы используют ppm; 1 ppm = 1 мг/кг).

Техногенные ореолы рассеяния тяжелых металлов зависят от мощности предприятия, характера выбросов и преобладающего

направления ветра в районе (розы ветров). Уровень загрязнения более или менее быстро убывает с расстоянием от точки выброса. Уровень фонового содержания достигается на расстояниях от 10 - 15 до 30 - 40 км от источника загрязнения.

11.2. Редкие щелочные элементы

Входящие в первую группу Li, Rb и Cs сравнительно мало изучены с точки зрения их поведения в почвах [44].

Поведение этих элементов в почвах в общих чертах повторяет общие закономерности педохимии щелочных металлов. Ион Li характеризуется в почвах сравнительно высокой подвижностью, тогда как Rb и Cs могут фиксироваться некоторыми глинистыми минералами, в частности монтмориллонитом. В почвах наблюдается иногда некоторое накопление Li, Rb и Cs в гумусовых горизонтах.

Резко повышено содержание этих элементов в почвах, развитых в районах редкометалльных месторождений.

11.3. Подгруппа цинка

Из элементов подгруппы цинка Cd и Hg относятся к числу наиболее токсичных металлов. Цинк в микроколичествах положительно влияет на урожай сахарной свеклы, клевера, салата, зерновых и некоторых плодовых культур. Однако при высоких концентрациях цинк оказывает токсичное действие на растения.

Среднее содержание этих элементов в почве убывает в ряду: $Zn > Cd > Hg$. Пределы колебаний в незагрязненных почвах достаточно велики и для Zn составляют 10-300 мг/кг, для Cd - от 0,01 до 0,7 мг/кг, для Hg - от 0,01 до 0,8 мг/кг. Аккумуляция Zn и Cd в почвах сопровождается повышением их содержания в растениях и продуктах питания.

Состояние Zn, Cd и Hg в почвах определяется их способностью к образованию труднорастворимых солей, комплексных соединений с участием в ионообменных реакциях.

В водных растворах хорошо растворимы хлориды, нитраты и сульфаты Zn, Cd, Hg. Для них характерна низкая растворимость карбонатов, некоторых фосфатов и сульфидов. Растворимость гидроксидов зависит от формы кристаллизации; свежесоздаанные аморфные гидроксиды более растворимы, чем подвергшиеся старению осадки. В ав-

томорфных почвах вероятными формами накопления Zn, Cd и Hg могут быть их карбонаты, а в бескарбонатных почвах в твердых фазах можно ожидать фосфаты [22].

Одна из форм закрепления металлов в почвах - образование адсорбционных соединений и ионный обмен. Поглощение катионов Zn, Cd и Hg происходит как путем специфической, так и неспецифической адсорбции.

11.4. Бор и другие элементы III группы

Из элементов III группы только Al является макроэлементом, участвуя в построении важнейших структурных фрагментов почвы.

Бор - типичный и очень важный микроэлемент. Остальные элементы содержатся в микро- и ультрамикроколичествах; их роль и функции в почвах изучены очень мало.

Бор оказывает большое влияние на метаболизм и транспорт углеводов в растениях; при недостатке бора отток углеводов из листьев в корнеплоды и клубнеплоды задерживается. Дефицит бора снижает количество оплодотворенных цветков, понижает фиксацию атмосферного азота клубеньковыми растениями [13].

Избыточное содержание бора в почвах столь же нежелательно, как и недостаточное. При очень высоком содержании бора в травах и кормах наблюдаются заболевания животных; нарушается нормальное пищеварение, развивается пневмония.

Функции в почвах остальных элементов главной подгруппы III группы - галлия Ga, индия In и таллия Tl - изучены очень плохо.

Скандий Sc, иттрий Y и лантан La содержатся в почвах в среднем на уровне 10-50 мг/кг при очень больших колебаниях; Отличительной чертой элементов подгруппы скандия является их тяготение к концентрированию в илстой фракции.

11.5. Свинец

В IV группе периодической системы элементов особое значение имеет свинец, вследствие его высокой токсичности. Присутствие повышенных концентраций свинца в воздухе и в продуктах питания представляет угрозу для здоровья человека.

Более устойчивы и распространены в природе соединения Pb(II).

Сравнительно легкорастворимы только небольшое число соединений свинца: ацетат свинца $Pb(CH_3COO)_2$, хлорид $PbCl_2$, бромид $PbBr_2$, нитрат $Pb(NO_3)_2$.

Большая часть соединений свинца отличается невысокой или очень низкой растворимостью. Наибольшее влияние на состояние свинца в почвах могут оказать анионы, присутствующие в почвах в сравнительно высоких концентрациях; к ним следует отнести CO_3^{2-} , OH^- , S^{2-} , PO_4^{3-} и SO_4^{2-} .

11.6. Некоторые элементы V группы

В главной подгруппе V группы микроэлементами являются мышьяк As, сурьма Sb и висмут Bi. Из побочной подгруппы сравнительно неплохо изучена только педохимия ванадия V.

Мышьяк, в отличие от N и P, обладает некоторыми металлическими свойствами; эти свойства усиливаются при переходе к Sb и Bi.

Мышьяк и все его соединения очень токсичны. Среди соединений мышьяка важны мышьяковистая и мышьяковая кислоты и их соли - арсениты и арсенаты. Арсенаты аналогичны фосфатам по общим свойствам и по химическому поведению в почвах. В нейтральной и слабо щелочной среде арсенаты соосаждаются с гидроксидами Fe и Al или адсорбируются на их поверхности [12].

В почвах ванадий может находиться как в составе первичных минералов, так и в различных вторичных адсорбционных соединениях. Значение ванадия обусловлено его участием в азотфиксации клубеньковыми бактериями, в синтезе хлорофилла и некоторых белков. Высокие концентрации ванадия токсичны для растений и животных.

11.7. Селен и молибден

Из элементов VI группы периодической системы, кроме кислорода и серы, важную роль в почвообразовании и биосфере играют селен и молибден.

Селен является важнейшим аналогом серы.

Угнетающее действие селена на микроорганизмы, объясняется антагонизмом S и Se вследствие конкурирующих реакций с участием серы и селена на поверхности ферментов.

Если для селена характерен преимущественно металлоидный характер соединений.

В почвах Мо присутствует главным образом в виде молибдатов, закрепляясь осадками полутороокисей, кроме того, входит в состав первичных минералов.

Водорастворимые формы соединений молибдена редки, но его растворимость в почвах увеличивается при накоплении в почвах гуматов кальция. Снижение подвижности молибдена происходит при увеличении кислотности почв, обогащении их гидроксидами алюминия и железа, обменным алюминием и марганцем [9].

Молибденовые микроудобрения и подкормки дают значительный положительный эффект, особенно на бобовых культурах. Это обусловлено участием молибдена в биологической фиксации азота и восстановлении нитратов.

11.8. Галогены

Из числа галогенов почвы содержат в макроколичествах только хлор; фтор и иод - важнейшие микроэлементы.

Фтор всегда представлен только в степени окисления -1, другие элементы имеют переменную валентность. Хлор дает окислы и кислородные кислоты с валентностями +1, +3, +5 и +7, но они обладают высокой окислительной активностью и в почвах практически не встречаются, накапливается только хлориды. Иод также проявляет валентности -1, +1, +3, +5 и +7, характерны три главные соли - иодиды, иодаты и перйодаты. Реакционная способность иода ниже, чем хлора.

Химия соединений хлора в почвах сравнительно проста. Практически все встречающиеся в почвах хлориды легко растворимы, это NaCl, KCl, CaCl₂, MgCl₂; растворимы и хлориды большинства микроэлементов, исключение составляют только немногие элементы, как хлорид серебра, некоторые соединения ртути. Уровни содержания хлоридов колеблются в широких пределах - от 1-10 мг/кг в почвах гумидных областей до целых процентов в засоленных почвах.

Среднее содержание иода в почвах около 5 мг/кг. Накоплению иода в почвах способствуют обогащение коллоидными частицами, органическим веществом. Подвижность иода нарастает в кислых почвах, и это способствует его потерям, особенно при легком механическом

составе. Наименьшие уровни содержания иода характерны для подзолистых и дерново-подзолистых почв. В черноземах и каштановых почвах иода 5-6 мг/кг и более [40].

Иод входит в состав тироксина - гормона щитовидной железы, и его недостаток ослабляет деятельность щитовидной железы, приводя к заболеванию животных и человека, известному под названием зоба.

Очень мало известно о роли и педохимии брома. Среднее содержание брома в почвах, по различным авторам, колеблется от 1 до 10 мг/кг. В торфах и почвах, очень богатых органическим веществом, содержание брома резко. Присутствие брома в почвах считается нетоксичным для растений.

Значительное внимание в последние годы уделяется фтору. Избыток фтора в почвах оказывает токсичное влияние на травоядных животных; недостаток фтора считается одной из причин развития кариеса и разрушения зубов. Источниками загрязнения почв фтором являются предприятия по производству алюминия, фосфорных удобрений, тепловые электростанции. Фтор поступает в почву также с пестицидами и при внесении фосфорных удобрений.

Загрязнение почв фтором представляет значительную опасность для почвенного покрова, снижает плодородие почв, вызывает их деградацию.

В последние десятилетия человек стал причиной быстрой деградации почв, хотя потери почв имели место на протяжении всей истории человечества.

Во всех странах мира сейчас распахивают около 1,5 млрд. га земель, а общие потери почв за историю человечества составили около 2 млрд. га, т.е. потеряно больше, чем теперь распахивается, причем многие почвы перешли в разряд непригодных бросовых земель, восстановление которых или невозможно, или слишком дорого. Насчитывают не менее шести типов антропогенно-технических воздействий, которые могут вызвать разного уровня ухудшение почв, в том числе:

1. водную и ветровую эрозию;
2. засоление, подщелачивание, подкисление;
3. заболачивание;

4. физическую деградацию, включая уплотнение и коркообразование;
5. разрушение и отчуждение почвы при строительстве, добыче полезных ископаемых;
6. химическое загрязнение почв.

Охрана почв заключается в том, чтобы предотвратить или свести к минимуму все виды разрушения почв и/или почвенного покрова.

Причины химического загрязнения почв:

- атмосферный перенос загрязняющих веществ (тяжелые металлы, кислые дожди, фтор, мышьяк, пестициды);
- сельскохозяйственное загрязнение (удобрения, пестициды);
- наземное загрязнение (отвалы крупнотоннажных производств, отвалы топливно-энергетических комплексов);
- загрязнение нефтью и нефтепродуктами.

Тяжелые металлы. Этот вид загрязняющих веществ начали изучать одним из первых. К тяжелым металлам обычно относят элементы, которые имеют атомную массу более 50.

Они поступают в почву преимущественно из атмосферы с выбросами промышленных предприятий, а свинец - с выхлопными газами автомобилей. Описаны случаи, когда большие количества тяжелых металлов попадали в почву с оросительными водами, если выше водозабора в реки сбрасывались сточные воды промышленных предприятий. Наиболее типичные тяжелые металлы - свинец, кадмий, ртуть, цинк, молибден, никель, кобальт, олово, титан, медь, ванадий.

Из атмосферы в почву тяжелые металлы попадают чаще всего в форме оксидов, где постепенно растворяются, переходя в гидроксиды, карбонаты или в форму обменных катионов. Если почва прочно связывает тяжелые металлы обычно в богатых гумусом тяжелосуглинистых и глинистых почвах, это предохраняет от загрязнения грунтовые и питьевые воды, растительную продукцию. Но тогда сама почва постепенно становится все более загрязненной, и в какой-то момент может произойти разрушение органического вещества почвы с выбросом тяжелых металлов в почвенный раствор. В итоге такая почва окажется

непригодной для сельскохозяйственного использования. Общее количество свинца, которое может задержать метровый слой почвы на одном гектаре, достигает 500-600 т; такого количества свинца даже при очень сильном загрязнении в обычной обстановке не бывает [16].

Малогумусные песчаные почвы устойчивы к загрязнению; это значит, что они слабо связывают тяжелые металлы, легко отдают их растениям или пропускают их через себя с фильтрующимися водами. На таких почвах возрастает опасность загрязнения растений и подземных вод. В этом заключается одно из трудноразрешимых противоречий: легко загрязняющиеся почвы предохраняют окружающую среду, но почвы, устойчивые к загрязнению, не обладают защитными свойствами в отношении живых организмов и природных вод.

Если почвы загрязнены тяжелыми металлами и радионуклидами, то очистить их практически невозможно. Пока известен единственный путь: засеять такие почвы быстрорастущими культурами, дающими большую зеленую массу; такие культуры извлекают из почвы токсичные элементы, а затем собранный урожай подлежит уничтожению. Но это довольно длительная и дорогостоящая процедура.

Можно снизить подвижность токсичных соединений и поступление их в растения, если повысить рН почв известкованием или добавлять большие дозы органических веществ, например, торфа. Неплохой эффект может дать глубокая вспашка, когда верхний загрязненный слой почвы при вспашке опускают на глубину 50 - 70 см, а глубокие слои почвы поднимают на поверхность.

Для этого можно воспользоваться специальными многоярусными плугами, но при этом глубокие слои все равно остаются загрязненными. Наконец, на загрязненных тяжелыми металлами (но не радионуклидами) почвах можно выращивать культуры, не используемые в качестве продовольствия или кормов, например, цветы.

Кислотные дожди. Выпадение дождей или других атмосферных осадков с высокой кислотностью - обычный результат выброса в атмосферу продуктов сжигания топлива (угля), а также выбросов металлургических и химических заводов. В составе таких выбросов много диок-

сида серы и/или оксидов азота; при взаимодействии с водяными парами атмосферы они образуют серную и азотную кислоты. Действие кислых дождей на почвы неоднозначное[17].

В северных таежных зонах они увеличивают вредную кислотность почв, способствуют повышению содержания в них растворимых соединений токсичных элементов - свинца, алюминия. При этом усиливается и разложение почвенных минералов. Реальный путь борьбы с подкислением таежных почв - установка на заводских трубах фильтров, перехватывающих оксиды серы и азота. Для борьбы с подкислением почв можно использовать также известкование.

В ряде случаев кислотные дожди могут быть и полезны. В частности, они обогащают почвы азотом и серой, которых на очень больших территориях явно недостаточно для получения высоких урожаев. Если же такие дожди выпадают в районах распространения карбонатных, а тем более щелочных почв, то они снижают щелочность, увеличивая подвижность элементов питания, их доступность растениям. Поэтому полезность или вредность каких-либо выпадений нельзя оценивать по упрощенным однозначным критериям, а необходимо рассматривать конкретно и дифференцированно по типам почв.

Промышленные отвалы. Атмосферные выбросы, содержащие оксиды различных токсичных металлов и неметаллов, распространяются на большие расстояния, измеряемые десятками и сотнями километров, поэтому вызываемые ими загрязнения имеют региональный, а иногда и глобальный характер.

В противоположность этому крупнотоннажные отходы различных производств, отвалы гидролизного лигнина, золы тепловых электростанций, отвалы при добыче угля оказывают преимущественно локальное влияние. Такие отвалы занимают немалые площади, выводя из пользования земельные угодья, а многие из них представляют вполне конкретную опасность для окружающей среды.

Отвалы угольных шахт содержат немало угля, который горит, загрязняя атмосферу. Отвалы многих горных пород содержат пирит FeS_2 , самопроизвольно окисляющийся на воздухе до H_2SO_4 ; в период

дождей или снеготаяния последняя легко образует не только сильно-кислые территории, но и даже озера серной кислоты в окрестностях горных выработок. Единственный путь нормализации экологической обстановки в таких местах - выравнивание отвалов, их землевание, залужение, лесные посадки [34].

Многие местные органические отходы, такие, как гидролизный лигнин, птичий помет, свиной навоз, можно превратить или в хорошие компосты, или в так называемый биогумус (вермикомпост).

В основе последнего способа лежит быстрая переработка органических отходов некоторыми гибридами красных земляных червей, так называемая вермикультура (от лат. верми - червь). Черви пропускают через кишечник все растительные остатки, превращая их в черноземоподобную массу, очень плодородную, практически без запаха, в которой содержится много гуминовых кислот.

Нефть и нефтепродукты. Нефтяное загрязнение почв относится к числу наиболее опасных, поскольку оно принципиально изменяет свойства почв, а очистка от нефти очень сильно затруднена. Нефть попадает в почву при заданных обстоятельствах: при разведке и добыче нефти, авариях на нефтепроводах, при авариях речных и морских нефтеналивных судов.

Различные углеводороды попадают в почву на нефтебазах, бензоаппаратах и т.п. Последствия для почв, вызванные нефтезагрязнением, можно без преувеличения назвать чрезвычайными. Нефть обволакивает почвенные частицы, почва не смачивается водой, гибнет микрофлора, растения не получают должного питания. Наконец, частицы почвы слипаются, а сама нефть постепенно переходит в иное состояние: ее фракции становятся более окисленными, затвердевают, и при высоких уровнях загрязнения почва напоминает асфальтоподобную массу.

Бороться с таким явлением очень трудно. При малых уровнях загрязнения помогает внесение удобрений, стимулирующих развитие микрофлоры и растений. В результате нефть частично минерализуется, некоторые ее фрагменты входят в состав гуминовых веществ, и почва

восстанавливается. При больших дозах и длительных сроках загрязнения в почве происходят необратимые изменения, тогда наиболее загрязненные слои приходится просто удалять.

Специфика загрязнения земель нефтепродуктами заключается в том, что они долго разлагаются (десяtkи лет), на них не растут растения и выживают немногие виды микроорганизмов. Восстановление загрязнённых нефтепродуктами земель проходит либо засевом культур, устойчивых к нефтяному загрязнению, либо завозом незагрязнённой почвы, что осуществляется в три основных этапа: удаление загрязнённой нефтью почвы, рекультивация нарушенного ландшафта, мелиорация.

Для формирования почвенных химических систем необходимы долгие годы. Для формирования высоко буферных почвенно-генетических систем, которые придают почвам способность противостоять колебаниям климата и растительности, нужны сотни лет. Такая буферность обусловлена высоким разнообразием химических соединений в почвах, многие из которых обладают различными свойствами.

Все это позволяет почвам оптимально обеспечивать устойчивое состояние биоценоза в целом.

В сельскохозяйственных почвах частично нарушается природное равновесие, а химический состав почв не полностью отвечает требованиям выращиваемых культур, часть химических элементов отчуждается с урожаем, органическое вещество частично минерализуется. В связи с этим, в пахотных почвах необходимо пополнять запас химических элементов и их соединений путем внесения минеральных и органических удобрений, которые улучшают химический состав, физические свойства почв и повышают плодородие.

В почвах медленнее достигаются токсичные уровни загрязняющих веществ, но долго в ней сохраняются, негативно влияя на экологическую обстановку целых регионов. Охрана почв – дело первоочередной важности, хотя влияние загрязнения почв бывает не столь заметным и очевидным, как загрязнение атмосферы и гидросферы.

Контрольные вопросы

1. Как реагируют растения на повышенные содержания алюминия и марганца в почве?
2. Опишите условия, при которых может усиливаться отрицательное действие алюминия и марганца на растение.
3. Назовите группы растений по чувствительности к алюминию и марганцу.
4. Какие элементы в почвах могут быть токсичными?
5. Каковы источники токсичных элементов в почвах?
6. Как повышенные содержания токсичных элементов влияют на свойства почв?
7. Что является источником естественных радиоактивных элементов в почве?
8. От чего зависит содержание естественных радионуклидов в почвообразующих породах?
9. От чего зависит содержание естественных радионуклидов в почвах?
10. Охарактеризуйте источники поступления искусственных радиоактивных элементов в почвы.
11. Как влияют искусственные радионуклиды на плодородие почвы?
12. Какие свойства почвы способствуют накоплению радионуклидов в почвах?

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ ПО КУРСУ

Предметом изучения спецкурса «Химия почв» являются принципы и методы оценки химических свойств почв и химических почвенных процессов. Химическая характеристика почв имеет особое значение в решении практически любых проблем почвоведения, агрохимии, мелиорации и экологии.

Без результатов химического анализа невозможна оценка пригодности почв для использования в сельском хозяйстве, инженерно-строительных, коммунальных и др. целях. Интерпретация экспериментально полученных данных дает возможность обоснованного выбора оптимального режима природопользования, что чрезвычайно важно в условиях резко обострившейся экологической обстановки.

Химические свойства почвы характеризуют ее способность определенным образом взаимодействовать с природными или искусственно внесенными химическими реагентами. В результате этого взаимодействия может меняться качественный состав почв, происходят изменения в процессах, протекающих в почвах. Химические свойства почв зависят от их химического состава, т.е. от общего резерва вещества, являющегося источником данной реакции, а с другой стороны - от условий взаимодействия с внешними агентами. Эти условия, в свою очередь, зависят как от свойств самой почвы, так и от влажности, температуры, специфики обмена веществ в системе почва-растения-атмосфера-грунт. Иными словами, при одном и том же химическом составе почвы химические свойства могут проявляться по-разному.

Основными задачами практических работ является ознакомление с наиболее часто употребляемыми методами изучения валового состава почв, некоторых компонентов вещественного состава, со способами определения ряда физико-химических свойств почв, основными приемами интерпретации полученных результатов.

Почва - сложный объект исследования, так как является сложной химической системой.

Рассмотрим особенности почвы как химической системы.

Полихимизм почв. В почвах один и тот же химический элемент может входить в состав разнообразных соединений: легкорастворимых солей, сложных алюмосиликатов, органоминеральных веществ. Эти

компоненты обладают разными свойствами, от которых зависит подвижность химического элемента.

Поэтому в химическом анализе почв определяют не только общее содержание соединений или групп соединений, обладающих близкими свойствами.

Гетерогенность почв. В составе почв выделяют твердую, жидкую и газовую фазы. В настоящее время при исследовании химического состояния почвы и отдельных ее компонентов определяют показатели, характеризующие не только почву в целом, но и отдельные ее фазы.

Полидисперсность почв. Твердые фазы почвы состоят из частиц разного размера. Отдельные гранулометрические фракции обладают разными свойствами. От степени дисперсности почв зависят многие химические и физические свойства.

Неоднородность, вариабельность, динамика, буферность химических свойств почв. Свойства почв неодинаковы даже в пределах одного и того же генетического горизонта.

Изменение свойств почв. В почвах непрерывно протекают разнообразные процессы, поэтому необходимо определять показатели, характеризующие направление, степень выраженности, скорости протекающих процессов. Могут изменяться химические свойства даже изолированных почвенных проб при их высушивании, растирании, хранении.

Разнокачественность состава почв. Разные типы и даже виды почв могут иметь столь разные свойства, что для их химической характеристики используют разные аналитические приемы и разные наборы показателей.

Перечисленные особенности почв во многом обуславливают принципиальные основы методов исследования химического состояния почв, номенклатуру и классификацию показателей химических свойств почв и химических почвенных процессов.

Для оценки уровней показателей химических свойств почв и химических почвенных процессов используют единицы физических величин (система единиц СИ).

1. Единицы массы - килограммы (кг). Дольные единицы-граммы (г) и миллиграммы (мг).

2. Массовая доля компонента в почве (W):

$$W \text{ компонента} = \frac{m \text{ компонента}}{m \text{ системы}} * 100\%$$

Результаты анализа выражаю:

- А) в процентах - % (сотая доля),
- Б) в промиллях - ppt (тысячная доля),
- В) в миллионных долях - ppm

3. Достаточно часто применяют единицы, характеризующие выраженную в миллиграммах массу компонента, содержащегося в 1кг или в 100г почвы. $\text{мг} * \text{кг}^{-1}$, $\text{мг}/\text{кг}$, $\text{мг}/100\text{г}$ почвы

4. Единица количества вещества - моль.

Дольные единицы:

децимоль (дмоль),

моль 10^{-1}

сантимоль (смоль),

моль 10^{-2} миллимоль (ммоль),

моль 10^{-3} микромоль (мкмоль),

моль 10^{-6}

5. Молярная масса вещества - М (г/моль)

6. Молярная концентрация - См (моль/л)

Например, с помощью единиц количества вещества результаты анализа почвы с массовой долей сульфат-ионов равной 0,48% ($W(\text{SO}_4^{2-}) = 0,48\%$) могут быть выражены следующим образом:

$50 \text{ ммоль}(\text{SO}_4^{2-}) \cdot \text{кг}^{-1}$, $5 \text{ смоль}(\text{SO}_4^{2-})$ или $5 \text{ ммоль}(\text{SO}_4^{2-})/100 \text{ г}$ почвы

Практическая работа № 1

ПОДГОТОВКА ПОЧВЕННЫХ ПРОБ К АНАЛИЗУ

Подготовка образца почвы к химическому анализу

Подготовка почвы к химическому анализу заключается в придании взятому в поле образцу однородности с тем, чтобы каждая отобранная для анализа проба в полной мере отражала состав всего образца (была репрезентативной).

Однородность образца достигается его тщательным перемешиванием, измельчением структурных отдельностей, составляющих твердую среду почвы, удалением микроскопических включений органического и минерального происхождения, а также новообразований.

Схема подготовки почвы к химическому анализу изображена на рис. 1

Приборы и материалы:

Технические весы

Почвенные сита с отверстиями диаметром 0,25мм, 1 мм

Фарфоровая ступка

Пинцет

Лупа

Листы кальки для отобранных проб

Почвенный образец

Штапель и лопатка

Ход работы:

1. Взять навеску предварительно высушенного образца почвы массой 600- 800г. Разместить его на листе бумаги, с помощью пинцета и лупы удалить крупные корни, новообразования и включения.

2. Провести квартование почвенного образца.

3. Взять среднюю лабораторную пробу.

4. Взять аналитическую пробу для определения углерода и азота массой 10г. Тщательно удалить корни и др. органические остатки. Просеять почву через сито с диаметром отверстий 0,25 мм. Оставшуюся на сите почву перенести в ступку, растереть и снова просеять. Операцию повторять до тех пор, пока все частицы не пройдут через сито. Подготовленную пробу поместить в пакетик из кальки.

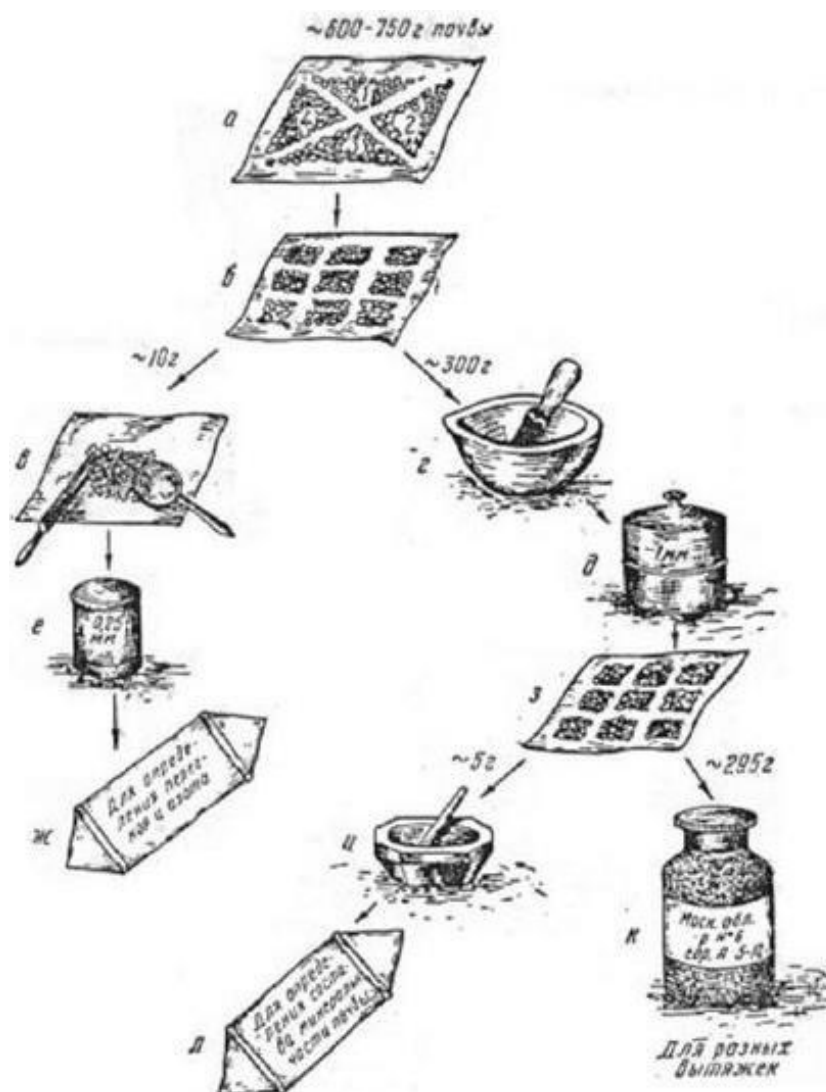


Рис. 1 Схема подготовки почвы к химическому анализу: а - квартование почвенного образца; б - взятие лабораторной пробы для определения углерода и азота; в - отбор корешков; г - просеивание через сито с отверстиями диа метром 0,25 мм; ж - хранение пробы, подготовленной для определения углерода и азота; з - измельчение образца почвы в фарфоровой ступке; д - про сеивание через сито с отверстиями диамет ром 1 мм; з - взятие лабораторной пробы на разложение почвы; и - растирание пробы в ага товой ступке до пудры; л - хранение подготовленной для разложения почвы; к - хранение образца почвы, просеянного через сито с отверстиями диамет ром 1 мм.

1. Аналитическая проба для определения рН, обменных катионов, легко - растворимых солей и др. анализов.

Оставшуюся часть средней лабораторной почвенной пробы измельчить в ступке, просеять через сито с диаметром отверстий 1-2 мм. Пробу массой 300г хранят в коробках.

2. Аналитическая проба для валового анализа почв.

Почву, просеянную через сито с отверстиями диаметром 1-2мм, распределить равномерно на листе бумаги, разделить шпателем на квадраты и составить еще одну аналитическую пробу массой 5-7 г.

Почву небольшими порциями растереть в агатовой ступке до состояния пудры. Подготовленную пробу сложить в пакетик из кальки. Пакеты, коробки, в которых хранятся почвенные пробы, должны быть подписаны и снабжены этикетками

Практическая работа № 2 **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИГРОСКОПИЧЕСКОЙ ВЛАГИ**

Влажность взятых в поле почвенных проб зависит от свойств почв, их водного режима, погодных условий. Анализируют же воздушно-сухие почвенные пробы. Однако они содержат влагу, которая может быть удалена при температуре 100-105⁰С и называется гигроскопической. Ее наличие связано со способностью почвы сорбировать парообразную влагу из окружающего воздуха.

Массовая доля гигроскопической влаги неодинакова в разных почвах и зависит от гранулометрического, химического, минералогического составов почв и состояния окружающего воздуха. Чтобы исключить влияние гигроскопической влаги на результаты анализа почв, их выражают на высушенную при 100⁰ -105⁰С почву.

Зная содержание гигроскопической влаги, можно:

1. По массе воздушно-сухой почвы рассчитать соответствующую ей массу высушенной почвы.
2. По массовой доле (%) компонента в воздушно-сухой почве рассчитать его массовую долю (%) в высушенной почве.

Приборы и материалы

Сушильный шкаф

Технические весы

Аналитические весы

Эксикатор

Щипцы с резиновыми наконечниками

Почвенный образец.

Штапель и лопатка.

Ход работы:

Для определения гигроскопической влаги в почве берут одинаковые небольшие стеклянные бюксы диаметром 2,5-3 см, высушивают их с открытыми крышками в термостате при 100-105⁰С до постоянного веса (30-40мин.). Охлажденные в эксикаторе бюксы взвешивают сначала на технических весах, затем на аналитических. Операцию повторяют до тех пор, пока вес бюкса не будет изменяться. Вес бюкса устанавливают с точностью до 0,0001 г.

Из лабораторной пробы отбирается в бюкс 2-5г воздушно-сухой почвы, пропущенной через сито с отверстиями 0,25мм, взвешивают на технохимических, а затем на аналитических весах и помещают в термостат, нагретый до 100°-105°С. Крышка бюкса должна быть снята и поставлена вертикально на стакан.

Через 3 часа бюксы вынимают щипцами с резиновыми наконечниками, охлаждают в эксикаторе и взвешивают на аналитических весах. В эксикаторе для сушки воздуха находится безводный CaCl₂.

После этого почву высушивают еще 1 час, охлаждают и снова взвешивают. Если результат второго взвешивания отличается от первого не более чем на 0,002 г, высушивание прекращают. Если после второго высушивания вес оказался больше, высушивание тоже не повторяют, а берут меньший вес, т.е. результат первого взвешивания. Если вес продолжает убывать, то почву высушивают еще в течение 1 часа.

Многочисленный опыт позволяет считать, что выдерживание почвы в течение 5 часов при 100°-105°С приводит к полной потере гигроскопической влаги. Поэтому почву выдерживают в течение 5-6 часов при этой температуре, а затем бюксы закрывают, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Форма записи результатов.

№ Бюкса	Вес пустого бюкса, г	Вес бюкса с почвой, г	Навеска почвы, г m ₁	Вес бюкса с высушенной почвой, г	Вес сухой почвы, г m ₂	Вес воды, г	W, %	K

Процентное содержание гигроскопической влаги вычисляют по разнице в весе.

Содержание гигроскопической влаги вычисляют по формуле:

$$W(100\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \cdot 100\%$$

где m_1 -масса воздушно-сухой почвы, г; m_2 -масса высушенной почвы, г.

Результаты любого химического анализа, вычисленные на воздушно сухую навеску, пересчитывают на абсолютно сухую навеску, умножая процентное содержание искомого химического элемента или соединения на коэффициент:

$$K = \frac{100}{100-w} \quad \text{или} \quad K = \frac{100+w}{100}$$

Практическая работа № 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕРИ ПРИ ПРОКАЛИВАНИИ

Потерей при прокаливании (п.п.п) называют убыль в весе при нагревании почвы до 900°C . При прокаливании почва теряет адсорбированную или химически связанную воду, гумус, CO_2 карбонатов, адсорбированные газы и частично хлориды. Величиной потери пользуются для вычисления общего содержания минеральных веществ в почве, для вычисления содержания химически связанной воды и для пересчета содержания элементов питания минеральной части почвы на прокаленную навеску.

Приборы и материалы

Муфельная печь, муфельные щипцы

Аналитические весы

Фарфоровый тигель

Эксикатор

Ход определения

В доведенном до постоянного веса фарфоровом тигле на аналитических весах отвешивают 1.0000 г почвы, пропущенной через сито с отверстиями 0,25мм. Тигель с навеской почвы ставят в холодную муфельную печь, нагревают ее до 900°C и прокаливают почву при этой температуре 1 час, считая время с момента установления требуемой температуры.

Вынимают тигель из муфеля, охлаждают в эксикаторе. Взвешивают на аналитических весах. Прокаленная почва гигроскопична, поэтому взвешивание производят до сотых долей грамма, после чего повторяют прокаливание 10-20 мин и после охлаждения вновь взвешивают тигель.

Форма записи результатов.

Вес пу- стого тигля, г	Вес тигля с поч- вой, г	Навеск а почвы, г m	Вес тигля с прока- ленной почвой, г	Вес прока- ленной почвы, г	По- теря в весе, г m ₁	ПП П, %	Химически связанная вода, %	Мине- ральные в-ва, % МО

1. Величину потери при прокаливании выражают в % от высушенной почвы и вычисляют по формуле:

$$\text{ППП \%} = \frac{m_1(100 + w)}{m} - w$$

где m₁ - масса летучих компонентов, удаленных из почвы при прокаливании;

m - навеска воздушно - сухой почвы, г;

W - массовая доля (%) гигроскопической влаги;

2. Содержание химически связанной воды используют для пересчета данных валового анализа на безводную почву. Максимальное содержание этой воды приурочено к горизонту накопления полуторных окислов, минимальное - к горизонту накопления кремнезема.

Содержание химически связанной воды вычисляют по формуле:

1. Для карбонатных почв:

$$\% \text{хим. связ. воды} = \% \text{ п. п. п.} - (\% \text{ гумуса} + \% \text{CO}_2 \text{ карбонатов})$$

2. Для безкарбонатных почв:

$$\% \text{хим. связ. воды} = \% \text{ п. п. п.} - \% \text{ гумуса}$$

3. Для безгумусовых почв:

$$\% \text{ хим.связ. воды} = \% \text{ п.п.п.} - \% \text{CO}_2 \text{ карбонатов}$$

3. Общее содержание минеральных веществ называют также минеральным остатком (МО) или **прокаленным остатком (ПО)**. В органических горизонтах ПО называют **зольностью**. Общее содержание минеральных веществ в почве узнают по разности, вычитая из 100% общего содержания всех компонентов почвы % - ное содержание П.П.П.

$$\text{МО (ПО)} = 100\% - \text{П.П.П.}$$

Практическая работа № 4 **ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОСТИ ИОНОВ H^+ (рН) ВОДНЫХ** **ВЫТЯЖЕК ИЗ ПОЧВ СТЕКЛЯННЫМ ЭЛЕКТРОДОМ.** **ОЦЕНКА СУСПЕНЗИОННОГО ЭФФЕКТА**

Сущность метода заключается в извлечении ионов H^+ из почвы дистиллированной водой при разном соотношении почва: вода и последующим определении активности потенциометрическим методом. Влияние разбавления на величину рН. Величины рН в почвах разных типов.

Ход анализа

1. Приготовление почвенных вытяжек. На технических весах взять навески почвы 2,5 г, 5,0 г., 10 г., перенести их в лабораторные емкости, залить 50 мл дистиллированной водой без CO_2 , Соотношение почва: вода 1:20, 1:10, 1:5. Взболтать суспензии на ротаторе в течение 10 мин.

2. Изучить устройство и порядок работы на потенциометре по инструкции.

3. Проверить правильность калибровки прибора по буферным растворам. Погрузить стеклянный электрод и электрод сравнения в буферный раствор и измерить величину рН. Повторить измерения рН еще с двумя буферными растворами. После каждого измерения обязательно обмывать электроды дистиллированной водой и осушать их фильтровальной бумагой.

4. Определить рН водных суспензий.

5. Рассчитать активность ионов H^+ .

6. Построить график зависимости величины рН от соотношения почва: вода.

7. Сравнить влияние разбавления на рН.
8. Оцените актуальную кислотность почвы по величинам рН.
9. Сравнить величины рН в почвах разных типов.

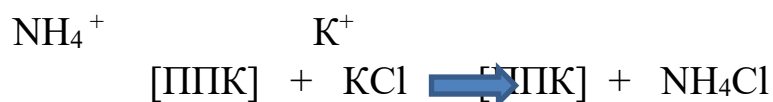
Определение зависимости активности ионов водорода от концентрации почвенного раствора

Тип почвы	Навеска почвы, г	Соотношение почва/вода	Кол-во воды, мл	рН

Практическая работа № 5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОБМЕННОГО АММОНИЯ ПО МЕТОДУ ЦИНАО

Основная часть аммонийного азота в почве находится в поглощённом или обменном состоянии и легко вытесняется из ППК другими катионами, например, натрием или калием; поэтому определение содержания аммонийного азота в почве проводят в солевой вытяжке:



Образовавшийся хлорид аммония при взаимодействии с гипохлоритом и салицилатом натрия в щелочной среде образует окрашенное индофенольное соединение. Интенсивность полученной окраски пропорциональна содержанию аммония в растворе и определяется при фотометрировании.

Ход анализа

1. Приготовление почвенной вытяжки. На технических весах взять навеску почвы 20 г., залить 50 мл 1н KCl, перемешать 5 мин и стоять 24 часа или перемешать 1 час, профильтровать раствор через сухой складчатый фильтр, отбросив первую порцию фильтрата.

2. Приготовление запасного окрашивающего раствора. Смесь солей салициловокислого натрия, нитропруссидного натрия, виннокислого калия-натрия и гидроокиси натрия. Раствор хранят в темной посуде с притертой пробкой в холодильнике не более 2-х месяцев.

3. Приготовление рабочего окрашивающего раствора. Запасной окрашивающий раствор разбавляют дистиллированной водой в отношении 1:1, добавляют ЭДТА (трилон Б), из расчета получения концентрации 0,2%. Раствор готовят в день проведения анализа.

4. Приготовление образцовых растворов.

Стандартный раствор: 0.7405 г х.ч. NH_4Cl растворяют в 1 л дистиллированной воды, не содержащей аммиака. В 1 мл раствора содержится 0.25 мг.

Рабочий раствор: 20 мл. стандартного раствора помещают в мерную колбу на 1 л и доводят до метки. В 1 мл раствора содержится 0.005 мг NH_4^+

5. Приготовление растворов сравнения. В мерные колбы вместимостью 250 см³ помещают указанные в таблице объемы рабочего раствора, приготовленного по п. 4. и доводят объемы до меток раствором хлористого калия концентрации 1 моль/дм³.

Характеристика раствора	Номер раствора сравнения							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Объем рабочего раствора, приготовленного по п. 4., см ³	0	2	4	8	12	16	20	24
Концентрация азота аммония:								
в растворе сравнения, мг/дм ³	0	2	4	8	12	16	20	24
в пересчете на массовую долю в почве, млн-1	0	5	10	20	30	40	50	60

Растворы сравнения используют для градуировки фотоэлектр-колориметра в день проведения анализа. Окрашивание образцовых растворов проводится так же, как и испытуемых.

6. Построение калибровочного графика. По оси абсцисс откладывают концентрацию азота аммония в пересчете на массовую долю в почве мг/кг, по оси ординат – оптическую плотность раствора.

7. В технологические емкости или конические колбы отбирают по 2 см³ фильтратов и растворов сравнения. К пробам прибавляют по

40 см³ рабочего окрашивающего раствора, затем по 2 см³ раствора гипохлорита натрия с массовой долей 0,125 %. Растворы перемешивают. Окрашенные растворы не ранее чем через 1 ч и не позже, чем через 2,5 ч после прибавления раствора гипохлорита натрия фотометрируют в кювете с толщиной просвечиваемого слоя 1 см относительно раствора сравнения № 1 при длине волны 655 нм или используя красный светофильтр с максимумом пропускания в области 630 - 670 нм.

8. Массовую долю азота аммония в анализируемой пробе определяют по графику и вычитают из нее результат холостого опыта.

Если результат определения выходит за пределы графика, определение повторяют, предварительно разбавив фильтрат раствором KCl 1 моль/дм³. Результат, найденный по графику, увеличивают на величину разбавления.

Результаты анализа выражают в миллионных долях с округлением до первого десятичного знака.

Допускаемые относительные отклонения от среднего арифметического результатов повторных анализов при доверительной вероятности $P=0,95$ составляют 25% при м.д. азота в почве до 10 млн⁻¹, 15% - 10-30 млн⁻¹, 10% - св. 30 млн⁻¹.

Практическая работа № 6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НИТРАТОВ В ПОЧВЕ С ПОМОЩЬЮ ИОНОСЕЛЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРОДА

Метод основан на измерении активности нитрат-иона ионно-селективным электродом в солевой суспензии 1% раствора алюмокалиевых квасцов при соотношении почва:раствор = 1 : 2,5. Метод используют при определении нитратов во всех почвах, кроме засоленных.

Ход анализа

1. Приготовление почвенной вытяжки. На технических весах взять 20 г воздушно-сухой почвы, перенести в емкости объёмом 100 мл. Прилить цилиндром 50 мл 1% раствора алюмокалиевых квасцов и взболтать на ротаторе в течении 3 минут. В полученной суспензии измеряют активность нитрат-иона в единицах рNO₃ или в мВ.

2. Приготовление растворов для калибровки прибора. Из исходного раствора 0,1М KNO₃ (раствор-1) готовят раствор с концентрацией 0,01 М (раствор-2). Для этого 10 мл раствора-1 помещают в мерную

колбу 100 мл, доводят до метки 2% раствором алюмокалиевых квасцов. Из раствора-2 аналогично готовят раствор-3 с концентрацией 0,001 М. Из раствора-3 готовят раствор-4 с концентрацией 0,0001 М.

3. Калибровка прибора. Калибровку проводят по растворам 2 и 4 (концентрации 10^{-2} и 10^{-4} М KNO_3). Проверку правильности калибровки по раствору 3 (концентрации 10^{-3} М KNO_3).

4. Построение калибровочного графика при измерении активности нитрат-иона в мВ.

5. Расчёт содержания нитратного азота и нитратов.

Содержание нитратного азота (N-NO_3^-) в почве (мг/кг) находят по формуле:

$$N = 10^{-p\text{NO}_3} \cdot 14 \cdot \frac{V}{m} \cdot 100$$

где: $p\text{NO}_3$ - отрицательный логарифм концентрации нитрат-ионов; 14 – атомная масса азота, г; V – объем экстрагирующего раствора, мл; m – масса пробы почвы, г.

Реактивы

Исходный раствор 0,1М KNO_3 : 10,11 г перекристаллизованного KNO_3 растворить в 1% растворе алюмокалиевых квасцов в мерной колбе на 1 л.

Практическая работа № 7

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНОЙ СЕРЫ ПО МЕТОДУ ЦИНАО

(ГОСТ 26490-85)

Сущность метода заключается в извлечении подвижной серы из почвы раствором хлористого калия, осаждении сульфатов хлористым барием и последующим турбидиметрическом определении их в виде сульфата бария по оптической плотности взвеси. В качестве стабилизатора взвеси используется растворимый крахмал.

Ход анализа

1. Приготовление почвенной вытяжки. На технических весах взять навеску почвы 20 г., залить 50 мл 1н KCl , перемешать 5 мин и стоять 24 часа или перемешать 1 час, профильтровать раствор через сухой складчатый фильтр, отбросив первую порцию фильтрата.

2. Приготовление осаждающего раствора. 20 г хлористого бария, помещают в термостойкий стакан вместимостью 1000 мл. Приливают 800 мл дистиллированной воды и 60 мл 1М раствора HCl. Нагревают на водяной бане и добавляют 5 г растворимого крахмала, предварительно растворенного в небольшом количестве холодной дистиллированной воды. Смесь нагревают при помешивании до получения прозрачного раствора. Охлаждают и переливают в мерную колбу 1000 мл, доводят объем до метки дистиллированной водой.

3. Приготовление раствора серы массовой концентрации 0,1 мг/мл. 0,443 г сернокислого натрия помещают в мерную колбу 1000 мл, добавляют раствор 1 М KCl до метки.

4. Приготовление растворов сравнения. В мерные колбы вместимостью 250 см³ помещают указанные в таблице объемы раствора, приготовленного по п. 3. Объемы растворов доводят до метки раствором хлористого калия концентрации 1 моль/дм³ и тщательно перемешивают.

Характеристика раствора	Номер раствора сравнения							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Объем раствора, приготовленного по п. 3. см ³	0	2	4	8	12	16	20	24
Концентрация серы:								
в растворе сравнения, мг/дм ³	0	0,8	1,6	3,2	4,8	6,4	8,0	9,6
в пересчете на массовую долю в почве, млн-1	0	2	4	8	12	16	20	24

Растворы хранят в склянках с притертыми пробками не более 1 мес.

Растворы сравнения используют для градуировки фотоэлектроколориметра в день проведения анализа.

5. Приготовление моющего раствора. 5 г трилона Б, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, растворяют в 1000 см³ раствора гидроокиси натрия массовой концентрации 5 г/дм³.

6. В пробирки отбирают по 15 см³ фильтратов и растворов сравнения. К пробам приливают по 15 см³ осаждающего раствора и тщательно перемешивают. Взвеси не ранее чем через 10 мин после прибавления осаждающего раствора фотометрируют в кювете с толщиной

просвечиваемого слоя 5 см относительно раствора сравнения № 1 при длине волны 520 нм или используя светофильтр с максимумом пропускания в области 500 - 540 нм. Перед помещением в кювету фотоэлектроколориметра взвесь необходимо перемешать. Взвесь оптически устойчива в течение 7 ч.

Допускается пропорциональное изменение объемов проб анализируемых вытяжек, растворов сравнения и осаждающего раствора при погрешности дозирования не более 1 %.

Кюветы фотоэлектроколориметра и пробирки после работы помещают в моющий раствор на 1 ч.

7. По результатам фотометрирования растворов сравнения строят градуировочный график. По оси абсцисс откладывают концентрации серы в растворах сравнения в пересчете на массовую долю в почве (млн-1), а по оси ординат - соответствующие им показания фотоэлектроколориметра.

8. Массовую долю серы в анализируемой почве определяют непосредственно по градуировочному графику и вычитают из него результат холостого опыта.

Если результат анализа выходит за пределы градуировочного графика, определение повторяют, предварительно разбавив фильтрат раствором хлористого калия концентрации 1 моль/дм³. Результат, найденный по графику, увеличивают во столько раз, во сколько был разбавлен фильтрат.

Результаты анализа выражают в миллионных долях с округлением до первого десятичного знака.

Допускаемые относительные отклонения от среднего арифметического результатов повторных анализов при доверительной вероятности $P=0,95$ составляют 35% при м.д.серы в почве до 2,5млн⁻¹, 15% - 2,5-5,0 млн⁻¹, 10% - св. 5 млн⁻¹.

Практическая работа № 8

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНЫХ ФОРМ ФОСФОРА ПО КИРСАНОВУ В МОДИФИКАЦИИ ЦИНАО (ГОСТ 26207)

Метод считается стандартным для кислых почв нечернозёмной зоны, основан на извлечении подвижных фосфатов из почвы 0,2 н. раствором HCl при соотношении " почва : раствор " = 1:5.

1. Приготовление почвенной вытяжки. На технических весах взять 10 г воздушно-сухой почвы. Поместить навеску почвы в колбу объемом 100-200 мл. Прилить из бюретки 50 мл 0.2 н. раствора HCl. Взболтать на ротаторе 1 мин., дать отстояться суспензии 10-15 мин. и отфильтровать через воронку со складчатым бумажным фильтром.

2. Приготовление растворов сравнения. В мерные колбы 100мл внести указанные в таблице объемы основного раствора с концентрацией P_2O_5 1г/дм³ (1000мг/ дм³) довести до метки экстрагирующим раствором. Срок хранения 1 мес.

Характеристика раствора	Номер раствора сравнения						
	1	2	3	4	5	6	7
Объем р-ра (мл) с конц. P_2O_5 1г/дм ³	0	1	2	3	4	5	6
Конц. P_2O_5 в р-рах сравнения, мг/дм ³	0	10	20	30	40	50	60

3. Для построения графика и определения взять по 2 мл растворов сравнения и фильтрата в колбу объемом 100 мл и прилить 38 мл реактива Б (р-р молибденово-кислого аммония и свежеприготовленного р-ра аскорбиновой кислоты).

4. Окрашенные растворы через 10 мин. фотометрировать, кювета 0,5-1,0 см, 0 – по раствору сравнения № 1, использовать красный светофильтр (600-700 нм) или при длине волны 710 нм.

5. По результатам фотометрирования растворов сравнения строят градуировочный график. По оси абсцисс откладывают концентрации фосфора в растворах сравнения (можно сразу в пересчете на массовую долю в почве (млн-1)), а по оси ординат - соответствующие им показания фотоэлектроколориметра.

6. Содержание подвижного фосфора в анализируемой почве рассчитывают по формуле:

$$\text{Содержание } P_2O_5, [\text{мг/кг почвы}] = \frac{a \cdot V \cdot K}{H}$$

Где: а - мг/дм³ P_2O_5 по графику; V – объем экстрагирующего раствора, мл; К - коэффициент влажности почвы; Н - навеска почвы, г.

Пример расчета. Для определения использовали 50 см³ экстрагирующего раствора. Показание ФЭК – 0,25. Количество мг P_2O_5

найденное по калибровочному графику 0,02. Коэффициент влажности почвы $K = 1$. Содержание $P_2O_5 = 20 \cdot 50 \cdot 1 : 10 = 100$ мг/кг почвы.

Форма записи

№ образца	Навеска, г	K	Объем экстр. раствора	Показание ФЭК	мг P_2O_5 по графику	P_2O_5 мг/кг
1	10	1,0	50	0,25	20	100

7. Пользуясь градациями содержания доступного фосфора в почве, оцените обеспеченность исследуемых почв фосфором.

8. Какие сельскохозяйственные культуры предпочтительнее выращивать на данной почве?

Содержание доступного фосфора в почве (P_2O_5 мг/кг)			
Обеспеченность растений	Содержание доступного фосфора в почве по методу		
	Кирсанова	Чирикова	Мачигина
Очень низкая	2.5	20	10
Низкая	26-50	21-50	11-15
Средняя	51-100	51-100	16-30
Повышенная	101-150	101-150	31-45
Высокая	151-250	151-200	46-60
Очень высокая	250	200	60

Обеспеченность почв подвижными фосфатами по содержанию P_2O_5

в 0,2 н HCl вытяжке, мг/100г

Степень обеспеченности	Зерновые, зернобобовые	Корнеплоды, картофель	Овощные, технические культуры
Очень низкая	< 3	< 8	< 15
Низкая	8	15	20
Средняя	8 - 15	15 - 20	20 - 30
Высокая	> 15	> 20	> 30

Реактивы

1. 0.2 н. раствор HCl приготовить из фиксанала или 16.4 мл HCl (удельный вес 1.19) налить в мерную колбу I л, в которую зрительно налить 500 мл дистиллированной воды. Довести до метки водой и хорошо взболтать. Нормальность кислоты должна быть в пределах от 0.190 до 0.21.

2. Фенолфталеин, 1%-й спиртовой раствор.
3. 5 %-й раствор NH_4OH (уд. вес. 0.91, 215.4 мл в колбу объёмом 1 л)
4. 1 %-й раствор H_2SO_4 . 5.6 мл H_2SO_4 конц. (уд. вес 1.84) налить в мерную колбу 1 л, в которую предварительно налить 500 мл дистиллированной воды. Довести до метки и взболтать.
5. Сульфатмолибденовая жидкость $((\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4)$.
6. Раствор хлористого олова. 0.25 г. $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ растворить в 10 мл 10 %-го раствора HCl в пробирке, которую ставят в стакан с водой (растворять при кипении воды).

Практическая работа № 9

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВЕ

В зависимости от типа почвы разработаны и применяются различные методы извлечения микроэлементов.

Элемент	Экстрагирующий раствор	Отношение почва : раствор	Время взаимодействия	Область применения	Автор метода
Бор	H_2O	1:5	5 мин при кипячении	все почвы	Бергер и Труог*
Молибден	Оксалатный буферный раствор с pH 3,3	1:10	1 ч при взбалтывании на ротаторе	все почвы	Григг*
Марганец	0,1 н. H_2SO_4	1:10	-»-	почвы Нечерноземной зоны, красноземы	Пейве и Ринькис*
Медь	1 М HCl	1:10	-»-	-»-	-»-
Цинк	1М Ацетатно-аммонийный буферный раствор с pH 4,8	1:10	-»-	карбонатные и некарбонатные почвы	Крупский и * Александра
Кобальт	1 М HNO_3	1:10	-»-	-»-	-»-
* Методы, утвержденные в качестве Государственного стандарта					

Микроэлементы определяют в воздушно-сухой почве, измельченной и просеянной через сито с диаметром отверстий 2 мм. Для обеспечения репрезентативности пробы навеска должна быть не меньше 5 г.

1. Приготовление почвенной вытяжки. Навеску почвы 5г помещают в колбу емкостью 100 см³, приливают 50 см³ соответствующего экстрагирующего р-ра. Суспензию взбалтывают 1 ч (или настаивают в течение суток), фильтруют через сухой складчатый беззольный фильтр (белая лента), первые порции фильтрата отбрасываются. В полученном фильтрате определяют МЭ атомно-абсорбционным методом.

2. Приготовление стандартных растворов.

В качестве основных стандартных (калибровочных) растворов используют государственные стандартные образцы (ГСО) с гарантированной концентрацией элемента или комплекса элементов -1000 мкг/см³.

Цинк. Навеску 1,000 г металлического цинка помещают в стакан вместимостью 100 см³ и добавляют 20 см³ раствора азотной кислоты (1:1). Растворившийся цинк количественно переносят в мерную колбу объемом 1000 см³ и доводят до метки экстрагирующим раствором. Полученный раствор имеет концентрацию 1000 мкг/см³ цинка.

Медь. Навеску 3,798 г нитрата меди ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) помещают в стакан вместимостью 100 см³, растворяют в бидистиллированной воде и количественно переносят в мерную колбу объемом 1000 см³. Добавляют 30 см³ раствора азотной кислоты (1:1) и доводят до метки экстрагирующим раствором. Полученный раствор имеет концентрацию меди - 1000 мкг/см³.

Основные стандартные растворы хранят в герметичной посуде из стекла или полиэтилена высокого давления на рассеянном свете. Гарантированный срок хранения основных растворов - 1 год.

Промежуточные стандартные растворы элементов готовят последовательным разбавлением основных растворов в 10 и 100 раз 1%-ой азотной кислотой. Эти растворы хранят в герметичной посуде не более 1 года.

Стандартные растворы сравнения готовят из промежуточных растворов путем разбавления тем же раствором кислоты, проб. Содержание металлов не должно выходить за пределы следующих диапазонов рабочих концентраций: для цинка - 0,1 - 10; для меди - 0,05 - 5

мкг/см³. В рабочих диапазонах необходимо иметь по 3 - 4 стандартных раствора сравнения. Стандартные растворы сравнения могут быть как смешанными, так и моноэлементными. Растворы с концентрацией металла от 1 до 10 мкг/см³ хранят в герметичной посуде не более 1 месяца, растворы с концентрацией менее 1 мкг/см³ должны быть свежеприготовленными. В качестве нулевого стандарта используют 1%-ый раствор азотной или соляной кислоты, т.е. тот раствор, который применяли для растворения проб и разбавления растворов.

Таблица для приготовления калибровочных растворов

Номер раствора сравнения	Объем раствора, С = 10 мкг/см ³		Концентрация металла в растворе сравнения, мкг/см ³		Содержание металла в почве (млн ⁻¹), почва /р-р 1:10	
	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn
1	0	0	0	0	0	0
2	0,5	1,0	0,1	0,2	1,0	2,0
3	1,0	2,5	0,2	0,5	2,0	5,0
4	2,0	5,0	0,4	1,0	4,0	10,0
5	3,0	7,5	0,6	1,5	6,0	15,0
6	4,0	10,0	0,8	2,0	8,0	20,0
7	5,0		1,0		10,0	

3. Техника измерений. Сначала распыляют в пламя нулевой стандарт и устанавливают показания прибора на нуль. Затем в порядке возрастания концентрации измеряют абсорбцию стандартных растворов сравнения. В конце градуировки отмечают положение нулевой линии при распылении нулевого стандарта.

После окончания градуировки прибора в пламя распыляют исследуемые растворы и измеряют величину абсорбции или концентрации (во всех моделях современных атомно-абсорбционных спектрофотометров предусмотрен режим автопостроения градуировочного графика, что позволяет получать результаты измерений как в величине абсорбции, так и в единицах концентрации). Измерение каждого раствора проводится не менее двух раз. Для проверки стабильности работы прибора через каждые 10-15 измерений исследуемых проб в пламя вводят нулевой стандарт и один из стандартных растворов сравнения. Если обнаружено отклонение от первоначально полученных

значений величины абсорбции (или концентрации), то градуировку прибора проводят заново и повторно измеряют последние 10-15 проб.

4. Обработка результатов. При наличии в приборе автоматизированной системы расчета концентрации по величине абсорбции результаты можно получить в единицах концентрации. При ручной обработке данных строят график зависимости величины абсорбции от концентрации. По градуировочному графику находят концентрацию определяемого металла в исследуемом растворе (и в холостой пробе) и рассчитывают его содержание в пробе по формуле

$$X = \frac{(C - C_x) \cdot V}{m}$$

где C - концентрация элемента в исследуемом растворе, мкг/см³; C_x - концентрация элемента в холостой пробе, мкг/см³; V - объем исследуемого раствора; m - навеска пробы, г; X - массовая доля элемента в пробе, млн⁻¹ (мг/кг).

За окончательный результат принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, округленное до первого десятичного знака.

5. Пользуясь градами содержания микроэлементов в почве, оцените обеспеченность исследуемых почв медью и цинком.

Группировка почв по содержанию подвижных форм микроэлементов

Микроэлементы	Содержание микроэлементов, мг/кг почвы		
	низкое	среднее	высокое
Марганец	< 30	31 - 70	> 70
Медь	< 1,5	1,51 - 3,30	> 3,30
Бор	< 0,33	0,34 - 0,70	> 0,70
Цинк	< 2,0	2,10 - 5,00	> 5,00
Кобальт	< 1,0	1,10 - 2,20	> 2,20

Практическая работа № 10

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВЕ

В почвах определяют валовое содержание и подвижные формы тяжелых металлов.

Для разложения почв применяют две группы методов: сплавление и кислотную обработку.

Определение содержания подвижных форм тяжелых металлов в почве

Подвижные формы соединений **Mn, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Co** в почвах извлекают ацетатно-аммонийным буферным раствором с pH 4.8. Отношение почвы к раствору 1:10, время взаимодействия 1 ч при взбалтывании на ротаторе или настаивание в течение суток. Метод пригоден для некарбонатных и для карбонатных почв.

Ход анализа

Пробу почвы массой 5 г, растертой и пропущенной через сито с отверстиями 1 мм, помещают в колбу емкостью 100 см³, приливают 50 см³ ацетатно-аммонийного буферного раствора с pH 4,8.

Суспензию взбалтывают 1 ч (или настаивают в течение суток). Полученную суспензию фильтруют через сухой складчатый беззольный фильтр (белая лента), первые порции фильтрата отбрасываются. В полученном фильтрате определяют элементы атомно-абсорбционным методом.

Одновременно ставят холостой опыт, проводя его через все стадии анализа. Определение Co, Cu, Ni в некоторых почвах, а также Pb и Cd почти во всех почвах в ацетатно-аммонийном буферном растворе прямым методом невозможно из-за очень низкого содержания этих элементов. В этих случаях применяют предварительное концентрирование.

Калибровка прибора проводится по растворам сравнения, как при определении микроэлементов.

Группировка почв для эколого-токсикологической оценки

по содержанию подвижных форм тяжелых металлов, мг/кг

Эле- мент	Группы почв					ПДК (ОДК) элемента в почве	Класс опас- ности
	1	2	3	4	5		
Pb	<3,0	3,0-6,0	6,1-12,0	12,1-18,0	>18	6,0	1
Zn	<10,0	10,1-23,0	24,1-46,0	47,0-69	>69	23,0	1
Cu	<1,5	1,5-3,0	3,1-15	15,1-30	>30	3,0	2
Ni	<2,0	2,0-4,0	4,1-20	20,1-40	>40	4,0	2
Co	<2,5	2,5-5,0	5,1-25	25,1-50	>50	6,0	2

Практическая работа № 11

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВАЛОВЫХ ФОРМ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВЕ

Методы подготовки проб для определения валового содержания основаны на полном разложении почвы (сжигании органического вещества и разрушении минеральной части до образования легкорастворимых солей) и переведении ее в раствор.

Валовые формы соединений **Mn, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Co** в почвах извлекают 1 М раствором азотной кислоты с кипячением 1 час. Отношение почвы к раствору 1:10. Метод пригоден для некарбонатных и для карбонатных почв.

Приготовление растворов сравнения, калибровка пробора как в методике определения микроэлементов.

Группировка почв для эколого-токсикологической оценки по содержанию валовых форм тяжелых металлов и мышьяка, мг/кг

Эле- мент	Группы почв					ПДК (ОДК) элемента в почве
	1	2	3	4	5	
Песчаные и супесчаные почвы						
As	< 1,0	1,0-2,0	2,1-4,0	4,1-6,0	>6,0	2,0
Pb	<16,0	16,0-32,0	32,1-64,0	64,1-96,0	>96	32,0
Zn	<27,0	27,1-55,0	55,1-	110,1-165	>165	55,0
Cd	<0,25	0,25-0,5	0,6-1,0	1,1-1,5	>1,5	0,5
Cu	<16,0	16,1-33,0	33,1-165	165,1-330	>330	33,0
Ni	<10,0	10,1-20,0	20,1-100	100,1-200	>200	20,0
Суглинистые и глинистые почвы с pH менее 5,5						
As	< 2,5	2,5-5,0	5,1-10,0	10,1-15,0	>15,0	5,0
Pb	<32,0	32-65	66-130	131-195	>195,0	65
Zn	<55,0	55-100	101-220	221-330	>330,0	100
Cd	<0,5	0,5-1,0	1,1-2,0	2,1-3,0	>3,0	1,0

Cu	<33,0	33-66	67-330	331-660	>660,0	66
Ni	<20,0	20-40	41-200	201-400	>400,0	40
	Суглинистые и глинистые почвы с pH более 5,5					
As	< 5	5-10	11-20	21-30	>30	10
Pb	<65	65-130	131-260	261-390	>390	130
Zn	<110	110-220	221-400	401-660	>660	220
Cd	<1,0	1,0-2,0	2,1-4,0	4,1-6,0	>6	2,0
Cu	<66	66-132	133-660	661-1320	>1320	132
Ni	<40	40-80	81-400	401-800	>800	80
	Песчаные и супесчаные почвы					
Cu	<16,0	16,1-33,0	33,1-165	165,1-330	>330	33,0
	Суглинистые и глинистые почвы с pH менее 5,5					
Cu	<33,0	33-66	67-330	331-660	>660,0	66
	Суглинистые и глинистые почвы с pH более 5,5					
Cu	<66	66-132	133-660	661-1320	>1320	132

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ценность науки о почве определяется ее большой значимостью для сельского, лесного и других отраслей народного хозяйства, а также многообразной экологической ролью почвы в биосфере. Почвоведение изучает почвы не только как природные образования, представляющие собой самостоятельные природные естественно-исторические тела, но и как средство сельскохозяйственного производства. Почва, выполняя важнейшую глобальную биосферную функцию обеспечения существования жизни на Земле, служит той средой обитания культурных растений, без которой получение их урожая невозможно.

Почвенный покров Земли – главный компонент биосферы, определяющий ее оптимальную жизнедеятельность. Ему присуща универсальность, проявляющаяся в способности производить биомассу, участвовать в аккумуляции солнечной энергии, выполнять биологические разрушения вредных веществ и т.д. Обладая комплексом экологических функций в биосфере и экосистемах, почва выступает их физическим звеном.

Почва – незаменимое национальное богатство, основное средство и единственный источник обеспечения людей пищей и сырьем. На ней размещаются все отрасли народного хозяйства. Ей присущи высокая пространственно-временная изменчивость и чуткая реакция на сельскохозяйственные воздействия.

Гетерогенность состава почвы в отношении его органических и минеральных компонентов определяет многоаспектность исследований протекающих в ней химических процессов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александрова Э.А., Гайдукова Н.Г. Аналитическая химия. В 2 книгах. Книга 2. Физико-химические методы анализа. – М.: Юрайт, 2015. – 356 с.
2. Артеменко А.И., Тикунова И.В., Малеванный В.А. Справочное руководство по химии. – М.: 2002. – 368 с.
3. Артеменко А.И. Органическая химия. – М.: Высшая школа, 2002. – 560 с.
4. Артеменко А.И. Органическая химия. – М.: Высшая школа, 2003. – 536 с.
5. Артеменко А.И. Органическая химия. – М.: Высшая школа, 2003. – 608 с.
6. Вальков В.Ф., Казеев К.Ш., Колесников С.И. Почвоведение: учебник для вузов. – Ростов н/Д.; М.: Изд-во «МарТ», 2006. – 496 с.
7. Герасько Т.В. Новейшие технологии природного земледелия. Практическое руководство для фермеров и дачников. – М.: Диля, 2014. – 208 с.
8. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии. – М.: Интеграл-Пресс, 2006. – 0 с.
9. Горбунов Н.И. Минералогия и физическая химия почв. – М.: Наука, 1978. – 293 с.
10. Другов Ю.С., Зенкевич И.Г., А.А. Родин. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды, почвы и биосред. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2009. – 752 с.
11. Другов Ю.С., Родин А.А. Анализ загрязненной почвы и опасных отходов. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2011. – 472 с.
12. Дюшофур Ф. Основы почвоведения. – М.: Прогресс, 1970. – 591 с.
13. Жирмунская Н.М. Огород без химии. – М.: Диля, 2004. – 320 с.
14. Исидоров В.А. Экологическая химия. Учебник для вузов. – М.: Химиздат, 2001. – 304 с.
15. Калюжный С.И. Как защитить свой сад и огород без химии. – Ростов-на-Дону: Феникс, 2013. – 128 с.
16. Калюжный С.И. Как защитить свой сад и огород без химии. – Ростов-на-Дону: Феникс, 2015. – 128 с.

17. Ковда В.А. Основы учения о почвах. – М.: Наука, 1973. – Т.1. – 447 с. – Т.2. – 468 с.
18. Ковда В.А. Основы учения о почвах. (В 2-х кн.). – М.: Наука, 1973.
19. Ковриго В.П., Кауричев И.С., Бурлакова Л.М. Почвоведение с основами геологии. – М.: Колос, 2000. – 416 с.
20. Ковриго В.П., Кауричев И.С., Бурлакова Л.М. Почвоведение с основами геологии. 2-ое изд-ние переработанное и дополненное. – М.: КолосС, 2008. – 439 с.
21. Комиссарова Л.Н. Неорганическая и аналитическая химия скандия. – М.: Едиториал УРСС, 2006. – 512 с.
22. Коровин Н.В., Мингулина Э.И., Рыжова Н.Г. Лабораторные работы по химии. – М.: Высшая школа, 2007. – 256 с.
23. Мамонтов В.Г., Гладков А.А. Практикум по химии почв. Учебное пособие. – М.: Форум, 2015. – 272 с.
24. Мамонтов В.Г., Панов Н.П., Кауричев И.С., Игнатьев Н.Н. Общее почвоведение. – М.: КолосС, 2006. – 456 с.
25. Никольский А.Б., Суворов А.В. Химия. Учебник для вузов. – М.: Химиздат, 2001. – 512 с.
26. Органическая химия. Задачи по общему курсу с решениями. В 2 частях. Часть 2. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2012. – 720 с.
27. Органическая химия. Задачи по общему курсу с решениями. В 2-х частях. Часть 1. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2012. – 256 с.
28. Основы почвоведения / Под ред. С.П. Кулижского, А.Н. Рудого. – Томск: Изд-во Томского госуд. педагогич. ун-та, 2005. – 408 с.
29. Основы почвоведения и географии почв / Под ред. С.П. Кулижского, А.Н. Рудого. – Томск: Изд-во Томского госуд. педагогич. ун-та, 2004. – 384 с.
30. Пономарева В.В., Плотникова Т.А. Гумус и почвообразование. – Л.: Наука, 1980. – 222 с.
31. Почвоведение / Кауричев И.С., Александрова Л.Н., Панов Н.П. и др. – М.: Колос, 1982. – 496 с.
32. Почвоведение / Под ред. Ковды В.А., Розанова Б.Г.: В 2-х ч. – М.: Высш. Школа, 1988.
33. Почвоведение с основами геологии (учебное пособие для студентов агрономических специальностей сельскохозяйственных вузов)

/ А.И. Горбылева, Д.М. Андреева, В.Б. Воробьев, Е.И. Петровский. Под ред. А.И. Горбылевой. – Минск: Новое знание, 2002. – 480 с.

34. Пустовалова Л.М., Никанорова И.Е. Химия. – М.: КноРус, 2012. – 448 с.

35. Розанов Б.Г. Морфология почв. – М.: Академический Проект, 2004. – 432 с.

36. Сборник задач по органической химии. – М.: Издательство МГУ, 2000. – 160 с.

37. Семенов И.Н., Перфилова И.Л. Химия. Учебник для вузов. – М.: Химиздат, 2000. – 656 с.

38. Стадницкий Г.В. Экология. – М.: Химиздат, 2007. – 296 с.

39. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 2009. – 528 с.

40. Ступин Д.Ю. Загрязнение почв и новейшие технологии их восстановления. – СПб.: Лань, 2009. – 432 с.

41. Суворов А.В., Никольский А.Б. Вопросы и задачи по общей химии. Учебник для вузов. – М.: Химиздат, 2002. – 304 с.

42. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 2004. – 528 с.

43. Хабаров А.В., Яскин А.А., Хабаров В.А. Почвоведение. – М.: КолосС, 2007. – 311 с.

44. Хаускрофт К., Констебл Э. Современный курс общей химии. Задачник. – М.: Мир, 2009. – 256 с.

45. Химия окружающей среды. Учебник. – М.: Юрайт, 2016. – 216 с.

46. Экология и охрана окружающей среды. Практикум. – СПб.: Лань, 2017. – 440 с.

47. Юровская М.А., Куркин А.В. Основы органической химии. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2012. – 240 с.

ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Адсорбция – процесс концентрирования вещества (адсорбата) из объема газа или жидкости на поверхности твердого тела или жидкости.

Адсорбционные комплексы – продукты взаимодействия гумусовых веществ с кристаллическими и аморфными минералами почв или органоминеральные продукты поглощения гумусовых веществ минералами.

Аммонификация – распад азотистых органических веществ почвы до аммиака.

Аэрация – величина фактического содержания воздуха в почве, выраженная в объемных процентах.

Буферность – свойство почвы, связанное со способностью поддерживать активность ионов в почвенном растворе на сравнительно постоянном уровне.

Влагоемкость – способность почвы вмещать и удерживать определенное количество воды, поступившей извне.

Водный режим – совокупность всех явлений, которые включают поступление влаги в почву, ее передвижение по различным направлениям, удержание в почвенных горизонтах и расходование из почвы.

Водоудерживающая способность (сорбция воды) – способность почвы поглощать влагу в зависимости от степени ее дисперсности.

Водопроницаемость – способность почвы обеспечивать передвижение воды из вышележащих горизонтов в нижележащие под действием силы тяжести.

Воздухоемкость – максимально возможное количество воздуха, которое может содержаться в воздушно-сухой почве.

Воздухопроницаемость – способность почвы пропускать в единицу времени через единицу объема определенное количество воздуха.

Восстановление – потеря веществом кислорода, присоединение к веществу водорода или электронов.

Выветривание - это механическое разрушение горных пород и их химическое изменение под действием экзогенных процессов.

Гигроскопичность – свойство почвы сорбировать парообразную влагу.

Гидратация – явление притягивания диполей воды ионами и почвенными коллоидными частицами.

Гуминовые кислоты – нерастворимая в минеральных и органических кислотах группа гумусовых соединений, которые имеют более высокие молекулярные массы, повышенное содержание углерода, менее выраженный кислотный характер.

Гумус – основная часть органического вещества почвы, полностью утратившая черты анатомического строения организмов.

Денитрификация – восстановление нитратного азота до газообразного азота.

Емкость катионного обмена – общее количество катионов одного рода, удерживаемых почвой в обменном состоянии и способных к обмену на катионы взаимодействующего с почвой раствора.

Капиллярность – способность почвы медленно втягивать в себя влагу по капиллярным промежуткам под действием сил сцепления воды с почвенными частицами.

Катионообменная способность – свойство почвы обменивать некоторую часть катионов, содержащихся в твердой фазе, на эквивалентное количество катионов, находящихся в соприкасающемся с ней растворе.

Кислотность почвы – способность почвы подкислять почвенный раствор или растворы солей вследствие наличия в составе почвы кислот, обменных ионов водорода и катионов, образующих при их вытеснении гидролитически кислые соли.

Минерал – однородное в химическом отношении тело, обладающее постоянством химического состава и определенными физическими свойствами.

Набухание – способность почвы изменять в объеме под влиянием различных факторов, главным образом, увлажнения и заморзания.

Окисление – реакция, при которой происходит присоединение кислорода к веществу или потеря веществом водорода или электронов.

Окислительно-восстановительные процессы – процессы, в которые в качестве возможной стадии входит переход электронов от одной частицы вещества к другой.

Органическое вещество – это вся совокупность органических соединений, присутствующих в почвах.

Пластичность – способность почвы во влажном состоянии изменять и сохранять приданную ей внешним воздействием форму.

Плотность сложения почвы – масса абсолютно сухой почвы ненарушенного сложения в единице объема.

Поглотительная способность – явление поглощения и удержания почвой веществ, растворенных в почвенном растворе, а также в виде коллоидных частиц, газов и паров.

Пористость – суммарный объем всех пор и промежутков между частицами твердой фазы почвы определенного объема.

Почвенный поглощающий комплекс (ППК) – совокупность минеральных, органических и органоминеральных компонентов твердой фазы почвы, обладающих ионообменной способностью.

Почвенный коллоид – вещество в состоянии высшей степени раздробленности (дисперсности) и представляющее собой агрегат из совокупности многих молекул.

Почвенный раствор – жидкая фаза почвы, включающая растворенные соли, органо-минеральные и органические соединения, газы и коллоидные золи.

Связность – способность почвы сопротивляться внешнему усилию, стремящемуся разъединить частицы почвы.

Твердость – сопротивление, которое оказывает почва при проникновении в нее какого-либо тела.

Удельная поверхность почвы – суммарная поверхность всех частиц почвы.

Удельное сопротивление – усилие, затрачиваемое на подрезание пласта, его оборот и трение о рабочую поверхность.

Фульвокислоты – наиболее растворимая группа гумусовых соединений, которые обладают высокой подвижностью, низкими молекулярными массами и более низким содержанием углерода по сравнению с другими группами гумусовых веществ.

Учебное электронное издание

ХИМИЯ ПОЧВ

Учебно-практическое пособие

Автор-составитель
ШЕНТЕРОВА Екатерина Михайловна

Издается в авторской редакции

Системные требования: Intel от 1,3 ГГц; Windows XP/7/8/10; Adobe Reader; дисковод CD-ROM.

Тираж 8 экз.

Владимирский государственный университет
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых
Изд-во ВлГУ
rio.vlgu@yandex.ru

Институт биологии и экологии
кафедра почвоведения, агрохимии и лесного дела
k.vlgu@yandex.ru